

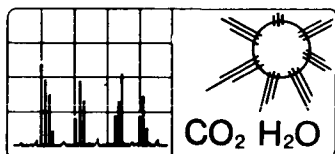
С.С. Гитис  
А.И. Глаз А.В. Иванов

# ПРАКТИКУМ

---

# ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

## ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ



Допущено Государственным комитетом по народному образованию в качестве учебного пособия для студентов нехимических специальностей высших учебных заведений



Москва  
«Высшая школа» 1991.

ББК 24.2  
Г51  
УДК 547

Рецензенты: кафедра органической химии Московского технологического института пищевой промышленности (зав. кафедрой проф. А. П. Нечаев) и проф. И. И. Грандберг (кафедра органической химии Московской сельскохозяйственной академии им. К. А. Тимирязева)

Г51 Гитис С. С., Глаз А. И., Иванов А. В.  
Практикум по органической химии: Учеб. пособие для нехим. спец. вузов. — М.: Высш. шк., 1991. — 303 с.: ил.  
ISBN 5-06-000668-9

Практикум содержит подробные описания синтезов. В основу построения практикума положен принцип классификации синтезов по методам органической химии. Каждому разделу предпослано теоретическое введение. В конце каждой главы приведены контрольные вопросы и задачи.

Г 1705000000(4309000000)—334 98—91  
001(01)—91

ББК 24.2  
547

ISBN 5-06-000668-9

© С. С. Гитис, А. И. Глаз, А. В. Иванов, 1991

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	8
<b>1. Общие правила синтеза . . . . .</b>	<b>10</b>
1.1. Оборудование лаборатории . . . . .	10
1.2. Лабораторный журнал . . . . .	11
1.3. Общие правила работы в лаборатории органического синтеза . . . . .	12
1.4. Первая помощь при травмах и отравлениях . . . . .	15
Вопросы и упражнения . . . . .	15
<b>2. Методы очистки веществ . . . . .</b>	<b>16</b>
2.1. Очистка твердых веществ . . . . .	16
2.1.1. Перекристаллизация . . . . .	17
2.1.2. Возгонка (сублимация) . . . . .	22
2.1.3. Экстракция веществ . . . . .	23
2.1.4. Зонная плавка . . . . .	27
Вопросы и упражнения . . . . .	28
2.2. Очистка жидких и газообразных веществ . . . . .	29
2.2.1. Перегонка . . . . .	29
2.2.2. Хроматографические методы очистки веществ . . . . .	37
2.2.3. Химические методы очистки . . . . .	43
2.2.4. Очистка и разделение газов . . . . .	50
Вопросы и упражнения . . . . .	51
2.3. Оценка чистоты вещества . . . . .	51
2.3.1. Подготовка посуды . . . . .	52
2.3.2. Калибрование термометров . . . . .	54
2.3.3. Определение температур плавления и кипения вещества . . . . .	55
2.3.4. Определение плотности . . . . .	58
2.3.5. Определение показателя преломления . . . . .	62
Вопросы и упражнения . . . . .	62
<b>3. Методы идентификации веществ . . . . .</b>	<b>63</b>
3.1. Качественный анализ . . . . .	63
3.1.1. Предварительные испытания . . . . .	63
3.1.2. Элементный анализ . . . . .	64
3.1.3. Исследование растворимости . . . . .	66
3.1.4. Функциональный анализ . . . . .	66
Вопросы и упражнения . . . . .	81
3.2. Физико-химические методы установления структуры вещества . . . . .	82
3.2.1. Электронная спектроскопия . . . . .	82
3.2.2. Инфракрасная спектроскопия . . . . .	85
3.2.3. Спектроскопия ЯМР . . . . .	86
3.2.4. Хроматографические методы идентификации веществ . . . . .	92
Вопросы и упражнения . . . . .	92
3.3. Идентификация неизвестного вещества . . . . .	93
3.3.1. Предварительное исследование . . . . .	93
3.3.2. Открытие функциональных групп . . . . .	95
3.3.3. Анализ ИК- и УФ-спектров исследуемого вещества . . . . .	97
3.3.4. Идентификация конкретных соединений . . . . .	101

4. Методы синтеза органических соединений . . . . .	104
4.1. Нитрование . . . . .	104
4.1.1. Нитробензол . . . . .	108
4.1.2. <i>m</i> -Динитробензол . . . . .	109
4.1.3. <i>o</i> - и <i>p</i> -Нитрофенолы . . . . .	110
4.1.4. 2,4-Динитрохлорбензол . . . . .	112
4.1.5. <i>p</i> -Нитроацетанилид и <i>p</i> -нитроанилин . . . . .	113
4.1.6. <i>o</i> - и <i>p</i> -Нитротолуолы . . . . .	114
4.1.7. $\alpha$ -Нитронафталин . . . . .	115
4.1.8. <i>m</i> -Нитробензойная кислота . . . . .	115
Вопросы и упражнения . . . . .	116
4.2. Нитрозирование . . . . .	116
4.2.1. <i>p</i> -Нитрозодиметиланилин . . . . .	119
4.2.2. <i>p</i> -Нитрозофенол . . . . .	120
4.2.3. <i>N</i> -Нитрозометиланилин . . . . .	121
4.2.4. <i>N</i> -Нитрозодифениламин . . . . .	121
4.2.5. 1-Нитрознафтол-2 . . . . .	121
Вопросы и упражнения . . . . .	122
4.3. Сульфирование . . . . .	122
4.3.1. Сульфаниловая кислота . . . . .	122
4.3.2. <i>p</i> -Толуолсульфоокислота . . . . .	127
4.3.3. $\alpha$ -Нафталинсульфоокислота (натриевая соль) . . . . .	128
4.3.4. $\beta$ -Нафталинсульфоокислота (натриевая соль) . . . . .	129
4.3.5. Бензолсульфоокислота (натриевая соль) . . . . .	130
4.3.6. 2-Нафтол-3,6-дисульфокислота (мононатриевая соль) . . . . .	131
4.3.7. 4-Фенолсульфоокислота . . . . .	132
4.3.8. 2-Нафтол-6-сульфоокислота . . . . .	132
Вопросы и упражнения . . . . .	133
4.4. Галогенирование . . . . .	133
4.4.1. Бромбензол . . . . .	137
4.4.2. <i>p</i> -Бромацетанилид . . . . .	138
4.4.3. <i>p</i> -Броманизол . . . . .	139
4.4.4. 2, 4, 6-Триброманилин . . . . .	140
4.4.5. Бромистый этил . . . . .	141
4.4.6. Иодистый этил . . . . .	142
4.4.7. Бромистый бутил . . . . .	143
4.4.8. Бромистый изопропил . . . . .	144
4.4.9. <i>p</i> -Бромтолуол . . . . .	145
4.4.10. <i>m</i> -Бромнитробензол . . . . .	145
4.4.11. 2, 4, 6-Трибромфенол . . . . .	146
4.4.12. Иодоформ . . . . .	147
4.4.13. Эозин . . . . .	148
Вопросы и упражнения . . . . .	149
4.5. Алкилирование . . . . .	149
4.5.1. Анизол . . . . .	152
4.5.2. 1,4-Диоксан . . . . .	153
4.5.3. Дифениловый эфир . . . . .	153
4.5.4. Диэтиланилин . . . . .	154
4.5.5. Этилпропиловый эфир . . . . .	155
4.5.6. Дибутиловый эфир . . . . .	156
4.5.7. Изопропилбензол . . . . .	157
4.5.8. Дифенилметан . . . . .	158
4.5.9. Этиловый эфир $\beta$ -нафтола . . . . .	159
4.5.10. Фенетол . . . . .	160
4.5.11. Феноксигуксусная кислота . . . . .	161
Вопросы и упражнения . . . . .	162
4.6. Ацилирование . . . . .	163

4.6.1. Уксусноэтиловый эфир . . . . .	165
4.6.2. Уксуснобутиловый эфир . . . . .	167
4.6.3. Уксусноизоамиловый эфир . . . . .	168
4.6.4. Бензойноэтиловый эфир . . . . .	168
4.6.5. Ацетанилид . . . . .	168
4.6.6. Ацетилсалициловая кислота . . . . .	169
4.6.7. β-Пентаацетилглюкоза . . . . .	170
4.6.8. Фенилбензоат . . . . .	171
4.6.9. Бензанилид . . . . .	172
4.6.10. Глицеринтрибензоат . . . . .	172
4.6.11. Глицеринтриацетат . . . . .	173
4.6.12. Ацетилглицин . . . . .	174
Вопросы и упражнения . . . . .	175
4.7. Диазотирование и реакции diaзосоединений . . . . .	176
4.7.1. Фенол . . . . .	176
4.7.2. Йодбензол . . . . .	180
4.7.3. Хлорбензол . . . . .	181
4.7.4. <i>o</i> -Хлорбензойная кислота . . . . .	182
4.7.5. <i>o</i> -Бромтолуол . . . . .	183
4.7.6. <i>p</i> -Крезол . . . . .	184
4.7.7. <i>p</i> -Динитробензол . . . . .	185
4.7.8. Бензол . . . . .	185
4.7.9. <i>m</i> -Нитрофенол . . . . .	186
4.7.10. <i>m</i> -Хлорнитробензол . . . . .	187
Вопросы и упражнения . . . . .	188
4.8. Азосочетание . . . . .	188
4.8.1. β-Нафтоловый оранжевый . . . . .	189
4.8.2. Метиловый оранжевый . . . . .	190
4.8.3. <i>p</i> -Нитроанилиновый красный . . . . .	192
4.8.4. Метиловый красный . . . . .	193
4.8.5. Ализариновый желтый . . . . .	193
4.8.6. Красный стрептоцид . . . . .	194
4.8.7. Хризоидин . . . . .	195
4.8.8. Красный прочный . . . . .	196
4.8.9. Фенилазосалициловая кислота . . . . .	197
4.8.10. Диазоаминобензол . . . . .	197
Вопросы и упражнения . . . . .	198
4.9. Восстановление . . . . .	199
4.9.1. <i>m</i> -Нитроанилин . . . . .	199
4.9.2. Фенилгидроксиламин . . . . .	203
4.9.3. Анилин . . . . .	204
4.9.4. Гидробензонн . . . . .	205
4.9.5. Бензиловый спирт . . . . .	206
4.9.6. Бензиловый спирт и бензойная кислота . . . . .	207
4.9.7. <i>m</i> -Фенилендиамин . . . . .	208
4.9.8. Гидразобензол . . . . .	209
4.9.9. <i>N</i> -Ацетил- <i>p</i> -фенилендиамин . . . . .	209
4.9.10. 4-Хлоранилин . . . . .	210
Вопросы и упражнения . . . . .	211
4.10. Окисление . . . . .	212
4.10.1. Ацетон . . . . .	212
4.10.2. Циклогексанон . . . . .	216
4.10.3. Монокальневая соль сахарной кислоты . . . . .	217
4.10.4. Пироглизиновая кислота . . . . .	218
4.10.5. <i>p</i> -Бензохинон . . . . .	219
4.10.6. Антрахинон . . . . .	220
4.10.7. Бензойная кислота . . . . .	221

4.10.8. <i>l</i> -Нитробензойная кислота . . . . .	222
4.10.9. Адипиновая кислота . . . . .	223
4.10.10. Щавелевая кислота . . . . .	224
Вопросы и упражнения . . . . .	224
4.11. Аминирование . . . . .	225
4.11.1. Антраниловая кислота . . . . .	229
4.11.2. Ацетамид . . . . .	230
4.11.3. Гиппуровая кислота . . . . .	231
4.11.4. Бензамид . . . . .	231
4.11.5. 2,4-Динитроанилин . . . . .	232
4.11.6. 1,3-Диамино-2,4-динитробензол . . . . .	233
4.11.7. 1,8-Динитро-4-нафтиламин . . . . .	234
4.11.8. 1,5-Динитро-4-нафтиламин . . . . .	234
4.11.9. Аминоуксусная кислота . . . . .	235
Вопросы и упражнения . . . . .	236
4.12. Гидроксилирование . . . . .	236
4.12.1. Бензиловый спирт . . . . .	240
4.12.2. 1-( $\beta$ -Гидроксиэтоксиг)-2,4-динитробензол . . . . .	241
4.12.3. 2,4-Динитрофенол . . . . .	242
4.12.4. Фенол . . . . .	243
4.12.5. 1-Нафтол . . . . .	243
4.12.6. 2-Нафтол . . . . .	244
Вопросы и упражнения . . . . .	245
4.13. Конденсация . . . . .	245
4.13.1. Бензальанилин . . . . .	249
4.13.2. Бензальацетон . . . . .	250
4.13.3. Дибензальацетон . . . . .	251
4.13.4. Бензальацетофенон . . . . .	252
4.13.5. Малахитовый зеленый . . . . .	253
4.13.6. Коричная кислота . . . . .	254
4.13.7. Фенолфталеин . . . . .	255
4.13.8. Флуоресцеин . . . . .	256
4.13.9. Анилиновый голубой . . . . .	258
Вопросы и упражнения . . . . .	259
4.14. Полимеризация и поликонденсация . . . . .	259
4.14.1. Полиметилметакрилат . . . . .	265
4.14.2. Полиэтиленадипат . . . . .	265
4.14.3. Глифталевая смола . . . . .	266
4.14.4. Фенолоформальдегидная смола . . . . .	266
4.14.5. Полиметафениленизофталамид . . . . .	267
4.14.6. Полигексаметиленизофталамид . . . . .	267
4.14.7. Полистирол . . . . .	268
4.14.8. Мочевиноформальдегидная смола . . . . .	269
Вопросы и упражнения . . . . .	269
5. Работа с литературой . . . . .	269
5.1. Основная справочная и реферативная литература по органической химии . . . . .	269
5.1.1. Справочник Бейльштейна . . . . .	270
5.1.2. Реферативный журнал «Химия» . . . . .	274
5.1.3. Chemisches Zentralblatt . . . . .	276
5.1.4. Chemical Abstracts . . . . .	277
5.2. Литературная подготовка к синтезу . . . . .	279
Приложение . . . . .	282
I. Классификация органических соединений по их растворимости . . . . .	282
II. Характеристические полосы поглощения отдельных классов органических соединений в инфракрасной области спектра . . . . .	285

III. Химические сдвиги некоторых протонов . . . . .	293
IV. Поглощение изолированных хромофоров в ультрафиолетовой области спектра . . . . .	295
V. Постоянные точки для калибрования термометров и дериватографа	296
VI. Твердые осушители для различных классов органических соединений	296
VII. Производные для идентификации спиртов . . . . .	297
VIII. Производные для идентификации фенолов . . . . .	298
IX. Производные для идентификации альдегидов . . . . .	299
X. Производные для идентификации кетонов . . . . .	299
XI. Производные для идентификации кислот . . . . .	300
XII. Производные для идентификации первичных и вторичных аминов .	301
XIII. Производные для идентификации третичных аминов . . . . .	301
XIV. Плотность растворов сильных кислот и оснований (при 20°C) . . .	302
Рекомендуемая литература . . . . .	303

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Задача подготовки специалистов различного профиля, где необходимо знание органической химии, требует приобретения ими разносторонних навыков и умений в проведении химического эксперимента. Именно поэтому особое внимание в учебных планах таких специальностей уделяется лабораторным работам по органическому синтезу — самому важному практикуму из цикла химических дисциплин.

Синтез органических веществ проводится после изучения систематического курса органической химии и прохождения малого практикума. Таким образом, студент должен овладеть специфическими приемами получения различных классов органических соединений, способами выделения их из реакционной системы, методами очистки и идентификации с использованием для этой цели как классических, так и современных физико-химических методов исследования.

Наряду с традиционным содержанием аналогичных практикумов в предлагаемом пособии приводятся сведения о приборах и установках, используемых при выполнении работ, о способах выделения и очистки твердых, жидких и газообразных веществ.

В основу построения настоящего практикума положены методы синтеза основных классов соединений. Классификация синтезов по механизмам реакций нецелесообразна уже потому, что в зависимости от условий механизм реакции может меняться и четкость разделения работ по методам расплывается. Каждому методу предпослано краткое описание механизма реакций, условий и специфики их проведения и выделения целевого продукта, техники безопасности при проведении данного цикла работ. Это позволит студенту более осмысленно проводить эксперимент.

В пособии представлен качественный анализ элементов и определение структурных фрагментов основных классов органических соединений, что дает возможность экспериментатору убедиться в получении вещества заданной структуры. Особенно информативными в этом отношении являются физико-химические (инструментальные) методы анализа, такие, как ИК, УФ, ЯМР спектроскопия, масс-спектрометрия, а также различные виды хроматографии, большинство из которых отражены в настоящем практикуме.

В связи с тем, что далеко не во всех вузах имеется соответствующая приборная техника, для приобретения студентами навыков расшифровки спектров можно использовать спектры, приведенные



в пособии, которые следует сопоставить с табличными данными Приложения.

Вместо рисунков для многих веществ приводится описание УФ и ЯМР спектров. Для лучшего понимания спектры поглощения даны в различных возможных координатах. В тех случаях, когда нет ни рисунков, ни описания, рекомендуется, пользуясь таблицами, представить себе положение максимумов поглощения в ИК спектрах и химических сдвигов в спектрах ЯМР исходя из структуры вещества.

В конце каждой главы для закрепления материала приведены вопросы и упражнения с элементами учебно-исследовательской работы.

Во всех методах представлено достаточное количество синтезов, что позволяет выбрать из них те или иные в зависимости от условий и возможностей лаборатории.

В соответствии с содержанием курса органической химии и объемом часов, отведенных на синтез, пособие может быть использовано преподавателями и студентами педагогических, технических и медицинских вузов.

Авторы приносят глубокую благодарность зав. кафедрой органической химии Московского технологического института пищевой промышленности проф. А. П. Нечаеву и зав. кафедрой органической химии Московской сельскохозяйственной академии им. К. А. Тимирязева проф. И. И. Грандбергу за ценные советы и замечания, сделанные при рецензировании рукописи.

*Авторы*

## 1. ОБЩИЕ ПРАВИЛА СИНТЕЗА

Предметом органического синтеза является получение органических соединений заданной структуры. Задача исследователя — выбор пути наиболее экономичного и простого по выполнению, но в то же время наиболее рационального с точки зрения выхода и чистоты целевого продукта.

Синтез может быть одностадийным, если все процессы, приводящие к получению необходимого соединения из выбранных исходных, протекают без выделения промежуточных продуктов, и многостадийным, если последние приходится выделять, а иногда и идентифицировать. На каждой стадии может протекать одна или несколько последовательных и параллельных реакций. Для успешного проведения синтеза необходимо подбирать условия, которые способствуют ускорению последовательных реакций, идущих в заданном направлении, и ингибируют побочные процессы.

### 1.1. ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИИ

Практикум по органическому синтезу осуществляется в специализированной лаборатории, рассчитанной на одновременную работу 12—13 человек, причем не менее четырех рабочих мест должно быть оборудовано в вытяжных шкафах. Каждое место укомплектовывается набором посуды, необходимой для проведения синтеза и очистки веществ. Реактивы, дополнительное оборудование и приборы студенты получают по своим заявкам для каждого отдельного синтеза и в конце занятия сдают лаборанту. Лаборатория должна иметь приточно-вытяжную или, по крайней мере, вытяжную вентиляцию, противопожарное оборудование (пенный и углекислотный огнетушители, ящик с песком, одеяло, пропитанное огнезащитным составом), средства индивидуальной защиты (очки, резиновые перчатки, противогазы или респираторы), аптечку для оказания первой помощи при различных травмах.

Лаборатория должна быть снабжена горячей и холодной водой, электроэнергией и, по возможности, природным газом. В специально отведенном месте под тягой размещают отдельные емкости для слива остатков кислот, щелочей и органических жидкостей, снабженные соответствующими этикетками.

Посуду выдают студентам на семестр с требованием бережного к ней отношения. Для идентификации продуктов синтеза желатель-

но иметь на кафедре лабораторию спектральных методов исследования.

Рабочим местом для выполнения синтезов является лабораторный химический стол. Каждому студенту выделяется площадь размером не менее 1,5×0,7 м. Чрезвычайно важным условием успеха в работе является чистота рабочего места. Посторонние вещества, попавшие в реакционную смесь, могут изменить даже направление процесса. Поэтому необходимо быть требовательным к себе и окружающим, следя за тем, чтобы в лаборатории постоянно соблюдался порядок.

## 1.2. ЛАБОРАТОРНЫЙ ЖУРНАЛ

Условия синтеза и полученные результаты записывают в рабочем журнале. Предлагается следующий порядок записи работ.

РАБОТА № \_\_\_\_\_ Начата \_\_\_\_\_ 19 \_\_\_\_ г.

Синтез (получение) \_\_\_\_\_

Литературный источник (указать фамилии авторов, название руководства, издательство, год издания, страницу)

### I. Исходные вещества

Название и структурная формула вещества	Молекулярная масса	Константы по литературным данным	Концентрация	Количество вещества						Избыток	Примечания	
				расчетное			в методике					
				моль	мл	г	моль	мл	г			

### II. Химизм процесса

- 1.
- 2.

### Побочные реакции:

- 1.
- 2.

### III. Схема прибора и список необходимой посуды

### IV. План работы

### V. Выполнение работы

### VI. Отчет

Название, формула (структурная и эмпирическая), молекулярная масса, внешний вид вещества	Константы		Выход				Примечания
	установленные в работе	по литературным данным	г	мл	% от теоретического	% от приведенного в методике	

Работа окончена \_\_\_\_\_

Затрачено \_\_\_\_\_ рабочих дней, \_\_\_\_\_ часов.

Препарат сдан \_\_\_\_\_

Подпись преподавателя \_\_\_\_\_

В плане работы подробно записывают все без исключения последовательные операции и дают к ним объяснения. На каждой стадии синтеза указывают все применяемые вещества, температуру, продолжительность процесса и т. д. В конце плана работы приводят расчет теоретического выхода продукта.

В пункте «Выполнение работы» описывают очистку исходных веществ (если проводилась). Дают краткий отчет о проведении синтеза с указанием характерных особенностей течения реакции, отступления от намеченного плана (с объяснением причин).

При описании следует обратить внимание на внешние изменения в ходе реакции (изменение цвета, разогревание, выпадение или растворение осадка и т. д.), на последствия (положительные или отрицательные), вызванные отступлением от методики. Если синтез прерывают и откладывают до другого дня, следует точно указать, на какой стадии он прерван. Детально описывают очистку сырого продукта, продолжительность отдельных операций (сколько времени заняла стгонка вещества, очистка его, высушивание и т. д.).

Отмечают отступления от расчетных количеств реагирующих веществ, растворителей и т. д. Указывают также количество реагентов, израсходованных на очистку продукта.

Приводят выход сырого продукта (в граммах или миллилитрах) и выход очищенного продукта.

Описывают свойства продукта (внешний вид, константы, растворимость, физиологическое действие, токсичность).

### 1.3. ОБЩИЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

1. В лаборатории при выполнении синтезов должно находиться не менее двух человек.

2. Выполняющие работы должны знать правила техники безопасности и пожарной безопасности.

3. Категорически запрещается в лаборатории принимать пищу, курить и пить воду из химической посуды.

4. Каждый работающий должен знать месторасположение средств пожаротушения и уметь ими пользоваться.

5. Прежде чем приступить к работе, необходимо изучить свойства используемых и образующихся веществ, а также правила техники безопасности при работе с ними.

6. Запрещается проводить опыты в грязной посуде. Посуду следует мыть сразу после выполнения работы.

7. Нельзя оставлять работающие лабораторные установки, а также включенные приборы без присмотра.

8. При выполнении работы обязательно следовать указаниям по использованию всех необходимых индивидуальных средств защиты.

9. Запрещается пробовать на вкус какие бы то ни было вещества.

10. Нельзя наклоняться над сосудом с нагреваемой жидкостью, направлять отверстие таких сосудов на себя и на других работающих.

11. Категорически запрещается использовать вещества из посуды, не имеющей этикетки.

12. Определять запах вещества следует, осторожно направляя пары к себе легким движением руки и не вдыхая их полной грудью.

13. После окончания работы необходимо привести в порядок рабочее место, выключить газ, воду и электроэнергию.

14. Нельзя оставлять зажженные газовые горелки и включенные электроплитки.

15. Запрещается выливать в раковины остатки кислот, щелочей, легковоспламеняющихся и горючих жидкостей, бросать в раковины бумагу, спички, песок и другие твердые вещества.

16. Категорически запрещается нагревать жидкость в закупоренных сосудах и аппаратах, кроме предназначенных для этого автоклавов.

17. Каждый работающий в лаборатории должен знать, где находится аптечка с медикаментами, и уметь оказать первую помощь при различных травмах.

Предупреждение и предотвращение несчастных случаев связано прежде всего с неукоснительным соблюдением всех правил техники безопасности.

При использовании легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ) необходимо следить, чтобы в радиусе 2 м не было открытого пламени. Перегонку таких веществ следует вести на водяной или воздушной бане с использованием электроплиток закрытого типа. Особую опасность представляет диэтиловый эфир. Его перегоняют на предварительно нагретой в другом месте водяной бане. Хранят ЛВЖ в толстостенных склянках в железных ящиках, выложенных

асбестом, вдали от источников тепла. Общее количество ЛВЖ в лаборатории не должно превышать суточной потребности. Перед разборкой приборов, содержащих остатки ЛВЖ, необходимо погасить все ближайшие горелки.

При работе со щелочными металлами, карбидом кальция и некоторыми другими веществами в присутствии воды возможен взрыв. Он может произойти и при проведении процессов в вакууме или в автоклавах, запаянных ампулах и т. д. при повышенном давлении. Взрывы возможны также при получении или использовании в синтезе нитросоединений, diaзосоединений и некоторых других веществ. Во всех подобных случаях работу надо проводить в защитных очках или в маске.

Операции со щелочными металлами выполняют на специально подготовленном рабочем месте сухими инструментами при полном отсутствии воды. Взвешивание их производят под слоем сухого керосина в закрытом бюксе. Остатки натрия или калия уничтожают постепенным растворением в абсолютном спирте с последующей нейтрализацией раствора.

Большую опасность представляет неосторожная работа с кислотами и щелочами. Даже слабые кислоты (например, уксусная) при высоких концентрациях способны вызывать химические ожоги. Попадание растворов кислот и щелочей в глаза может привести к поражению роговицы и потере зрения. Особенно опасны в этом отношении щелочи и аммиак. Поэтому все работы с кислотами и щелочами проводят в защитных очках и резиновых перчатках в вытяжном шкафу, а при переливании кислот из большой емкости в маленькую следует надеть резиновый фартук и использовать сифон. Для разбавления кислоты вливают тонкой струей в воду при постоянном перемешивании, не допуская перегрева.

При измельчении твердых щелочей большие куски, завернутые в плотную ткань, разбивают молотком, а маленькие растирают в ступке, закрытой полотенцем. Попадание твердой щелочи в волосы может остаться незамеченным и вызвать выпадение волос, поэтому во время этих операций голова должна быть покрыта. Остатки кислот и щелочей необходимо нейтрализовать и только затем вылить в раковину.

Работая на вакуумных установках с использованием водоструйных или масляных насосов (вакуум-эксикаторы, вакуумная перегонка, вакуумное фильтрование), вакуумированный сосуд обязательно следует обернуть полотенцем. При вакуумных перегонках это делается в процессе испытания собранного прибора до заполнения его перегонной жидкостью. Глаза должны быть закрыты очками или маской, которую можно снять только после охлаждения прибора и впуска в него воздуха.

В случае использования сжатых или сжиженных газов в первую очередь необходимо убедиться, что баллон и редуктор находятся в исправном состоянии и что срок годности баллона не истек. Баллон

устанавливают в ящике вне помещения, а газ подводят в лабораторию специальным трубопроводом.

В лаборатории органического синтеза работать следует в халате из хлопчатобумажной ткани. Резиновые перчатки надевают поверх рукавов халата.

#### 1.4. ПЕРВАЯ ПОМОЩЬ ПРИ ТРАВМАХ И ОТРАВЛЕНИЯХ

При термических ожогах обожженные места обильно смачивают раствором перманганата калия или этиловым спиртом. При попадании кислот пораженное место промывают проточной водой в течение 10...15 мин, затем смачивают 3%-ным раствором гидрокарбоната натрия и снова промывают водой. При ожогах щелочами после промывания водой кожу смачивают 3%-ным раствором уксусной кислоты и затем опять промывают водой. Попавшие на тело органические вещества, нерастворимые в воде, смывают большим количеством растворителя данного вещества, а затем промывают спиртом и смазывают кремом.

При ушибах для уменьшения боли и предотвращения подкожного кровоизлияния накладывают давящую повязку, а поверх нее лед. При повреждении тканей, особенно при порезах осколками стеклянной лабораторной посуды, помощь необходимо оказать как можно быстрее. Для этого удаляют, насколько можно полно, осколки, останавливают кровотечение, очищают поверхность кожи вокруг раны от грязи и обрабатывают края раны антисептиком, не допуская попадания этих средств внутрь раны. При внезапном возобновлении кровотечения применяют 3%-ный раствор пероксида водорода, водный раствор хлорида железа (III), которые вносят непосредственно в рану. Затем накладывают стерильную салфетку или тампон и плотно прибинтовывают, после чего пострадавшего отправляют в медпункт.

При электротравмах до прихода врача пострадавшему обеспечивают полный покой и приток свежего воздуха. Пострадавший не должен делать лишних движений. Если нарушены дыхание и сердечная деятельность, то необходимо немедленно прибегнуть к искусственному дыханию и непрямому массажу сердца и не прекращать эти операции до полного восстановления функций или до прибытия медицинских работников. Искусственное дыхание делается только в том случае, если человек дышит неритмично или не дышит совсем.

#### Вопросы и упражнения

1. По предложенной в тексте схеме составьте план работы получения бензолсульфоната натрия.

2. Реакционную смесь, содержащую легковоспламеняющуюся жидкость, нагревают в круглодонной стеклянной колбе на пламени горелки, закрытом асбестовой сеткой. К каким последствиям может привести такой «эксперимент»?

3. Что следует делать, если в лаборатории возник очаг пожара?

4. Необходимо перегнать вещество, которое является горючей жидкостью и при кипении разлагается. Каким методом следует воспользоваться? Какие меры предосторожности надо принять?

5. Имеется кусок гидроксида натрия массой около 500 г. Необходимо приготовить 200 г 40%-ного раствора этого вещества в воде. Опишите последовательность действий. Какими средствами индивидуальной защиты надо воспользоваться?

6. При фильтровании с использованием вакуума на воронке Бюхнера раствора, содержащего значительное количество сильной кислоты, произошел взрыв колбы Бунзена, в результате чего кислота попала на кожу лица и рук работающего. Кроме того, он был ранен осколками стекла. Каковы должны быть меры первой помощи пострадавшему? Как ликвидировать последствия взрыва на рабочем месте?

## **2. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ**

Органические реакции чаще всего протекают одновременно в нескольких направлениях с различной скоростью, вследствие чего в конечном продукте всегда имеются примеси других веществ, которые мешают его идентификации. Кроме того, на скорость и направление реакции значительное влияние оказывает чистота исходных веществ и растворителей. Из этого вытекает необходимость тщательной очистки как всех исходных компонентов (реагентов, растворителей), так и продукта реакции. Метод очистки определяется прежде всего агрегатным состоянием основного вещества и примесей, их химической природой и концентрацией.

### **2.1. ОЧИСТКА ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ**

Для твердого состояния вещества характерна стабильность формы, отсутствие перемещения отдельных частиц, хотя и происходят колебания около положения равновесия. Твердые вещества большей частью имеют кристаллическую решетку, для разрушения которой, например при растворении или возгонке, необходимо затратить определенную энергию. Даже те из них, которые имеют так называемую аморфную структуру, по своей природе кристалличны, хотя это не всегда обнаруживается.

Большинство органических веществ имеет молекулярную кристаллическую решетку, однако встречается и ионная или приближающаяся к ней по своему характеру. Некоторые вещества с молекулярной кристаллической решеткой способны возгоняться и могут быть очищены этим методом. Для получения наиболее чистых веществ все большее применение находит зонная плавка, которая, однако, пригодна только для веществ, не разлагающихся при температуре плавления.

Наиболее распространенным лабораторным методом очистки твердых веществ является перекристаллизация.



## 2.1.1. Перекристаллизация

Перекристаллизация, часто называемая просто кристаллизацией, представляет собой процесс, при котором твердое вещество растворяют при нагревании в определенном растворителе, отфильтровывают горячий раствор от нерастворимых примесей и затем путем охлаждения выкристаллизовывают основное вещество. Нерастворимые в данном растворителе примеси остаются на фильтре, а растворимые после охлаждения и кристаллизации основного вещества — в растворе. В лабораторных условиях перекристаллизацию небольшого количества полученного вещества наиболее удобно выполнять способом, описанным ниже. Вещество растворяют в колбе Эрленмейера с конической воронкой, закрытой часовым стеклом, в небольшом количестве выбранного растворителя (рис.

1, 1). Одновременно в другой такой же колбе, снабженной воронкой с фильтром, которая также закрыта часовым стеклом (рис. 1, 2), нагревают небольшое количество того же растворителя, пары которого обогревают фильтр для предотвращения преждевременной кристаллизации вещества. Количество растворителя в первой колбе подбирают таким образом, чтобы при кипении основное вещество полностью перешло в раствор. Во второй колбе растворитель должен покрывать дно. Нагревание производят на закрытой электроплитке или на песчаной бане, чтобы растворитель не воспламенился. Такой метод чаще всего используют для кристаллизации веществ из воды. Нагретый до кипения раствор фильтруют во вторую колбу. Чтобы получить крупнокристаллический осадок, охлаждение проводят медленно, оставив колбу с раствором на выключенной, но еще достаточно горячей плитке.

Если растворимость вещества в имеющихся растворителях недостаточно велика даже при нагревании, то, чтобы предупредить кристаллизацию на фильтре, следует быстро отфильтровать горячий раствор. В таких случаях используют воронки для горячего фильтрования (рис. 2).

При использовании растворителей с низкой температурой кипения (до 100°C) наиболее удобна и безопасна воронка Бабо (рис. 2, б), обогреваемая горячей водой. При любой конструкции обогрев начинают, когда в воронку для горячего фильтрования уже вставлена стеклянная коническая воронка с фильтром, накрытая для уменьшения испарения растворителя покровным стеклом. Если

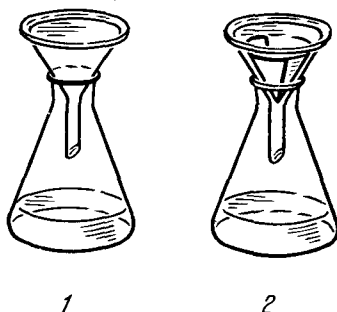


Рис. 1. Прибор для перекристаллизации небольшого количества вещества

холодную стеклянную воронку поместить в нагретый прибор, она может треснуть.

Растворитель, используемый для перекристаллизации, должен обладать следующими свойствами:

а) быть химически инертным по отношению к очищаемому веществу как при комнатной температуре, так и при температуре кипения раствора;

б) должен хорошо растворять очищаемое вещество при нагревании до кипения и плохо при комнатной или пониженной температуре;

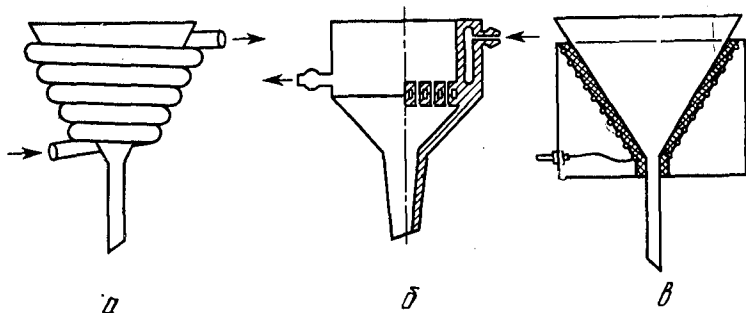


Рис. 2. Воронки для горячего фильтрования с паровым (а), с обогревом горячей водой (б) и с электрическим обогревом (в)

в) должен либо хорошо растворять примеси даже при пониженной температуре, либо практически не растворять их при кипении;

г) растворенное вещество при охлаждении должно выделяться в виде хорошо образованных кристаллов;

д) растворитель должен легко удаляться с поверхности кристаллов либо при промывании, либо при высушивании.

Растворитель подбирают экспериментальным путем, однако при этом следует руководствоваться следующими общими соображениями. Растворимость твердого вещества наиболее велика в растворителях, близких к нему по химической природе. Поэтому углеводороды перекристаллизовывают из петролейного эфира, бензола, бензина, толуола; гидроксисоединения (спирты, простейшие сахара, алифатические и ароматические гидроксикислоты) — из воды или спирта; кислоты — из ледяной уксусной кислоты; аминокислоты (амины, аминокислоты, амиды кислот) — из воды или спирта. При этом если есть выбор между растворителями одной природы, то следует брать более высококипящий и менее опасный в пожарном отношении. Исходя из общих соображений, в то же время в каждом конкретном случае необходимо искать оптимальный растворитель, которым может оказаться и жидкость другой природы. Если не удастся подобрать подходящий индивидуальный растворитель, то можно воспользоваться их смесью. Обычно нагре-

вают вещество в одном из растворителей и к отфильтрованному раствору добавляют по каплям второй, в котором вещество практически нерастворимо, до помутнения. Затем смесь нагревают до полного исчезновения осадка и медленно охлаждают до возможно более низкой температуры.

Во всех случаях желательно, чтобы температура плавления очищаемого вещества была выше температуры кипения растворителя примерно на 10°C, иначе вследствие склонности многих органических веществ образовывать при охлаждении смеси переохлажденной жидкости продукт может выделиться в виде расплава — масляобразной жидкости, не смешивающейся с растворителем. Если это все же произошло, то смесь следует сильно охладить и, потирая палочкой о стенку колбы, вызвать кристаллизацию переохлажденной жидкости. Однако такое вещество требует повторной очистки, так как содержит растворенные в выделившейся жидкости примеси. Для получения продукта необходимой чистоты перекристаллизацию повторяют, охлаждая раствор очень медленно. При использовании значительных объемов органических растворителей растворение проводят в круглодонной колбе с обратным холодильником, чтобы предотвратить испарение большого количества жидкости и возможности ее воспламенения.

Очистку от окрашенных примесей осуществляют в присутствии адсорбентов. Раствор кипятят в течение нескольких минут с активированным углем до обесцвечивания, а затем отфильтровывают от него и оставляют кристаллизоваться.

Очистку от окрашенных примесей растворов в неполярных растворителях можно вести также фильтрованием через слой безводного оксида алюминия. Следует учитывать, что при использовании различных адсорбентов возможны большие потери основного вещества вследствие адсорбции. Поэтому поглощающего вещества обычно берут до 2% от количества кристаллизуемого продукта.

Когда в смеси находится два или несколько веществ в сравнимых количествах, то их разделение можно осуществить *методом дробной кристаллизации*, т. е. путем систематического и последовательного выделения небольших фракций кристаллов. Один из способов дробной кристаллизации заключается в том, что вещество многократно кристаллизуют из чистого растворителя, а каждый маточный раствор используют в качестве растворителя для перекристаллизации осадка, получаемого при отгонке части растворителя из предыдущего маточника. Исследование последовательно получаемых осадков и маточников позволяет сделать вывод о целесообразности дальнейшей очистки.

Другие способы дробной кристаллизации основаны на постепенном увеличении степени насыщенности раствора, в результате чего выпадают отдельные фракции кристаллов. Это осуществляется либо постепенной отгонкой растворителя, либо постепенным охлаждением, либо последовательным добавлением порций осадителя.

Многие органические вещества легко растворяются в воде, но нерастворимы в концентрированных растворах солей. На этом основано выделение твердых веществ *методом высаливания*, которое можно сочетать с истинной кристаллизацией, если к горячему водному раствору органического вещества добавить горячей раствор соли и смесь охладить. Удобным осадителем в этом случае является хлорид натрия, растворимость которого меняется с температурой незначительно и поэтому можно не опасаться загрязнения осадка солью. Для высаливания используют также сульфаты магния, натрия и другие соли. Высаливание солей карбоновых кислот, ароматических сульфокислот, некоторых красителей основано на превышении произведения растворимости под влиянием увеличения концентрации одноименного иона. Поэтому оно может быть осуществлено при помощи не только солей, но и щелочей.

Выделяющиеся в результате перекристаллизации осадки отделяют от маточного раствора с помощью воронки Бюхнера и колбы Бунзена, используя насос Комовского, водоструйный или масляный насосы.

На дно воронки Бюхнера кладут фильтр немного меньшего диаметра, чем воронка, но полностью закрывающего отверстия в днище последней, смачивают его растворителем и включают насос, создавая в колбе вакуум, после чего сразу начинают переносить раствор с осадком на фильтр. После фильтрования осадок следует смочить небольшим количеством чистого холодного растворителя и опять отсосать, тщательно его отжимая.

В зависимости от размера кристаллов осадка используют различные бумажные фильтры или фильтры Шотта (рис. 3) с пластинками из спрессованного мелкодробленого стекла. Для крупнокристаллических осадков используются крупнопористые фильтры (красная лента) и стеклянные пластинки № 1. Для осадков со средними размерами кристаллов — фильтры средней пористости (белая лента) и пластинки № 2 и № 3. Для мелкокристаллических осадков — мелкопористые фильтры (синяя лента) и пластинки № 4.

Как бы хорошо ни проводилось отсасывание и отжимание осадка, в нем всегда содержится некоторое количество растворителя. Поэтому очищенные вещества необходимо сушить. В зависимости от свойств вещества и растворителя высушивание можно производить либо при обычной температуре на воздухе, в эксикаторе, в вакуум-эксикаторе (рис. 4), либо при повышенной температуре в сушильном шкафу или вакуум-сушильном шкафу.

В эксикаторе высушивание осуществляется поглощением растворителя веществами, растворяющими или связывающими его. При этом давление паров растворителя в замкнутом пространстве закрытого эксикатора резко падает, что вызывает дальнейшее испарение с поверхности осадка. Этот эффект увеличивается при использовании вакуума.

В качестве поглотителей воды и спирта употребляют серную кислоту, гидроксиды натрия и калия, хлорид кальция, оксид фосфора (V) и т. п. Углеводороды поглощаются парафином (в виде стружек). Для других растворителей можно использовать силикагель.

Очень эффективна сушка в вакуум-сушильном шкафу. К тому же этот метод более безопасен, чем сушка в стеклянных вакуум-

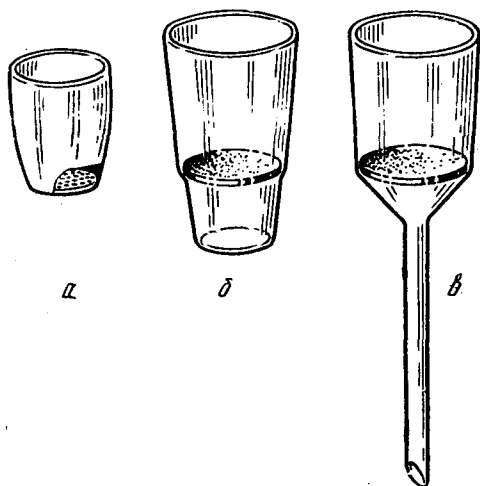


Рис. 3. Приспособления для фильтрования: а — тигель Гуча; б — тигель Шотта; в — воронка Шотта

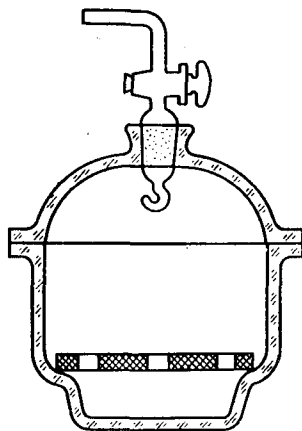


Рис. 4. Вакуум-эксикатор

эксикаторах. В вакуум-сушильном шкафу удобно сушить сравнительно малостабильные вещества от растворителей с высокой температурой кипения.

Перекристаллизацию из легковоспламеняющихся и токсичных жидкостей проводят в вытяжном шкафу при включенной тяге, для того чтобы предупредить создание в помещении взрывоопасной концентрации их паров и превышение их предельно допустимой концентрации (ПДК).

Нагревание легковоспламеняющихся жидкостей ведут на электроплитках закрытого типа даже в том случае, если пользуются баней. Все горелки и электроплитки с открытой спиралью, находящиеся в вытяжном шкафу, в это время должны быть выключены.

При выполнении перекристаллизации на работающем должен быть халат с застегнутыми или завязанными рукавами и резиновые перчатки, надетье поверх рукавов халата. Горячую колбу с раствором при фильтровании следует брать полотенцем.

При отсасывании осадков с использованием вакуума, а также

при откачивании воздуха из эксикатора колбу Бунзена и эксикатор обертывают плотной тканью, например полотенцем, или помещают в специальный ящик. Это делается для предупреждения травм у работающего при возможном взрыве.

### **2.1.2. Возгонка (сублимация)**

Возгонкой называется испарение твердого вещества с последующей конденсацией пара непосредственно в твердое вещество, минуя жидкую фазу. Однако при наличии смолистых примесей даже слабое нагревание может привести к плавлению и тогда возгонка протекает по схеме: твердое вещество — жидкость — пар — твердое вещество.

Практически важной является последняя стадия, однако желательно, чтобы и первая протекала без плавления. Возгонка возможна у веществ, давление пара которых над твердой фазой сравнительно велико. Этим свойством обладают вещества с молекулярной кристаллической решеткой, в которой действуют сравнительно слабые ван-дер-ваальсовы силы. Среди органических соединений довольно много таких веществ, поэтому возгонка как способ очистки оказывается пригодной для целого ряда продуктов с довольно большой молекулярной массой (400..500). Это тем более важно, что многие из них при кипении разлагаются. Для понижения температуры возгонки используют вакуум, поскольку возгонка начинается при той температуре, когда давление пара над твердым веществом становится равным внешнему давлению.

Возгонка является довольно медленным процессом. Ее скорость обратно пропорциональна внешнему давлению. Для увеличения скорости можно повышать температуру, пропускать над веществом слабый ток воздуха или инертного газа, а также понижать давление. Очень часто используют все три приема.

Как и при любом испарении, скорость возгонки пропорциональна поверхности испаряемого вещества. Поэтому вещество перед возгонкой необходимо как можно лучше измельчить и не допускать его плавления. В случае разделения смеси веществ с разной летучестью, количества которых сравнимы между собой, измельчение облегчает также прохождение паров возгоняющегося компонента через труднолетучий и способствует равномерному испарению его со всей поверхности.

Для возгонки небольшого количества вещества его помещают в фарфоровую чашку и накрывают кружком фильтровальной бумаги с мелкими отверстиями, сделанными иглой. Поверх кружка помещают опрокинутую стеклянную воронку, носик которой плотно закрывают тампоном из стеклянной ваты (рис. 5). Чашку осторожно нагревают. Пары возгоняющегося вещества проходят через отверстия в фильтре и конденсируются на внутренних стенках воронки, которые можно охлаждать куском фильтровальной бумаги,

смачиваемым время от времени водой. Перегородка из фильтровальной бумаги предохраняет кристаллы от падения обратно в зону нагрева. Простейшие приборы для возгонки при атмосферном давлении и в вакууме приведены на рис. 5.

К недостаткам возгонки следует отнести ограниченность применения и большую длительность процесса. Однако возгонка выгодно отличается от перегонки более низкими температурами ведения процесса, а от перекристаллизации — отсутствием контакта с посторонним веществом (растворителем) и хорошим выходом. Поэтому возгонка особенно рекомендуется для очистки вещества, имеющегося в распоряжении экспериментатора в малом количестве (менее 0,1 г). Нередко для получения чистого, пригодного для анализа вещества достаточно одной возгонки.

### 2.1.3. Экстракция веществ

Экстракцией (экстрагированием) называют процесс извлечения веществ из твердой смеси или раствора. Этот способ очистки и разделения веществ основан на различной растворимости подвергаемых очистке соединений и примесей в выбранном растворителе или в двух несмешивающихся растворителях.

Для извлечения одного компонента из смеси твердых веществ подбирают растворитель таким образом, чтобы растворимость этого компонента была на несколько порядков выше, чем остальных. Тогда эффективность экстрагирования будет зависеть только от степени измельчения твердой смеси, времени и температуры обработки ее растворителем.

При экстрагировании веществ из растворов условия определяются законом распределения, по которому при установившемся равновесии отношение концентраций растворенного вещества в двух несмешивающихся жидкостях есть величина постоянная при постоянной температуре:  $K = c_1/c_2$ . Это отношение называется *коэффициентом распределения*; оно не зависит от присутствия других веществ.

Величина  $K$  равна отношению растворимостей вещества в обоих растворителях. Различие между этими величинами определяется главным образом взаимной растворимостью обоих растворителей. Теоретически коэффициент распределения не зависит от концентрации, однако в реальных растворах наблюдаются отклонения от этого правила, иногда довольно значительные. Это связано с явле-

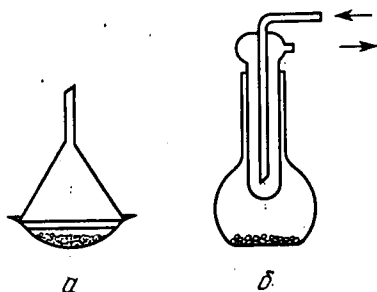


Рис. 5. Простейшие приборы для возгонки:

а — фарфоровая чашка и стеклянная воронка; б — колба и пальцеобразный холодильник

ниями ассоциации и диссоциации молекул, сольватации, которые зависят от концентрации веществ в растворе. Так, при распределении уксусной кислоты между водой и бензолом в воде кислота частично диссоциирована и с уменьшением концентрации степень диссоциации возрастает, а в неполярном бензоле происходит образование димеров уксусной кислоты.

Из закона распределения следует, что при использовании определенного количества растворителя нужно проводить экстракцию не сразу всем объемом растворителя, а несколько раз равными частями его. При использовании равных объемов на каждую экстракцию количество вещества, оставшееся в растворе после  $n$ -го извлечения, можно вычислить по формуле

$$x_n = x_0 \left( \frac{KV}{KV + V_1} \right)^n,$$

где  $x_n$  — количество вещества, оставшееся в растворе после последнего извлечения, г;  $x_0$  — общее количество растворенного вещества, г;  $K$  — коэффициент распределения;  $V$  — объем раствора, мл;  $V_1$  — объем растворителя, использованного на каждое извлечение.

Зная коэффициент распределения вещества, легко определить, сколько раз целесообразно проводить экстракцию в данных условиях. При выборе экстрагента для извлечения веществ из водных растворов следует руководствоваться следующими правилами. Вещества, плохо растворимые в воде, надо извлекать петролевым эфиром или бензином, вещества со средней растворимостью — бензолом или диэтиловым эфиром, а хорошо растворимые — полярными растворителями, например этилацетатом. Многие соли слабых органических кислот, например фенолов, или оснований, например пиридина, подвергаются гидролизу в такой степени, что соответствующие соединения хорошо экстрагируются рядом растворителей. Поэтому экстракцию других веществ в присутствии этих солей надо проводить, добавляя избыток сильных неорганических кислот или оснований, подавляющих гидролиз.

Желательно, чтобы экстрагент имел сравнительно невысокую температуру кипения и значительно отличался по плотности от раствора, содержащего экстрагируемое вещество. Понизить растворимость последнего можно добавлением хорошо растворимой в воде соли (обычно хлорида натрия, сульфатов натрия или аммония и т. п.). Введение соли повышает также плотность раствора и способствует разрушению эмульсии.

Причиной образования стойких эмульсий часто является наличие очень малого количества осадка адсорбирующегося на границе раздела двух жидких фаз. Образование эмульсии может быть также результатом слабого поверхностного натяжения или недостаточного различия в плотности жидких фаз. При малом количестве осадка эмульсию уничтожают отсасыванием смеси через



фильтр или осторожным подкислением, поскольку в щелочной среде часто образуются осадки гидроксидов. Распространенным методом уничтожения эмульсии является добавление нескольких капель этанола или *n*-бутанола. Повышение плотности раствора достигается насыщением его неорганической солью.

При наличии достаточного времени эмульсию можно разделить простым выдерживанием раствора в делительной воронке. Эффективным методом разделения эмульсий является центрифугирование. В любом случае для предупреждения образования эмульсии при экстракции не следует взбалтывать смесь очень энергично и долго.

Процесс экстракции из раствора осуществляют в толстостенной делительной воронке (рис. 6). Перед экстракцией край и пробку делительной воронки смазывают специальной смазкой и

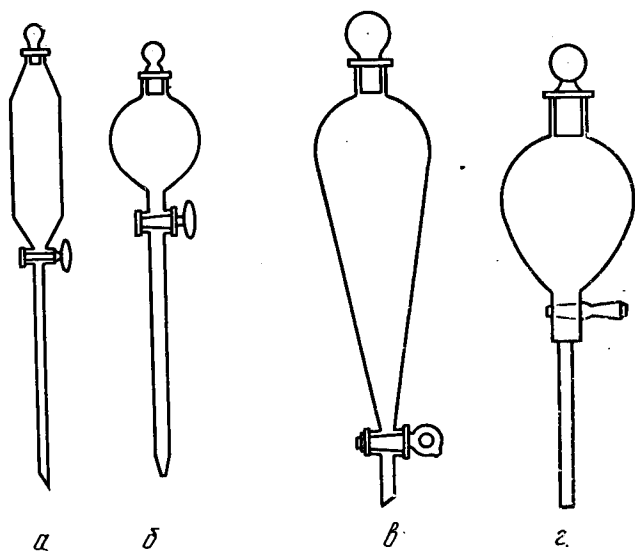


Рис. 6. Делительные воронки:

а — цилиндрическая; б — шарообразная; в, г — грушевидные

проверяют на герметичность водой или органическим растворителем. Затем в воронку наливают раствор и экстрагент. Придерживая правой рукой воронку и указательным пальцем этой руки пробку, несколько раз взбалтывают смесь, следя, чтобы рукоятка крана была сверху. Затем воронку поворачивают пробкой вниз и открывают кран для выравнивания давления в воронке с атмосферным. Эти операции повторяют два-три раза, пока пространство над раствором в воронке не будет насыщено парами растворителя и давление не перестанет повышаться. Об этом свидетельствует отсутствие характерного шипения при открытии кра-

на. После проведения экстракции воронку укрепляют в штативе и оставляют до полного разделения слоев. Затем, открыв пробку, водный слой сливают через кран в тот же сосуд, где находился исходный раствор, а органический — в чистую колбу.

При разделении необходимо руководствоваться следующим правилом. Если экстрагируемое вещество находится в нижнем слое, то, спуская раствор в колбу, каплю его оставляют в делительной воронке. В том случае, когда экстрагируемое вещество находится в верхнем слое, каплю этого слоя спускают в колбу с жидкостью подвергаемой экстракции. При этом следует точно знать, какой из растворов обладает большей плотностью и находится внизу.

Экстракцию повторяют несколько раз свежей порцией растворителя. Заканчивают процесс после того, как выпаривание капли экстрагента на часовом стекле перестает давать остаток. При экстрагировании окрашенных веществ процесс ведут до прекращения окрашивания органического слоя.

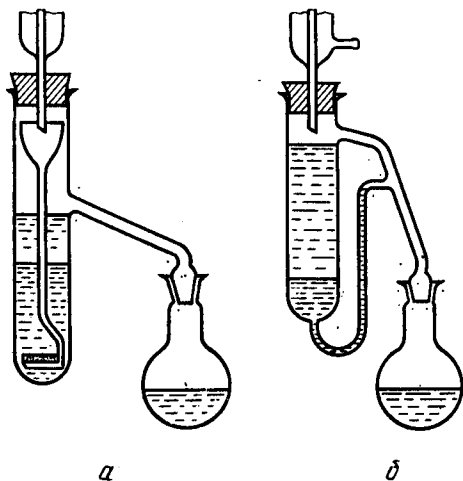


Рис. 7. Приборы для экстрагирования вещества из водных растворов растворителями с плотностью меньше  $1 \text{ г/см}^3$  (а) и больше  $1 \text{ г/см}^3$  (б)

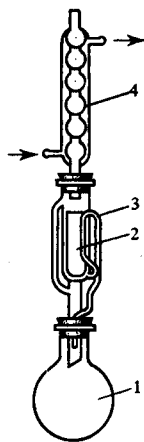


Рис. 8. Аппарат Сокслета:

1 — колба; 2 — гильза из фильтровальной бумаги; 3 — сифонная трубка; 4 — шариковый холодильник

Для экстрагирования веществ, хорошо растворимых в воде, используют экстракторы непрерывного действия, что позволяет достаточно полно извлечь вещество небольшим объемом растворителя. При экстракции растворителями с плотностью меньшей, чем у воды, экстрактор собирают из широкой и длинной пробирки с верхним отводом, содержащей воронку, которая заканчивается

барботером, круглодонной колбы и холодильника (рис. 7, а). В круглодонной колбе нагревают экстрагент, а в пробирку помещают экстрагируемый раствор. Экстрагент, конденсируясь в холодильнике, по воронке попадает на дно пробирки и всплывает, проходя через слой раствора. По мере накопления органический слой переливается вновь в круглодонную колбу. Этот процесс происходит непрерывно, и растворитель используется многократно. Если же плотность растворителя больше  $1 \text{ г/см}^3$ , то конструкция прибора несколько изменяется (рис. 7, б), но принцип остается тем же самым, только органический растворитель, конденсируясь в холодильнике, проходит через слой водного раствора сверху вниз.

Твердое вещество экстрагируют из смеси в аппарате Сокслета (рис. 8). Для этого внутрь специальной насадки помещают твердую смесь в гильзе, свернутой из фильтровальной бумаги и плотно закрытой с обеих сторон. Экстракция происходит непрерывно через фильтровальную бумагу, что предупреждает механический унос твердого вещества. Пары растворителя конденсируются в холодильнике, и жидкий экстрагент стекает в насадку, где растворяет вещество. Когда уровень жидкости достигнет сифонной трубки, то почти весь раствор перетекает в колбу, после чего процесс повторяется.

Экстракцию обычно проводят при включенной тяге в условиях, исключающих возможность возгорания. Нагревание ведут на водяной бане. Если экстракцию производят диэтиловым эфиром, то поблизости не должно быть источников открытого огня и нагретых предметов. Экстрагируемые растворы могут содержать много кислоты или щелочи, поэтому работать с ними следует в перчатках и очках.

#### **2.1.4. Зонная плавка**

Если кристаллическое вещество нагревать, медленно перемещая зону расплава, то примеси будут концентрироваться в этой зоне и двигаться вместе с ней. При повторении этого процесса несколько раз все примеси сместятся к одному концу и в основной массе будет получено чистое вещество. Такой метод очистки твердых веществ, который можно рассматривать как частный случай экстракции, получил название *зонной плавки*. Жидкая фаза — расплав — находится в равновесии с твердой фазой и экстрагирует из нее примеси, растворимость которых в твердой фазе отличается от их растворимости в расплаве. Этот метод особенно хорош для очистки соединений, имеющих низкое давление паров или разлагающихся при перегонке. В то же время он непригоден для веществ, склонных к образованию пересыщенных растворов или неустойчивых при плавлении. Зонной плавкой нельзя разделять многокомпонентные системы.

Очистку можно производить на установке, показанной на рис. 9. Вещество помещают в узкую, длинную ампулу, которую после откачивания воздуха запаивают и подвешивают в длинной трубке из термостойкого стекла, в которой создается определенный для каждого конкретного случая градиент температуры по высоте трубки. Ампула с веществом с помощью моторчика медленно поднимается внутри трубки с определенной скоростью. После прохождения всех зон ампулу быстро возвращают вниз и процесс повторяют многократно.

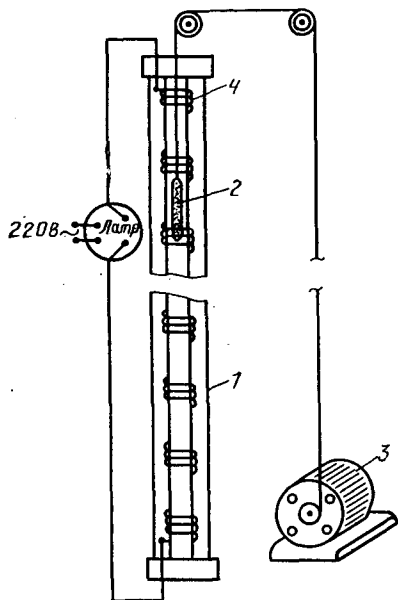


Рис. 9. Установка для зонной плавки органических веществ:

1 — стеклянная жаропрочная трубка; 2 — стеклянная ампула; 3 — электродвигатель; 4 — нагреватель

Возможны и другие методики например многократное пропускание цилиндра с веществом через обогреваемое кольцо или продвижение нагретой трубчатой печи, снабженной реостатом, вдоль ампулы с веществом.

При проведении зонной плавки необходимо принимать все меры предосторожности от действия тока, ожогов и возможности взрыва вакуумированной трубки с веществом. У прибора должны быть диэлектрические коврики, лицо защищают щитком, а при его отсутствии надевают очки.

### Вопросы и упражнения

1. Какие растворители следует взять для очистки методом перекристаллизации следующих веществ: а) нафталин (т. пл. 80 °С); б) фенол (т. пл. 41 °С); в) бензойная кислота (т. пл. 122 °С); г) 1,4-дифенилбензол, или терфенил (т. пл. 213 °С); д) цетиловый спирт  $C_{16}H_{33}OH$  (т. пл. 49 °С)?
2. Как разделить смесь, состоящую из приблизительно равных количеств изофталевой кислоты (1,3-бензолдикарбоновая кислота) и фенола?
3. Какие вещества склонны к возгонке и почему?
4. В чем состоят преимущества и недостатки дробной кристаллизации веществ?
5. Можно ли зонную плавку сделать промышленным методом очистки? Приведите доводы за и против этой возможности.
6. Кроме описанных здесь методов очистки и разделения веществ кислотного или основного характера часто используют способ переосаждения. Например, карбоновые кислоты растворяют в щелочах, а после фильтрования полученного раствора от нерастворимых в этих условиях примесей вновь высаждают добавлением раствора сильной кислоты. Используя этот метод, опишите процесс разделения смеси изофталевой кислоты, м-фенилендиамина и резорцина.
7. Технический *p*-фенилендиамин, содержащий различные примеси, очень

легко окисляется на воздухе. Перекристаллизацией такого продукта не удается получить достаточно стабильное вещество. К этому приводят только возгонка и зонная плавка. Опишите, каким образом можно осуществить возгонку *л*-фенилендиаминна.

8. Докажите, что коэффициент распределения третьего компонента между двумя несмешивающимися жидкостями должен быть равен отношению его растворимостей в этих жидкостях.

## 2.2. ОЧИСТКА ЖИДКИХ И ГАЗООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ

Жидкое состояние отличается от твердого подвижностью частиц, отсутствием строго фиксированной структуры и формы. В то же время для него характерно достаточно сильное взаимодействие между частицами. Наличие примесей меняет характер этого взаимодействия. Состав пара и состав твердой фазы в таких случаях отличаются от состава жидкости при температурах кипения и кристаллизации соответственно, что позволяет производить очистку жидких веществ с помощью различных видов перегонки (дистилляции) и вымораживания.

Все большее применение для очистки веществ находят хроматографические методы. Не теряют своего значения и химические способы очистки. Выбор метода зависит как от свойств самой жидкости, так и от природы примесей.

### 2.2.1. Перегонка

**Простая перегонка.** Сущность перегонки состоит в переводе жидкого вещества в пар и конденсации последнего в жидкость. Простая перегонка жидкостью применяется

для отделения их от нелетучих веществ или для разделения веществ с очень большой разницей в температуре кипения, например дистилляция природной воды, отгонка растворителя и т. п.

Каждая чистая жидкость имеет постоянное значение давления насыщенного пара. При охлаждении упругость пара над жидкостью падает, и как только она становится равной давлению насыщенного пара над чистым твердым веществом, начинается кристаллизация. Повышение температуры приводит к возрастанию упругости пара над жидкостью, и когда она становится равной внешнему давлению, жидкость закипает.

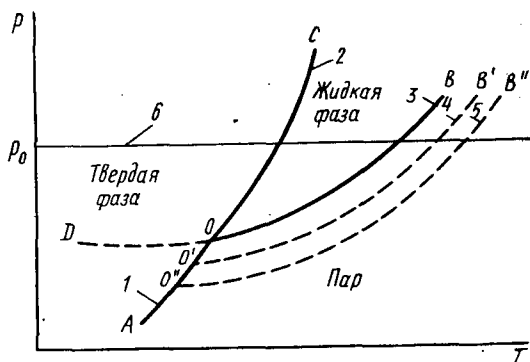


Рис. 10. Диаграммы состояния индивидуального вещества и растворов (кривые равновесных состояний):

1 — пар — твердое вещество; 2 — жидкость — твердое вещество; 3 — жидкость — пар; 4 — раствор с концентрацией  $c_1$  — пар; 5 — раствор с концентрацией  $c_2$  — пар ( $c_1 < c_2$ ); 6 — изобара внешнего давления

Диаграмма состояния индивидуального вещества, не имеющего кристаллических модификаций, представлена на рис. 10 сплошными линиями. При растворении в этом веществе второго компонента все точки давления пара над жидкостью (кривая  $BO$ ) смещаются вниз на большую или меньшую величину в зависимости от концентрации (кривые  $B'O'$  и  $B''O''$ ). Отсюда следует, что температура кристаллизации раствора ниже, чем чистого растворителя. Эти же кривые пересекают изобару внешнего давления ( $p_0$ ) при более высоких значениях температуры (также в зависимости от концентрации). Поэтому температура кипения растворов выше, чем чистых растворителей.

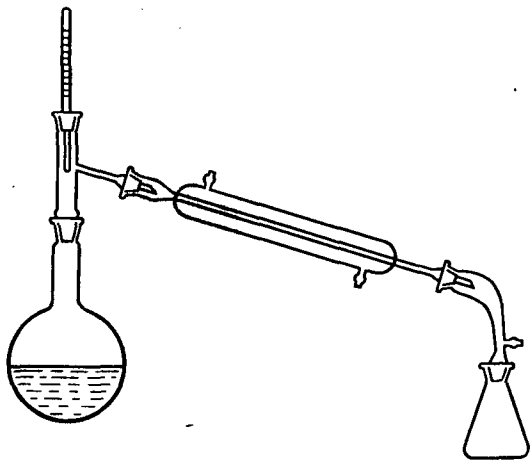


Рис. 11. Прибор для простой перегонки

Как средство очистки или разделения веществ перегонка может быть использована только в том случае, если вещество достаточно устойчиво к нагреванию и не разлагается при кипении. Обычно температура жидкости выше, чем температура пара, вследствие перегрева.

При отсутствии центров кипения, которые создаются пузырьками растворенного воздуха, перегрев бывает особенно значительным и вызывает сильные толчки, которые могут быть причиной переброса жидкости вместе с примесями в приемник. Для предупреждения этого в жидкость вносят запаянные с одной стороны капилляры открытым концом вниз, кусочки пористой глины или другие аналогичные средства, способные служить центрами кипения, так называемые «кипелки». Они должны находиться на дне, где перегрев наиболее велик, поэтому легкую пемзу использовать для этой цели не следует. После охлаждения поры «кипелок» заполняются жидкостью, вследствие чего пользоваться ими можно только один раз.

Прибор для перегонки (рис. 11) собирают из колбы Вюрца, холодильника, алонжа, приемника и термометра, шарик ртути которого должен находиться ниже отверстия отводной трубки примерно на 0,5 см и полностью омываться парами, к тому же он не должен касаться стенок горла колбы. Расположение боковой пароводной трубки определяется температурой кипения перегоняемой жидкости. Для веществ с температурой кипения до  $100^{\circ}\text{C}$  используют колбы Вюрца с верхним расположением трубки (рис. 12, а), для

Прибор для перегонки (рис. 11) собирают из колбы Вюрца, холодильника, алонжа, приемника и термометра, шарик ртути которого должен находиться ниже отверстия отводной трубки примерно на 0,5 см и полностью омываться парами, к тому же он не должен касаться стенок горла колбы. Расположение боковой пароводной трубки определяется температурой кипения перегоняемой жидкости. Для веществ с температурой кипения до  $100^{\circ}\text{C}$  используют колбы Вюрца с верхним расположением трубки (рис. 12, а), для

веществ с температурой кипения 100...160°C — со средним, а для веществ с температурой кипения выше 160°C колба должна иметь нижнее расположение трубки (рис. 12, б). К боковой трубке присоединяют нисходящий холодильник (Либиха).

Пары конденсирующейся жидкости в трубке и вода в кожухе холодильника движутся противотоком. При перегонке веществ с температурой кипения 120...160°C охлаждение производят непроточной водой или в холодильнике Либиха без воды. Вещества с температурой кипения выше 160°C перегоняют с воздушным холодильником (рис. 13).

В качестве приемника можно использовать любые колбы, но лучше плоскодонные. Если жидкость перегоняется после осушки, то алонж снабжают хлоркальциевой трубкой и с приемником соединяют герметически плотно.

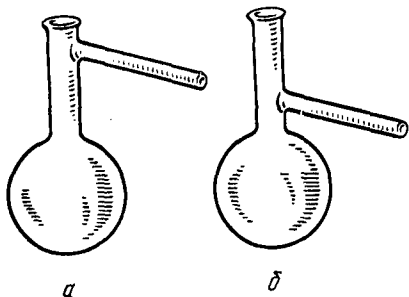


Рис. 12. Колбы Вюрца:

а — для жидкостей с низкой температурой кипения; б — для жидкостей с высокой температурой кипения

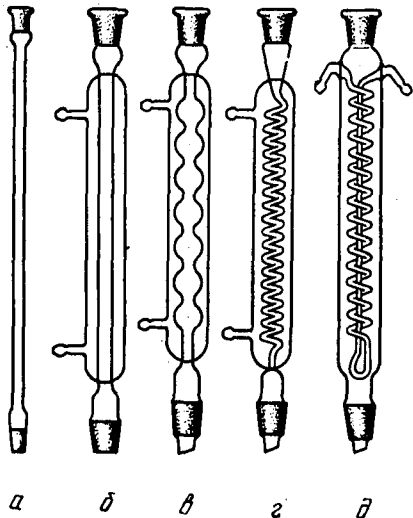


Рис. 13. Холодильники:

а — воздушный; б — Либиха; в — обратный шариковый; г — обратный с охлаждаемой спиралью; д — обратный с охлаждающей спиралью

Перегонную колбу заполняют жидкостью не более чем на  $\frac{3}{5}$  ее объема. При этом вместимость колбы подбирают, исходя из количества основного вещества, а не раствора. Если растворителя очень много, то перегонку ведут из двухгорлой колбы и раствор вводят непрерывно по каплям с помощью капельной воронки. Чистые вещества перегоняются при постоянном давлении в узком интервале температур (1...2°C).

**Дробная перегонка.** Дробная перегонка является способом разделения гомогенной смеси жидких веществ, имеющих различную температуру кипения. В основе этого метода лежит закон, сформулированный Д. П. Коноваловым, по которому в двухкомпонентной гетерогенной системе пар относительно богаче тем компонентом,

добавление которого в систему повышает общее давление пара и, следовательно, понижает температуру кипения жидкости. На рис. 14 представлена типичная диаграмма состояния бинарной гетерогенной системы. Как видно из рисунка, паровая фаза при любой температуре кипения содержит большое количество низкокипящего компонента А. Конденсацией такого пара получается жидкость иного состава по сравнению с исходной. Если эту жидкость перегонять повторно в определенном интервале температуры, то получается смесь, еще больше обогащенная низкокипящим компонентом.

Практически такую дробную, или фракционную, перегонку осуществляют следующим образом. Смесь перегоняют, собирая несколько фракций, выкипающих в определенном, обычно заранее заданном интервале температуры, например 5°C. Затем первую фракцию подвергают новой перегонке, отгоняя из нее одну или две более узкие фракции, при этом перегонку ведут до тех пор, пока температура паров не достигнет верхнего предела, наблюдавшегося при первоначальной перегонке этой фракции. К остатку прибавляют вторую фракцию и продолжают перегонку. Эту операцию повторяют несколько раз, постепенно сужая температурный интервал.

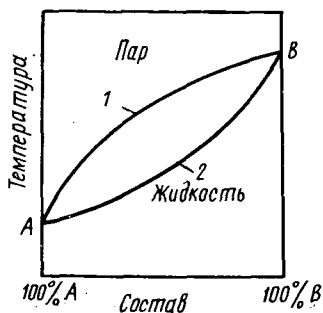


Рис. 14. Диаграмма состояния жидкой бинарной системы:

1 — кривая зависимости температуры кипения смеси от ее состава; 2 — кривая изменения состава пара

жидкостей в этом методе используются ректификационные колонки, в которых создается ряд последовательных фазовых равновесий между стекающим обратно конденсатом — флегмой — и поднимающимся вверх паром в условиях известного температурного градиента по всей длине колонки. При этом высококипящий компонент все время частично конденсируется из паровой фазы, а низкокипящий частично испаряется из флегмы. В лабораторных условиях создать достаточно эффективную колонку довольно трудно. Для улучшения разделения веществ на фракции в лабораториях используют различного типа дефлегматоры (рис. 15), эффективность которых тем выше, чем больше площадь их поверхности. В промышленности разделение жидких веществ производят именно в ректификационных колоннах.

Далеко не все смеси можно разделить фракционной перегонкой. Многие двухкомпонентные системы при определенном составе имеют на диаграмме состояния минимум или максимум (рис. 16 и 17). Как установил Коновалов, в точках экстремумов состав пара



и состав жидкости одинаков. Такие смеси, называемые *азеотропными*, кипят, как и чистые вещества, при постоянной температуре. Именно поэтому разделить перегонкой их невозможно. В этих случаях приходится использовать химические методы, вымораживание или вакуумную перегонку.

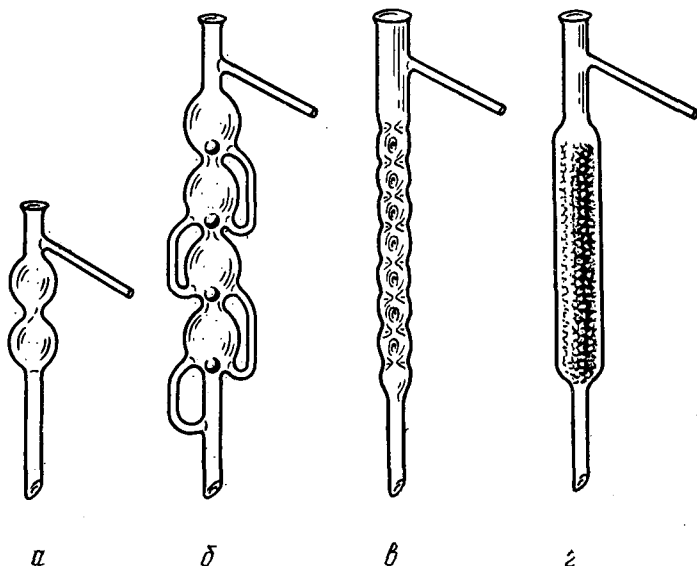


Рис. 15. Дефлегматоры:

а, б — шариковые; в — елочный; з — с насадкой

**Вакуумная перегонка.** В тех случаях, когда вещество кипит при очень высокой температуре или при температуре кипения претерпевает какие-либо изменения, перегонку ведут при пониженном

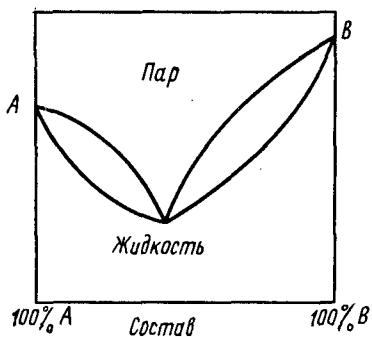


Рис. 16. Диаграмма состояния бинарной системы с минимумом температуры кипения

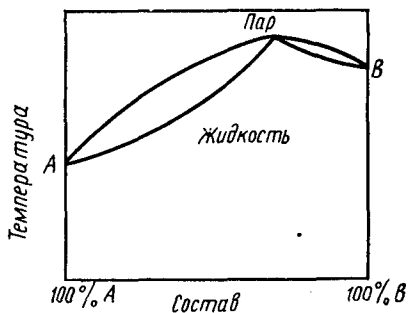


Рис. 17. Диаграмма состояния бинарной системы с максимумом температуры кипения

давлении (в вакууме). Процесс осуществляют на установке (рис. 18), включающей специальную перегонную колбу (Клайзена, Арбузова, Фаворского) с термометром и капилляром, холодильником, алонж типа «паук», ртутный манометр, предохранительную склянку, трехходовой кран и вакуумный насос. Вакуум можно создать водоструйным (до 0,5...0,8 кПа, или 4...6 мм рт. ст.) и масляным (до 0,07...0,13 кПа, или 0,5...1,0 мм рт. ст.) насосами. Более глубокий вакуум получают с помощью ртутных и диффузионных насосов.

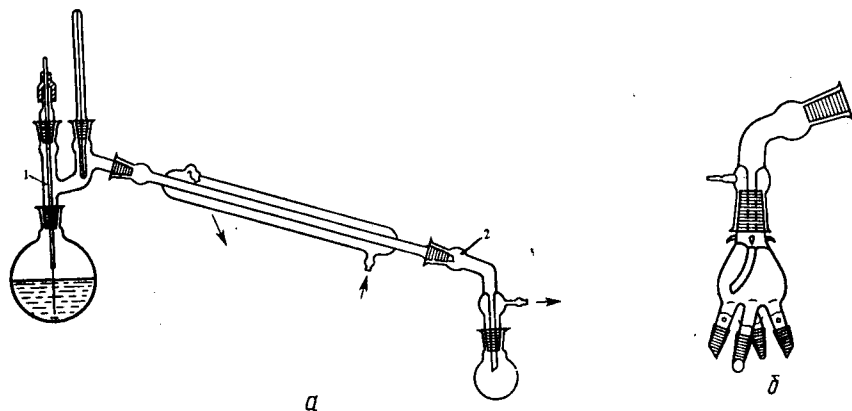


Рис. 18. Прибор для перегонки в вакууме (а) и алонж типа «паук» для сбора фракций в вакууме (б):

1 — насадка Клайзена; 2 — алонж

Для очистки веществ, разлагающихся даже при температуре кипения в глубоком вакууме (обычно это вещества с большой молекулярной массой), используют молекулярную перегонку. Ее сущность заключается в создании таких условий, при которых молекулы вещества, подвергнувшегося перегонке, оторвавшись от испаряющейся поверхности, достигают конденсирующей поверхности, не сталкиваясь с другими молекулами. Это происходит в том случае, когда расстояние между испаряющейся и конденсирующей поверхностями меньше средней длины пробега молекул, которая обратно пропорциональна давлению и уменьшается с возрастанием молекулярной массы вещества. Например, средняя длина свободного пробега  $l$  молекул газов, составляющих воздух, при различном давлении имеет следующие значения:

$p$ , Па . . . . .	133	13,3	1,33	0,133	0,013
$p$ , мм рт. ст. . . . .	1,0	0,1	0,01	0,001	0,0001
$l$ , см . . . . .	0,00562	0,0562	0,562	5,62	56,2

Естественно, что для больших органических молекул она еще меньше.

При молекулярной перегонке отсутствует насыщенная газовая фаза и газовые законы не соблюдаются. В этих условиях теряет смысл температура кипения и точное измерение давления. Достаточной характеристикой является температура бани и порядок величины остаточного давления, составляющей 0,133—0,0133 Па ( $10^{-3} \dots 10^{-4}$  мм рт. ст.). Такой вакуум создается действием двух насосов — форвакуумного (обычный масляный или водоструйный) и ртутного капельного, или диффузионно-пароструйного.

**Перегонка с водяным паром.** Давление пара над системой, состоящей из нескольких летучих веществ, равно по закону Дальтона сумме парциальных давлений паров каждого компонента этой системы. Давление пара над идеальным раствором пропорционально мольной доле компонента:

$$p_i = p_0 N_i,$$

где  $p_0$  — давление пара чистого компонента при той же температуре.

Если система состоит из двух несмешивающихся жидкостей, то давление пара каждого компонента над жидкой системой будет таким же, как и над соответствующими чистыми жидкостями ( $p_0$ ), а общее давление пара равно

$$p = p_0' + p_0''.$$

Следовательно, общее давление станет равным атмосферному (условие кипения жидкости) при более низкой температуре, чем давление пара каждого компонента в отдельности. Например, смесь скипидара с водой перегоняется при 96°C, в то время как скипидар начинает кипеть при 152°C, а вода — при 100°C.

На этом свойстве основана перегонка с паром, которая часто дает значительно лучшие результаты, чем обыкновенная перегонка или перекристаллизация, особенно в тех случаях, когда продукт реакции загрязнен значительным количеством смолистых веществ. Обычно используют перегонку с водяным паром, однако иногда эффективнее применение паров нефтяных фракций и других жидкостей.

Перегонка с водяным паром в отличие от обычной может быть избирательной, так как одни нерастворимые вещества перегоняются с паром, а другие — нет. Некоторые соединения перегоняются

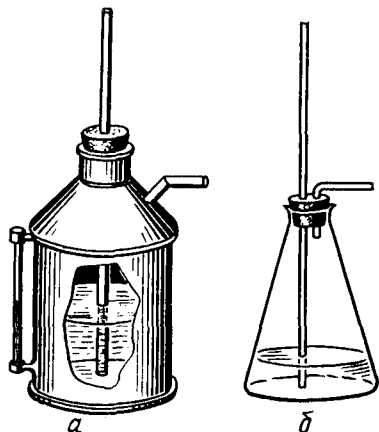


Рис. 19. Парообразователи:  
а — металлический; б — стеклянный

настолько медленно, что возможно разделение смесей на узкие фракции.

Используя перегонку с водяным паром, можно выделять нелетучие твердые вещества из их растворов в высококипящих растворителях, очищать нелетучие жидкости от следов растворителя, отделять летучие изомеры от нелетучих и т. д. Пар получают в специальных парообразователях (рис. 19). Они представляют собой цилиндрические или конические сосуды, выполненные из металла с высокой теплопроводностью (например, из меди) или термостойкого стекла (колбы Эрленмейера большой вместимости). До дна сосуда опущена высокая стеклянная трубка для регулирования давления внутри сосуда. В конусообразной части у металлического сосуда и в пробке у стеклянного находится пароводная трубка. Металлический парообразователь сбоку имеет также мерное стекло для контроля за уровнем воды.

Для проведения операции собирают прибор (рис. 20), состоящий из парообразователя, перегонной колбы, холодильника, алонжа и приемника.

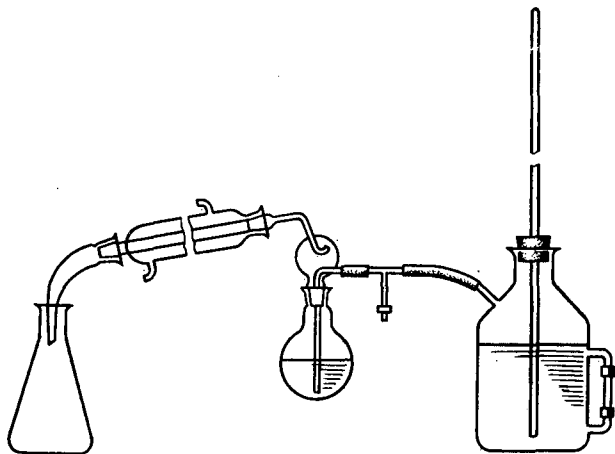


Рис. 20. Прибор для перегонки с водяным паром

колбой помещают водоотделитель. Перед перегонкой воду в парообразователе нагревают до кипения, а жидкость в перегонной колбе — почти до кипения, затем соединяют парообразователь с помощью резинового шланга с перегонной колбой, тогда перегонка начинается сразу. Нагревание проводят и в процессе перегонки для предупреждения накапливания воды в перегонной колбе. В холодильнике конденсируются пары обоих компонентов и в приемнике собирается эмульсия, после расслоения которой можно отделить требуемую фракцию. Перегонку заканчивают, когда из холодильника начнет поступать чистая вода.

При перегонке с паром твердых веществ может происходить их кристаллизация в холодильнике. В этом случае перекрывают воду в холодильнике и поступающий пар расплавляет твердое вещество, а конденсирующаяся жидкость смывает расплав в приемник. После этого воду в холодильник следует подавать очень осторожно, так как от резкого изменения температуры может произойти растрескивание холодильника.

Если давление пара при 100°C недостаточно, то используют перегретый пар. Для его образования между парообразователем и перегонной колбой ставят пароперегреватель в виде медного змеевика или другой конструкции, который нагревают горелкой. Температура в бане под перегонной колбой должна быть на 10...15°C выше, чем температура пара.

Теоретически безразлично, перегонять вещество с пропусканьем пара извне или подвергать перегонке его смесь с водой. Однако практически гетерогенная смесь кипит очень неравномерно, с толчками и, кроме того, в этом случае невозможно использование перегретого пара.

После перегонки с водяным паром органические вещества высушивают: жидкие — над соответствующими осушителями, а твердые — между листами фильтровальной бумаги, в сушильном шкафу при определенной температуре или в эксикаторе.

## 2.2.2. Хроматографические методы очистки веществ

Хроматография как метод разделения веществ была открыта русским ученым М. С. Цветом еще в 1903 г. В настоящее время этот метод широко применяется для выделения, очистки и идентификации веществ. Основой метода является различие в коэффициентах распределения веществ между двумя фазами. В зависимости от состава фаз природа этого явления может быть различной, поэтому хроматографию делят на три основных вида: адсорбционную, распределительную и ионообменную.

*Адсорбционная хроматография* основана на различной способности веществ удерживаться на твердой поверхности адсорбента (оксид алюминия, силикагель, алюмогель, активированный уголь и т. п.).

*Распределительная, или абсорбционная, хроматография* заключается в многократном повторении процессов распределения веществ между двумя несмешивающимися жидкими фазами различной полярности (подвижной и неподвижной). Однако, поскольку одна из жидких фаз нанесена на твердый носитель (сорбент), здесь процессы адсорбции и десорбции играют значительную роль.

В *ионообменной хроматографии* используются многократно повторяющиеся процессы обмена между ионами исследуемых веществ и ионами, входящими в состав ионообменных смол или адсорбированными ими. Из таких ионогенных групп следует отметить основ-

ные ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}-$ ) у анионитов и кислотные ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ) у катионитов.

В зависимости от агрегатного состояния разделяемой смеси хроматографию делят на *жидкостную*, *газовую* и *газожидкостную*. По аппаратному оформлению различают *колоночную* и *плоскостную* (бумажную и тонкослойную) хроматографию.

Для разделения и очистки твердых и жидких органических соединений чаще всего используют колоночную адсорбционную хроматографию. После пропускания раствора, содержащего смесь веществ, через колонку (рис. 21), заполненную адсорбентом, происходит их распределение по высоте. Если вещества окрашены, то

можно разрезать колонку и из соответствующего слоя адсорбента экстрагировать отдельное вещество. Иногда можно проявить бесцветные вещества, добавляя определенные реагенты, вызывающие появление окраски.

Разделение ведут *фронтальным*, *элюентным* или *вытеснительным* методами. Фронтальный метод заключается в постоянном пропускании через колонку раствора, содержащего смесь веществ. По мере продвижения раствора по колонке происходит накопление легко адсорбирующегося вещества в верхней части, а первая порция прошедшего раствора будет содержать только вещество с малой склонностью к адсорбции. Этот метод удобно применять для очистки вещества от небольшого количества примеси. Адсорбент подбирают экспериментально.

Элюентный метод заключается в пропускании раствора смеси веществ через колонку, в результате чего происходит их адсорбция, и последующем промывании колонки чистым растворителем (элюентом). При этом происходит разделение веществ по зонам в соответствии с их способностью к адсорбции. После осторожного выталкивания всего слоя адсорбента из колонки его разделяют по границам зон, если они видны, и экстрагируют

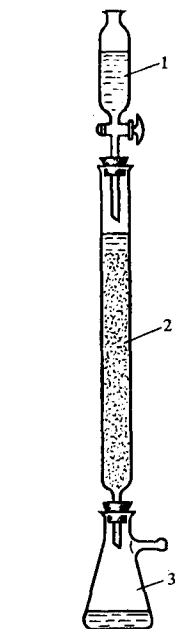


Рис. 21. Лабораторная хроматографическая установка:

1 — капельная воронка;  
2 — колонка; 3 — приемник

индивидуальные вещества подходящим растворителем при нагревании. Если зоны не видны, то во многих случаях их можно проявить, подвергая обработке определенными реагентами или облучая ультрафиолетовым светом. При невозможности проявления весь слой адсорбента делят на несколько равных частей, из каждой экстрагируют вещество и опять хроматографируют. Иногда промывание проводят последовательно рядом растворителей или их смесей с постепенно повышающейся растворяющей способностью или поляр-

ностью, тогда разделение происходит более полно. При применении полярного адсорбента, например оксида алюминия, растворитель необходимо выбирать в соответствии с так называемым «элюотропным рядом», где они располагаются в порядке возрастания их полярности:

петролейный эфир — бензин — сероуглерод — четыреххлористый углерод — бензол — хлористый метилен — хлороформ — диэтиловый эфир — этилацетат — ацетон — пропанол — метанол — вода — ледяная уксусная кислота — пиридин

Для нанесения вещества на адсорбент следует брать растворитель, стоящий по возможности ближе к началу ряда, а для проявления и элюирования — повышать полярность путем постепенного примешивания следующего в данном ряду растворителя или полной замены первоначально взятого растворителя следующим. В случае неполярного адсорбента, например активированного угля, выбирать растворители следует в обратном порядке.

При вытеснительном методе предварительно адсорбированную смесь веществ промывают в колонке раствором другого вещества, которое адсорбируется легче всех остальных. Это приводит к последовательному вытеснению и разделению остальных веществ в соответствии с их способностью к адсорбции. Так, при вытеснении двух веществ третьим, собирая порции вытекающего из колонки раствора, получают сначала раствор трудно адсорбирующегося вещества, затем смеси обоих веществ с постепенным повышением концентрации второго.

Плоскостная хроматография — бумажная и тонкослойная — осуществляется на специальной хроматографической бумаге или в тонком слое адсорбента, нанесенном на пластинку. Здесь используется распределительный метод: в порах бумаги или адсорбента содержится растворитель определенного состава, а разделение проводится растворителем другой природы, свободно перемещающимся по бумаге или пластинке. После разделения веществ по площади пятен можно судить и о количестве каждого из них. Иногда такой вид хроматографии используют для накопления чистого вещества с целью количественного и функционального анализа. Однако этот процесс очень трудоемок и требует затраты очень большого количества материалов, в частности пластинок для тонкослойной хроматографии. Типичные плоские хроматограммы приведены на рис. 22.

Газожидкостную и газовую хроматографию проводят на специальных приборах — хроматографах. В колонке с адсорбентом происходит разделение веществ при высокой температуре, а газ-носитель переносит поочередно индивидуальные вещества к детектору, с помощью которого фиксируется их выход в виде диаграммы (рис. 23), на которой каждое вещество имеет свое индивидуальное время удерживания. По площади пика можно установить относительное количество каждого компонента.

**Адсорбционная хроматография.** В качестве адсорбентов используют как полярные вещества (оксиды алюминия, магния, кальция, железа (III), сульфат и карбонат магния, гидроксид кальция, углероды и др.), так и неполярные (активированный уголь, некоторые смолы). Для разделения нейтральных и основных растворов чаще

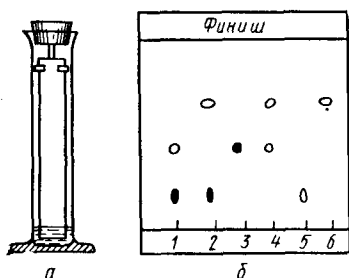


Рис. 22. Плоскостная хроматография:

*a* — установка для бумажной хроматографии; *б* — тонкослойная хроматограмма

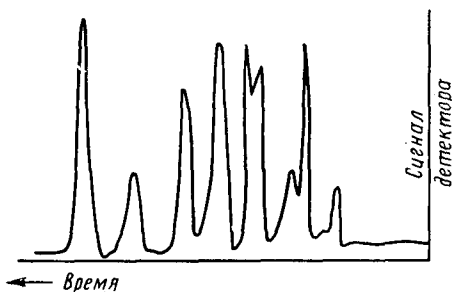


Рис. 23. Вид газожидкостной хроматограммы смеси веществ

всего используют активированный оксид алюминия, а для хроматографии кислых растворов — силикагель.

Адсорбционная способность оксида алюминия уменьшается с возрастанием содержания воды. Чем выше полярность адсорбируемого вещества, тем прочнее оно связывается с полярным адсорбентом. Поэтому смесь полярных веществ следует вводить в малополярном растворителе, а промывать после этого колонку необходимо растворителем с высокой полярностью.

В качестве хроматографической колонки используют стеклянную трубку с оттянутым нижним концом или бюретку длиной 25—30 см и диаметром 8—12 мм. На дно колонки помещают кусочек ваты и насыпают просеянный мелкий порошок адсорбента в сухом виде или в виде суспензии в том растворителе, который будет использован для хроматографирования. Адсорбент должен образовать равномерно и плотно насыпанный столбик. Сверху его также покрывают стеклянной ватой. Растворитель должен стекать со скоростью 15...20 капель в минуту. Если скорость прохождения недостаточна, то создают разрежение снизу или, наоборот, в верхнюю часть колонки подают сжатый воздух.

Колонку заполняют растворителем; когда уровень его достигнет верхней границы адсорбента, осторожно вводят раствор с таким расчетом, чтобы над поверхностью адсорбента всегда оставался небольшой слой жидкости. После прохождения через колонку всего раствора небольшими порциями наливают чистый элюент и следят за разделением веществ, если они окрашены. При разделении



бесцветных веществ отбирают последовательно равные объемы фракций, из которых отгоняют растворитель, а у полученных веществ определяют константы (температуры плавления или кипения, а также показатель преломления).

**Тонкослойная хроматография.** В настоящее время для тонкослойной хроматографии все больше используются пластинки, выпускаемые промышленностью под названием «Силуфол», которые представляют собой алюминиевую фольгу, покрытую закрепленным слоем адсорбента и люминофора. Самодельные пластинки обычно вырезают из стекла. В качестве адсорбента для закрепленного слоя можно использовать оксиды алюминия, магния и кальция, силикагель и т. д. в смеси со связующими веществами (гипс, рисовый крахмал) и водой. Смесь в виде кашицы наносят на пластинку и специальным валиком равномерно раскатывают, создавая слой толщиной 2 мм. Затем пластинку высушивают при 110...120°C. Режим сушки должен быть таким, чтобы в слое адсорбента не образовалось трещин.

Для приготовления тонкого незакрепленного слоя используют оксид алюминия или силикагель, которые наносят на пластинку и разравнивают валиком.

Для проведения хроматографии на подготовленной или стандартной пластинке проводят линию старта на расстоянии 1,5...2 см от нижнего края. На нее капилляром наносят по 2...3 капли растворов исследуемых веществ и раствора-«свидетеля» на расстоянии 1,5...2 см друг от друга. Растворителю дают испариться, затем устанавливают пластинку в вертикальном или наклонном положении в кювете, на дно которой налит элюент слоем 1...1,5 см. При незакрепленном слое угол наклона не может превышать 30°. Уровень элюента должен быть ниже стартовой линии. Поскольку в качестве элюента чаще всего используют смеси веществ, имеющих различную летучесть, в определенном объемном соотношении, кювету плотно закрывают, чтобы не нарушать состава элюента в процессе хроматографирования за счет испарения.

Когда растворитель дойдет почти до края пластинки, ее вынимают и отмечают фронт растворителя. Окрашенные вещества четко обозначаются в виде отдельных пятен. Бесцветные вещества можно проявить, обрызгивая поверхность подходящим реагентом либо помещая пластинку после высушивания в атмосферу легко адсорбирующегося окрашенного вещества (например, паров иода) на 5...10 мин. После испарения на воздухе избытка иода ярко обозначаются контуры пятен разделенных веществ. На пластинках «Силуфол» проявление производится ультрафиолетовым излучением.

Положение пятен характеризуется отношением расстояния от точки старта до середины пятна к расстоянию, пройденному растворителем от линии старта. Это отношение ( $R_f$ ) является индивидуальной характеристикой каждого вещества в данной системе.

Однако оно в большой степени зависит от температуры, качества сорбента и состава элюента. Поэтому, если это возможно, хроматографирование проводят в присутствии так называемого «свидетеля», т. е. чистого вещества, присутствие которого предполагается в исследуемом растворе. Раствор «свидетеля» наносится на ту же пластинку.

**Бумажная хроматография.** Этот метод имеет много общего с тонкослойной хроматографией. В качестве носителя используется фильтровальная бумага, содержащая в порах адсорбированную воду. Однако в этом случае не происходит разделение между фазами, так как процесс проводят растворителями, смешивающимися с водой.

1—2 капли раствора наносят на стартовую линию в 3—4 см от нижнего края бумажной полосы, которую затем подвешивают вертикально, опустив нижний конец в органический растворитель (восходящая хроматография), содержащий воду и смешивающийся с водой в значительной степени, например бутанол, коллидин и т. п. Когда растворитель поднимается по полосе за счет капиллярных сил, вещества распределяются между стационарной водно-целлюлозной фазой и подвижной (обычно органической) фазой. Расстояние, которое проходит вещество в строго контролируемых условиях (состав растворителя, температура, сорт бумаги, продолжительность процесса, герметичность сосуда, насыщенного парами растворителя), определяется, как и в случае тонкослойной хроматографии, величиной  $R_f$ , которая является такой же индивидуальной характеристикой каждого вещества, как температура плавления и удельное вращение. Однако в отличие от них величина  $R_f$  не зависит от примесей.

При восходящем методе растворитель против сил тяготения поднимается не более чем на 30 см, что может оказаться недостаточным для разделения веществ. Поэтому часто применяют нисходящий метод, помещая верхний конец полосы в подвешенную лодочку с растворителем.

Более совершенным является метод двумерной хроматографии на бумаге. Смесь наносят в угол квадратного листа фильтровальной бумаги и производят хроматографирование в одном направлении. Полученные пятна подвергают хроматографированию в другом растворителе, повернув лист на  $90^\circ$ . Поскольку вещества имеют разные  $R_f$  в различных растворителях, то происходит их дальнейшее разделение.

Для более быстрого разделения применяют метод круговой хроматографии, в котором анализируемую смесь помещают в центр круглого листа фильтровальной бумаги, вырезают тонкую полоску по радиусу и погружают ее в растворитель. При этом полоска работает как фитиль, по которому поступает растворитель. Вещества разделяются в виде концентрических кругов.

**Газожидкостная хроматография.** Если неподвижная фаза в хроматографических системах должна быть либо твердой, либо жидкой, то подвижная фаза может быть и газообразной. В соответствии с этим существует две системы: газовая хроматография на твердой фазе и газожидкостная хроматография.

При газожидкостной хроматографии образец вводят в установку, откуда вещества в виде паров выносятся инертным газом (азот, гелий, аргон) и проходят через стационарную жидкую фазу, нанесенную на твердый носитель (кизельгур, цеолит). Распределение происходит между жидкой и газовой фазами, и компоненты смеси передвигаются только за счет движения газовой фазы. При постоянных условиях опыта (давление, температура, носитель, стационарная фаза, скорость потока) время от момента введения образца до выхода вещества из колонки, называемое *временем удерживания*, является характерным для каждого индивидуального вещества. Мерой количества вышедшего соединения служит площадь пика на хроматограмме, которая на современных хроматографах записывается автоматически. В качестве детектора для определения количества выходящего газа применяются приборы, измеряющие теплопроводность смесей элюата и газа-носителя.

Газожидкостная хроматография обладает двумя преимуществами по сравнению с плоскостной распределительной хроматографией. Во-первых, скорость распределения вещества между подвижной газовой фазой и стационарной жидкой фазой (в виде пленки) намного выше, чем в случае жидкой подвижной фазы. Во-вторых, этот способ дает возможность разработать чувствительные и точные методы детектирования и автоматической регистрации фракций газового элюата. Однако применение метода ограничено устойчивостью разделяемых веществ при температурах, необходимых для создания достаточного давления пара, а также сложностью аппаратуры.

### **2.2.3. Химические методы очистки**

В тех случаях, когда вещества образуют азеотропные смеси, а другими физическими методами (кристаллизация, экстракция) разделить их также не удастся, применяют химические методы очистки. Большей частью это относится к органическим растворителям, чистота которых в значительной степени определяет успех синтеза. Чаще всего приходится освобождать растворитель от остатка воды, которая не может быть полностью удалена отгонкой. Однако промышленные образцы растворителей могут содержать и другие примеси. Например, бензолу всегда сопутствует тиофен, гомологам бензола — соответствующие гомологи тиофена, простые эфиры в процессе хранения образуют пероксиды и т. д. Поэтому в каждом конкретном случае в зависимости от возможных

примесей разрабатывают индивидуальный способ очистки, хотя для соединений одного класса имеются и общие методы.

**Бензол.** Технический бензол содержит около 0,05% тиофена, который нельзя отделить от бензола ни фракционной перегонкой, ни дробной кристаллизацией. Наличие тиофена обнаруживают «индофениновой» реакцией: 3 мл бензола встряхивают с раствором 10 мл изатина в 60 мл концентрированной серной кислоты и оставляют стоять на 15...20 мин. Окрашивание серноокислотного слоя в сине-зеленый цвет указывает на присутствие тиофена. Для удаления тиофена из бензола используют его способность сульфироваться концентрированной серной кислотой, тогда как бензол в этих условиях не вступает в реакцию.

Технический бензол встряхивают несколько раз по 20...30 мин с отдельными порциями концентрированной серной кислоты (10% от объема бензола). После отстаивания отделяют нижний кислотный слой. Обработку ведут до тех пор, пока кислотный слой не останется бесцветным или слабо окрашенным в желтоватый цвет, а проба на тиофен станет отрицательной. Очищенный бензол промывают два раза водой, 10%-ным раствором гидроксида натрия, снова водой, а затем высушивают безводным хлоридом кальция и перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 80—81°C,  $n_D^{20} = 1,5011$ .

Бензол представляет собой легко воспламеняющуюся жидкость с температурой вспышки —10,7°C. Пары бензола образуют с воздухом взрывоопасные смеси с нижним пределом взрываемости 1,4% (по объему) и верхним 6,7%. При вдыхании паров бензола поражается нервная система, появляются головные боли, тошнота, наркотическое действие. Бензол является кровяным и сосудистым ядом. Попадание на кожу может вызвать дерматит.

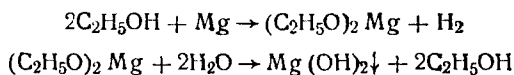
Аналогично описанному проводят очистку толуола, следя за тем, чтобы температура не превышала 25...30°C, так как толуол сульфuriруется легче бензола.

**Спирты.** Продажный этиловый спирт-ректификат представляет собой азеотропную смесь, содержащую обычно 95,6% этанола и 4,4% воды. Для многих целей используется спирт, называемый «абсолютным», с содержанием основного вещества не менее 99,5%. В промышленности такой спирт получают азеотропной перегонкой с бензолом, а в лаборатории — обезвоживанием с помощью свежеприготовленного оксида кальция. Для получения последнего в муфельной печи прокаливают небольшие куски чистого мрамора при 800...1000°C в течение 4...6 ч. Сразу после охлаждения образовавшийся оксид переносят в хорошо закрывающуюся банку или в колбу для абсолютирования спирта. Продажный оксид рекомендуется перед употреблением прокалить в течение 1...2 ч.

В круглодонную колбу вместимостью 2 л помещают 1 л спирта-ректификата, вносят 220...250 г свежепрокаленного оксида

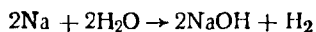
кальция, смесь энергично кипятят с обратным холодильником на водяной бане в течение 6...8 ч и оставляют стоять за ночь, закрыв верхний конец холодильника хлоркальциевой трубкой. Затем заменяют обратный холодильник дефлегматором и нисходящим холодильником и спирт перегоняют. Первые 15...20 мл дистиллята отбрасывают, а остальной спирт собирают сразу в склянку, в которой его предполагают хранить. Абсолютный спирт очень гигроскопичен и поэтому его надо хранить в склянке с притертой пробкой. Температура кипения этанола 78,16°C, а ректификата — 78,3°C,  $n_D^{20}=1,3613$ .

В ряде случаев необходима еще более высокая концентрация спирта. Этого можно добиться действием магния или натрия. При использовании магния его гидроксид остается в осадке:

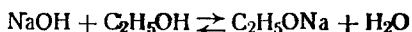


В круглодонную колбу вместимостью 2 л, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 5 г магниевой стружки, 0,5 г иода и приливают 70...75 мл абсолютного этилового спирта. Смесь нагревают до тех пор, пока окраска иода не исчезнет. Если водород выделяется медленно, то добавляют еще 0,5 г иода и продолжают нагревать, пока весь магний не превратится в этилат. После этого в колбу вливают 900 мл абсолютного спирта и кипятят смесь в течение 30 мин. Затем колбу охлаждают, заменяют обратный холодильник нисходящим, герметично присоединяют приемник через алонж с хлоркальциевой трубкой и перегоняют. Если соблюдать все меры предосторожности против попадания влаги воздуха, то чистота полученного спирта превышает 99,95%. Такой обезвоженный спирт чрезвычайно гигроскопичен.

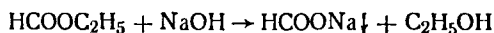
Натрий в отличие от магния прежде всего реагирует с водой:



Образовавшаяся щелочь подвергается алкоголизу, при котором устанавливается равновесие:

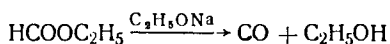


Следовательно, таким способом полностью удалить воду невозможно. Однако, добавляя избыток этилового эфира какой-нибудь карбоновой кислоты (например, этилформиата), можно заставить гидроксид натрия необратимо прореагировать по уравнению



Формиат натрия растворим в спирте очень мало и выделяется в виде осадка. Избыток этилформиата в присутствии этилата нат-

рия каталитически разлагается при температуре кипения этилового спирта:

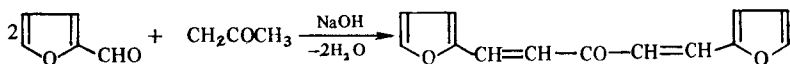


Получаемый этим путем спирт содержит 99,97% основного вещества.

Описанные способы используются для практически полного обезвоживания и других спиртов (метилового, пропилового, изопропилового, изоамилового, гексилового и т. д.).

В отличие от этанола метиловый спирт не образует с водой азеотропной смеси и поэтому может быть освобожден от нее фракционной перегонкой с хорошо действующей колонкой. Однако его можно абсолютировать и всеми указанными выше методами. Нагревание с оксидом кальция позволяет получить метанол с содержанием воды не более 0,1% при условии, что 0,1 часть спирта отбрасывается в качестве предгона и столько же остается в перегонной колбе. Перегонкой с метилатом магния можно получить совершенной сухой спирт.

Синтетический метанол может содержать до 0,1% ацетона. Если же его содержание больше, то ацетон удаляют обработкой фурфуролом и щелочью. В круглодонную колбу вместимостью 2 л, снабженную обратным холодильником, помещают 1 л метанола, 50 мл свежеперегнанного фурфуrolа, 120 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия и кипятят смесь в течение 10...12 ч. Образующийся дифурфуральацетон и другие высококипящие вещества оседают в виде смолообразной массы:

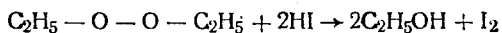


После этого метиловый спирт перегоняют с хорошо действующим дефлегматором, отбрасывая первые 15...20 мл, в которых содержатся следы формальдегида.

Спирты являются легковоспламеняющимися жидкостями, обладают наркотическим действием, поражают центральную нервную систему, печень, сердечно-сосудистую систему и т. д. Высшие спирты вызывают дерматиты. Особую опасность представляет метиловый спирт, температура вспышки которого 1°C. Пары метанола образуют с воздухом взрывоопасные смеси с нижним пределом взрываемости 5,5% (по объему) и верхним 21,0%. Кроме того, при вдыхании они действуют одурманивающе, вызывают ухудшение зрения, потерю сознания, перебои в работе сердца. Прием внутрь 5...10 мл вызывает тяжелое отравление, а прием около 30 мл приводит к смерти. Температура кипения метанола 64,7°C,  $n_D^{20}=1,3286$ .

**Простые эфиры.** Одним из наиболее распространенных раст-

ворителей и в то же время одним из наиболее опасных легковоспламеняющихся веществ является диэтиловый эфир, имеющий температуру вспышки —41°С. Пары эфира образуют с воздухом взрывоопасные смеси с пределами взрываемости 2,3 и 7,7% (по объему). Пары эфира в 2,5 раза тяжелее воздуха и поэтому распространяются по горизонтальной поверхности рабочего стола, что приводит к их воспламенению от горелки, находящейся от работающего с эфиром на расстоянии 1,5... 3 м. При стоянии на свету в соприкосновении с воздухом эфиры окисляются с образованием различных весьма нестойких и взрывоопасных соединений пероксидной природы, которые при перегонке эфира концентрируются и могут вызвать сильный взрыв. Поэтому прежде чем начать работу с любым простым эфиром, надо провести испытание на присутствие пероксидов. Для этого пробу эфира (2... 3 мл) встряхивают в пробирке с равным объемом 2%-ного раствора иодида калия, подкисленного несколькими каплями разбавленной соляной кислоты. Появление бурого окрашивания эфирного слоя или синей окраски при добавлении раствора крахмала указывает на присутствие пероксидов, например:

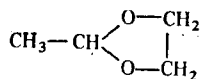


Удалить пероксиды можно действием щелочей или восстановителей — сульфита натрия или соли железа (II). В первом случае эфир встряхивают с порошкообразным гидроксидом калия. Восстановление осуществляют насыщенным на холоду и разбавленным затем в три раза водой раствором сульфита натрия или концентрированным подкисленным раствором соли железа (II). Очистку ведут до тех пор, пока проба перестанет давать реакцию на пероксиды. На 1 л эфира берут около 70 г щелочи, 70... 75 мл раствора сульфита натрия или 10... 20 мл концентрированного раствора соли железа (II), разбавленного 100 мл воды. Исходный раствор соли железа готовят из 60 г кристаллического сульфата железа (II), 6 мл концентрированной серной кислоты и 110 мл воды либо из 100 г хлорида железа (II), 42 мл концентрированной соляной кислоты и 85 мл воды.

Очищенный от пероксидов эфир для удаления примеси этилового спирта промывают водой, а затем насыщенным на холоду раствором хлорида кальция. Промытый эфир переливают в склянку, закрывающуюся корковой пробкой, вносят в нее 150 г безводного хлорида кальция и оставляют стоять не менее чем на сутки, время от времени перемешивая смесь. Затем эфир фильтруют через большой складчатый фильтр в чистую, сухую склянку, следя за тем, чтобы все горелки в радиусе 3 м были выключены. В эфир вносят тонко нарезанные кусочки натрия, очищенного от оксидов, и закрывают корковой пробкой с хлоркальциевой трубкой. Если водород больше не выделяется и поверхность свежих кусочков натрия остается блестящей, то склянку закрывают хорошей кор-

ковой пробкой и ставят в темное место. Если поверхность натрия сильно изменилась, необходимо отфильтровать эфир в другую сухую темную склянку и повторить обработку натрием. Иногда эфир дополнительно перегоняют над натрием со всеми предосторожностями, используя предварительно нагретую воздушную баню. Чистый эфир кипит при температуре  $34,6^{\circ}\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,3528$ .

Все большее распространение в качестве растворителя находит 1,4-диоксан. Технический продукт содержит примеси воды, ацетальдегида и заметные количества этиленацетала ацетальдегида:



При длительном хранении в нем также образуются пероксиды. Поэтому очистку надо начинать с их удаления путем длительного (6... 8 ч) кипячения с порошкообразным КОН (60... 70 г на 1 л диоксана) при механическом перемешивании в колбе с обратным холодильником. Затем с помощью разбавленной соляной кислоты гидролизуют этиленацеталь ацетальдегида. Для этого в круглодонную колбу вместимостью 1,5... 2 л, снабженную обратным холодильником и стеклянной изогнутой трубкой, помещают 1 л диоксана, 14 мл концентрированной соляной кислоты и 100 мл воды. Смесь кипятят в течение 6... 12 ч, пропуская через нее слабый ток азота для удаления образующегося ацетальдегида. Затем колбу охлаждают и добавляют при перемешивании кусочки гидроксида калия до тех пор, пока он не перестанет растворяться. Отделив образовавшийся водный слой, диоксан переливают в склянку, где выдерживают над твердым гидроксидом калия, время от времени встряхивая содержимое. После этого диоксан переносят в колбу с обратным холодильником и кипятят над натрием в течение 6... 12 ч, пока реакция не прекратится и поверхность натрия будет оставаться блестящей. Тогда диоксан перегоняют над натрием и хранят с соответствующими предосторожностями.

Диоксан является наркотиком, ядом печени и почек. Пары диоксана вызывают раздражение слизистых оболочек. Температура кипения диоксана  $101,5^{\circ}\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,4223$ , температура вспышки  $5^{\circ}\text{C}$ .

**Ацетон.** Технический ацетон содержит примеси воды, метанола и уксусной кислоты. Ацетон чрезвычайно легко воспламеняется (температура вспышки  $16,7^{\circ}\text{C}$ ). Его пары образуют с воздухом взрывоопасные смеси с пределами взрываемости 2,55—12,8%. Поэтому при работе должны приниматься меры предосторожности против пожара и взрыва.

Для очистки 1 л ацетона смешивают с 300—350 мл воды и перегоняют на водяной бане из круглодонной колбы вместимостью



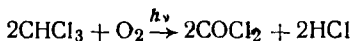
2 л с дефлегматором высотой 25—30 см, собирая фракцию, кипящую до 70°C. Эту фракцию помещают в колбу с хорошо действующим обратным холодильником, добавляют растертый в порошок перманганат калия (4... 5 г на 1 л ацетона) и кипятят на водяной бане 4—5 ч до обесцвечивания раствора, Затем добавляют еще 2 г перманганата и кипятят 1 ч. Если раствор за это время не обесцветится, то обратный холодильник заменяют нисходящим и отгоняют ацетон.

Для высушивания ацетон помещают в колбу с обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой, добавляют безводный хлорид кальция (120 г на 1 л) и кипятят, дважды заменяя осушитель через каждые 5... 6 ч. Переливать ацетон на свежий осушитель следует как можно быстрее, так как ацетон очень жадно поглощает влагу.

Окончательно ацетон перегоняют над хлоридом кальция. Температура кипения ацетона 56,24°C,  $n_D^{20} = 1,3591$ .

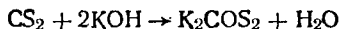
**Хлороформ.** Продажный хлороформ содержит около 1% этанола, который прибавляется в качестве стабилизатора. Примесь спирта удаляют многократным встряхиванием с 5... 6 частями воды (2:1 по объему). Затем очистку ведут концентрированной серной кислотой (5% от объема хлороформа каждая порция) до тех пор, пока кислота не перестанет окрашиваться, тщательно промывают от кислоты водой в делительной воронке, а затем отделяют от воды, сушат безводным поташом и перегоняют над небольшим количеством оксида фосфора (V). Температура кипения хлороформа 61,3°C;  $n_D^{20} = 1,4456$ . **Хлороформ нельзя сушить натрием — взрывает!**

Чистый, не содержащий спирта хлороформ следует хранить в темноте в коричневых склянках, чтобы предотвратить фотохимическое образование фосгена:



Хлороформ является наркотиком, действует также на обмен веществ. Иногда возможно отравление образующимся фосгеном.

**Тетрахлорид углерода.** Технический тетрахлорид углерода может содержать до 4% сероуглерода. Для очистки 1 л его помещают в круглодонную колбу вместимостью 2 л, снабженную мешалкой и обратным холодильником, прибавляют раствор 114 г гидроксида калия в 100 мл воды и 100 мл этанола. В течение 30 мин при энергичном перемешивании выдерживают смесь при температуре 50—60°C. За это время сероуглерод прореагирует с гидроксидом калия:



Отделив щелочной слой, тетрахлорид углерода промывают водой и опять повторяют щелочную очистку половинным количеством водно-спиртового раствора щелочи. После промывания водой про-

водят несколько раз обработку концентрированной серной кислотой (каждый раз ее берут 5% от объема  $\text{CCl}_4$ ) до прекращения окрашивания. После этого тетрахлорид углерода тщательно промывают водой, высушивают безводным хлоридом кальция и перегоняют, предохраняя от влаги. Т. кип.  $76,8^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,4603$ .

**Тетрахлорид углерода нельзя сушить натрием — происходит взрыв!** Тяжелые пары тетрахлорметана не воспламеняются, однако при соприкосновении с пламенем или раскаленными предметами в присутствии воздуха он разлагается с образованием фосгена.

Тетрахлорид углерода, подобно хлороформу, является наркотиком, но вызывает более тяжелые изменения в организме.

## 2.2.4. Очистка и разделение газов

Газы представляют собой наиболее подвижные системы, молекулы которых мало связаны друг с другом. Обычно растворимость газов в жидкостях невелика. Однако газы, имеющие сильнополярные связи ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и т. п.), могут диссоциировать в воде и других полярных протонных растворителях. В этом случае растворимость резко возрастает. Возможны и другие типы взаи-

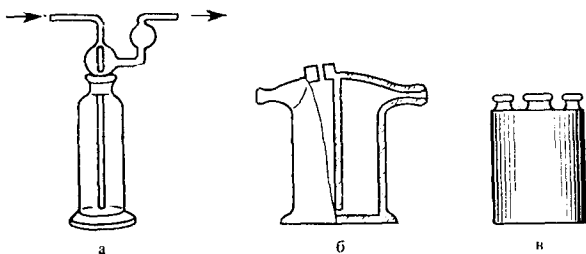


Рис. 24. Поглотительные склянки:  
а — Дрекслея; б — Тищенко; в — Вульфа

модействия с растворителем, например за счет эффективной неподеленной пары электронов (аммиак, амины). Это позволяет избирательно поглощать отдельные компоненты газовой смеси. Так, кислые газы ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и т. п.) поглощают основаниями, а основные газы ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{RNH}_2$ ,  $\text{R}_2\text{NH}$  и т. п.) — кислотами. В этих случаях выделить поглощенный газ довольно трудно. Однако есть растворители, которые поглощают отдельные газы обратимо и в то же время достаточно полно; например, этанол хорошо поглощает на холоду диоксид углерода, а при небольшом нагревании последний выделяется.

Для очистки газов от воды их пропускают через концентрированную серную кислоту, если газ с ней не взаимодействует, либо

через твердый осушитель (безводный хлорид кальция, силикагель, твердая щелочь и т. п.) при том же условии. В первом случае пользуются поглотительными склянками Дрекслея, Вульфа или Тищенко (рис. 24), куда кислоту наливают не более чем на  $\frac{2}{3}$  высоты, а в последнюю — не более чем на  $\frac{1}{4}$ . Твердый поглотитель помещают в поглотительную колонку или в U-образную трубку.

Аналогично этому проводят поглощение других компонентов, используя соответствующие жидкие или твердые поглотители (реагенты).

Разделение газов можно проводить также с помощью уже описанной газожидкостной или газовой хроматографии, которая в этом случае не требует использования высокой температуры. В настоящее время разработаны приборы для препаративной хроматографии, позволяющие накапливать значительные количества чистых веществ для их дальнейшего исследования.

### Вопросы и упражнения

1. Разделение методов очистки по агрегатному состоянию веществ очень относительно. В чем заключается эта относительность? Какие методы очистки и разделения веществ являются общими для всех агрегатных состояний вещества? Приведите примеры.

2. В чем сходны и чем различаются методы дробной кристаллизации и фракционной перегонки?

3. Какой результат должен быть при перегонке смеси двух веществ, образующих азеотропную смесь с минимальной температурой кипения? С максимальной температурой кипения?

4. Предложите метод очистки и осушки тетрагидрофурана. Какие примеси возможны в этом соединении? Какие меры предосторожности надо соблюдать при проведении этой работы?

5. Приведите классификацию хроматографических методов разделения и очистки веществ. Какие из них наиболее удобны для получения чистых веществ?

6. В каких случаях приходится применять химические методы очистки веществ? С помощью какой реакции можно освободить углеродород от примеси: а) воды, б) спирта, в) альдегида, г) карбоновой кислоты, д) фенола, е) амина, ж) сложного эфира?

7. Сформулируйте законы Д. П. Коновалова. Каким образом, используя эти законы, можно предсказать ход перегонки?

8. Температура кипения воды при нормальном давлении  $100^{\circ}\text{C}$ , а абсолютного этилового спирта  $78,3^{\circ}\text{C}$ . Азеотропная смесь, содержащая 95,5% спирта, кипит при  $78,16^{\circ}\text{C}$ . Можно ли при перегонке смеси равных объемов спирта и воды получить абсолютный этиловый спирт?

### 2.3. ОЦЕНКА ЧИСТОТЫ ВЕЩЕСТВА

Критериями чистоты вещества могут служить различные физические свойства, которые являются постоянными для индивидуальных веществ и меняются в присутствии примесей. К ним относятся температура плавления твердого вещества, температура кипения жидкости, плотность, показатель преломления. В отсут-

ствии примесей можно удостовериться по хроматограмме вещества. Все измерения должны проводиться при определенных условиях, поскольку, например, температуры плавления и кипения индивидуальных веществ зависят от давления, плотность и показатель преломления — от температуры, а хроматографическое разделение — от состава элюента. Точность измерения зависит от правильности показания приборов, поэтому термометры и мерная посуда должны быть тщательно откалиброваны. Существенную роль играет чистота посуды.

### 2.3.1. Подготовка посуды

**Мытье посуды.** Мерная посуда — цилиндры, мензурки, пипетки, бюретки, мерные колбы, пикнометры — должны быть предварительно вымыты, высушены и прокалиброваны. Для выбора способа мытья посуды в каждом случае необходимо знать, какими веществами она загрязнена и каковы их свойства. Если на поверхности посуды нет нерастворимых в воде веществ (смол, жиров и т. п.), то мыть ее следует теплой водой. Если на стекле имеется налет каких-либо солей, то посуду очищают щеткой или ершом, предварительно смочив их водой. При этом надо следить, чтобы нижний конец ерша не ударялся о дно и стенки посуды. Значительно лучших результатов можно достичь, если мыть посуду струей водяного пара, но этот способ требует длительного времени (около 1 ч). Эффективным является использование мыла, синтетических моющих средств, 10%-ного раствора фосфата натрия или соды совместно с кусочками фильтровальной бумаги либо асбеста. При встряхивании колбы бумага или асбест механически удаляют со стенок приставшие к ним загрязнения. Однако мерную посуду с узким горлом (мерные колбы, пикнометры) мыть с помощью бумаги или асбеста не следует, так как возможно закупоривание горла набухшими волокнами.

Для удаления из посуды смолистых, жирowych и других органических веществ, не растворяющихся в воде, иногда используют различные органические растворители, такие, как диэтиловый эфир, ацетон, спирты, петролейный эфир, бензин, скипидар, тетрагидрид углерода, бензол, толуол, ксилолы, диметилацетамид, диметилформамид, диметилсульфоксид и др. Очистку можно также вести парами органических растворителей. Однако большинство из них огнеопасно, поэтому работать с ними следует вдали от огня. Загрязненные органические растворители собирают каждый отдельно и затем регенерируют их дистилляцией.

Промытую посуду обрабатывают затем хромовой смесью или другими окислителями. Для приготовления хромовой смеси в концентрированную серную кислоту добавляют около 5% измельченного кристаллического дихромата калия и осторожно нагрева-

ют на водяной бане до полного его растворения. Если применяют дихромат натрия, то 6 г этой соли растворяют в 100 мл воды, а затем осторожно добавляют 100 мл серной кислоты плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>. Такую смесь используют в самых различных случаях, за исключением тех, когда посуда загрязнена нефтепродуктами, воском, минеральными маслами. В этих случаях посуду моют паром или органическими растворителями.

При мытье хромовой смесью посуду сначала споласкивают водой, лучше горячей, а затем наливают в нее слегка подогретую (40—50°C) смесь до  $\frac{1}{3}$  объема и осторожно смачивают внутренние стенки сосуда, после чего смесь выливают в склянку, где она постоянно хранится, стараясь смочить полностью края сосуда. Смоченной хромовой смесью посуде дают постоять несколько минут, а затем моют теплой водой, сначала водопроводной, а потом два раза дистиллированной. В пипетки хромовую смесь набирают с помощью резиновой груши. Удлиненные трубки, пипетки, бюретки обычно помещают в толстостенный цилиндр, высота которого более половины их длины, и заливают хромовой смесью. Через некоторое время их опускают другим концом. Хромовую смесь используют многократно, пока она не приобретет темно-зеленую окраску.

В качестве моющих средств можно использовать раствор 200 г дихромата калия в 1 л концентрированной азотной кислоты, подкисленный серной кислотой 5%-ный раствор перманганата калия, смесь равных объемов 6 н. раствора HCl и 5...6%-ного раствора пероксида водорода (вместо соляной кислоты можно использовать уксусную). Все эти смеси, кроме раствора перманганата калия, могут служить длительное время.

Стеклянная посуда считается чистой, когда на стенках ее не образуется отдельных капель и вода оставляет равномерную тонкую пленку. Если достичь этого каким-либо методом не удастся, то мытье повторяют, применяя другие моющие средства. При выборе моющих средств следует учитывать состав загрязнений. Нельзя, например, мыть посуду, в которой находились соединения бария, смесями, содержащими серную кислоту, и т. п.

**Калибрование посуды.** Мерную посуду при выполнении точных измерений необходимо калибровать. Вследствие неодинакового внутреннего диаметра бюретки по всей длине или неравномерной толщины стенок пипетки, а иногда в результате ошибок, допущенных на фабрике-изготовителе, показания мерной посуды могут не соответствовать действительной вместимости. Перед проверкой бюретки, пипетки, пикнометры, мерные колбы тщательно моют, высушивают и охлаждают до комнатной температуры. Проверку пипеток и бюреток следует проводить при температуре, указанной на них. Взвешивание производят с точностью, соответствующей вместимости мерной посуды. Так, при калибровании бюреток, пипеток, мерных колб вместимостью 10...100 мл массу

определяют на технохимических весах, а при меньших — на аналитических.

Для проверки пипетки ее наполняют дистиллированной водой до метки, затем эту воду сливают в заранее взвешенный бюкс и вновь взвешивают. При сливании воды ее нельзя выдувать, меняя скорость истечения жидкости. Все измерения откалиброванной пипеткой проводят одинаково, точно так же, как это делалось при калибровании. Проверку проводят 3...4 раза, берут среднюю массу воды, находят в таблице ее плотность при температуре измерений и вычисляют объем.

Мерную колбу или пикнометр взвешивают вместе с пробкой, наполняют дистиллированной водой до метки, закрывают и вновь взвешивают. Воду сливают, снова наливают до метки и опять взвешивают. Определение повторяют 3...4 раза, находят среднюю массу воды и по ее плотности при данной температуре вычисляют объем сосуда.

У бюретки сначала проверяют полную вместимость, а затем уменьшают по 1 или по 5 мл. Например, у бюретки вместимостью 25 мл определяют массу всего объема, а затем 24, 23 мл и т. д., либо 20, 15 мл и т. д. в зависимости от требуемой точности. По полученным данным из 2...3 измерений составляют таблицу поправок.

### 2.3.2. Калибрование термометров

Определение таких физических констант веществ, как температуры плавления и кипения, производят термометрами, которые градуируются на заводах-изготовителях при полном погружении ртутного столбика в пар или жидкость. При работе в лаборатории выступающая часть столбика находится в более холодном воздухе, она расширена меньше, чем остальная масса, поэтому термометр всегда показывает температуру ниже истинной. Кроме того, показания термометра находятся в зависимости от условий, в которых он работал. Если, например, термометр длительное время нагревать до высокой температуры, его нулевая точка смещается вверх, причем это смещение может достичь 20°C. Совершенно нормальные условия работы термометра также приводят к некоторому смещению точки 0°C. Это явление называется *термическим последствием*. Оно вызвано тем, что расширившееся при нагревании стекло, остывая, не сразу приобретает свой первоначальный объем. Учитывая это явление, откалиброванные термометры, используемые для установления температур плавления и кипения, должны периодически проверяться. Как калибрование, так и проверка термометров заключается в сравнении показаний их с табличными значениями температуры фазовых переходов при плавлении и кипении стандартных веществ (см. Приложение V).

В первую очередь проверяют правильность показаний термо-

метра при 0 и 100°C. Для создания температуры 0°C используют тающий лед, по возможности освобожденный от воздуха. Для его получения замораживают свежеперегнанную воду, выдержанную некоторое время в вакуум-эксикаторе. Разбитый на куски величиной с горошину чистый лед кладут в стакан и обливают таким количеством дистиллированной воды, чтобы вытеснить воздух и получить кашичу. В эту смесь опускают термометр, следя, чтобы его шарик не касался дна и стенок. Отмечают положение ртути, и если в течение нескольких минут показание термометра остается постоянным, эту точку записывают. Разность между показанием термометра и 0°C представляет собой поправку при температурах, близких к нулю.

Для проверки точки 100°C в колбу Вюрца вместимостью 100 мл с высоко припаянной отводной трубкой наливают дистиллированную воду (до  $\frac{1}{3}$  объема), помещают несколько «кипелок» и при помощи корковой пробки укрепляют термометр в шейке колбы таким образом, чтобы шарик ртути находился не менее чем на 0,5 см ниже края отверстия отводной трубки и не касался стенок колбы. После того как вода закипит и столбик ртути установится на определенном уровне, делают отсчет. Одновременно по барометру фиксируют атмосферное давление. Разность между показанием термометра и температурой кипения воды при отмеченном давлении, которую берут из таблицы, является поправкой для термометра при температурах, близких к 100°C.

### 2.3.3. Определение температур плавления и кипения веществ

Температура плавления является физической константой индивидуального вещества и определяется для каждого нового, впервые полученного соединения. В этом случае вещество подвергается многократной очистке различными методами (перекристаллизация из разных растворителей, возгонка, вакуумная перегонка и т. д.) и после каждой определяется температура плавления. Фиксируется максимальная величина, не изменяющаяся после очистки различными методами. Если это возможно, чистоту вещества следует проверить хроматографическим методом. Для известных веществ температуру плавления определяют с целью их идентификации и установления чистоты.

Способ, описанный для установления точки плавления льда, требует значительного количества чистого вещества, получение которого связано с определенными трудностями. Поэтому обычно определение температуры плавления ведут в капилляре, опущенном вместе с термометром в нагреваемый сосуд. Приборы могут быть различной конструкции (рис. 25). Капилляры для определения температуры плавления вытягивают из тщательно вымытой и высушенной легкоплавкой стеклянной трубки диаметром 10... 12 мм, нагревая ее на пламени горелки. Внутренний диаметр ка-

пилляра должен составлять 0,6... 1,0 мм. Капиллярную нить разрезают острым напильником на кусочки длиной 35... 40 мм, стараясь, чтобы поверхность среза была ровной, иначе трудно будет набирать вещество в капилляр. Отобранные капилляры запаивают с одного конца в пламени горелки.

Хорошо измельченное в порошок вещество собирают горкой в ступке и свободным концом капилляра набирают вещество, которое смещают к запаянному концу осторожным постукиванием о стол, а затем утрамбовывают, бросая капилляр через вертикально поставленную на стол стеклянную трубку высотой 90... 100 см. При необходимости процесс повторяют до тех пор, пока уплотненный слой не будет занимать 2... 2,5 мм.

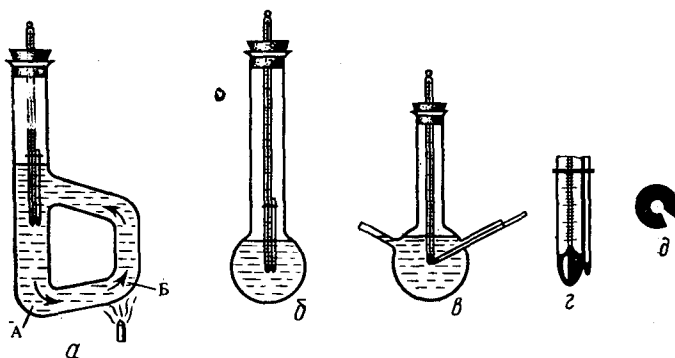


Рис. 25. Приборы для определения температуры плавления: а — прибор Тиле с естественной циркуляцией жидкости (часть между точками А и В обматывают тонким асбестовым картоном); б и в — упрощенные приборы; г — схема крепления капилляра к термометру; д — сечение пробки для термометра

При определении температуры плавления следует пользоваться проверенным термометром. Нагревание проводят таким образом, чтобы скорость повышения температуры вблизи точки плавления не превышала  $0,5^{\circ}\text{C}$  в 1 мин. В качестве теплоносителя в зависимости от измеряемой температуры плавления можно использовать глицерин (до  $150^{\circ}\text{C}$ ), безводную серную кислоту (до  $300^{\circ}\text{C}$ ). Однако эти вещества гигроскопичны, а при поглощении воды температура кипения их уменьшается. Вместо серной кислоты иногда используют парафиновое масло, однако оно менее теплопроводно, чем серная кислота, что вносит ошибку в измерение вследствие неравномерности нагревания прибора. Для измерения более высоких температур плавления лучше всего воспользоваться медным или алюминиевым блоком (рис. 26).

Определение температуры кипения проводят при перегонке жидкости (см. с. 29). Чистая жидкость кипит при постоянной температуре, если не меняется внешнее давление. Чтобы



избежать перегрева паров при точных определениях температуры кипения, перегонную колбу нагревают на водяной или масляной бане, погружая в них колбу на  $\frac{2}{3}$  объема. Температура бани, которую контролируют отдельным термометром, не должна превышать температуру кипения перегоняемого вещества более чем на  $20^{\circ}\text{C}$ . Нормальной скоростью перегонки считается такая, при которой конденсат стекает из холодильника со скоростью 30—40 капель в 1 мин. Поскольку во время перегонки давление обычно отличается от нормального (0,1 МПа, или 760 мм рт. ст.), следует всегда отмечать в журнале, при каком давлении она проводилась. Для многих жидкостей в справочных таблицах содержатся поправки к температурам кипения при разных давлениях. Вероятную поправку можно вычислить, исходя из того, что температура кипения жидкостей вблизи давления 760 мм рт. ст. (0,1 МПа) изменяется приблизительно одинаково —  $\frac{3}{80}$  градуса при изменении давления на 1 мм рт. ст. (133 Па).

Ошибка при определении температур плавления и кипения, вызываемая тем, что выступающий столбик ртути находится при более низкой температуре, чем шарик, незначительна при температурах, не превышающих  $100^{\circ}\text{C}$ . Однако она может доходить до  $3 \dots 5^{\circ}$  при  $200^{\circ}\text{C}$  и  $6 \dots 10^{\circ}$  при  $250^{\circ}\text{C}$ . Ошибка в показаниях термометра может быть исправлена прибавлением «поправки на выступающий столбик», которую получают по формуле

$$\Delta T = Kn(t_1 - t_2),$$

где  $K$  — коэффициент видимого расширения ртути в стекле;  $n$  — длина выступающего столбика ртути, отсчитанная по числу градусов, т. е. длина столбика ртути, не нагреваемого до температуры нагрева шарика ртути;  $t_1$  — наблюдаемая температура;  $t_2$  — средняя температура выступающего столбика, определяемая вспомогательным термометром, помещенным сбоку так, чтобы его шарик находился посредине выступающего столбика.

Значение  $K$  нормального стекла равно 0,000158 от 0 до  $150^{\circ}\text{C}$ ; 0,000159 при  $200^{\circ}\text{C}$ ; 0,000161 при  $250^{\circ}\text{C}$  и 0,000164 при  $300^{\circ}\text{C}$ . При точных измерениях эту поправку вводить нельзя, так как  $t_2$  определяется приближенно.

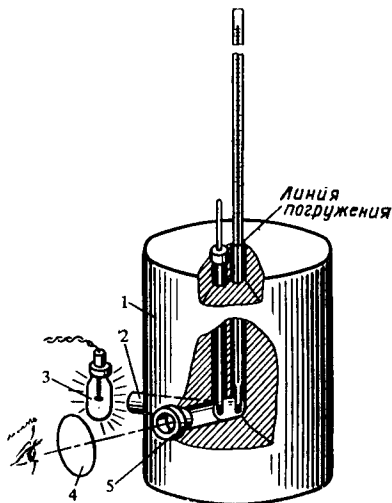


Рис. 26. Алюминиевый блок для определения температуры плавления высокоплавких веществ:

1 — алюминиевый блок; 2 — стеклянная пробка; 3 — источник света; 4 — линза; 5 — глазок из слюды

Обычные лабораторные термометры с длинной шкалой дают ошибку в показаниях и из-за неправильной формы капилляра, а иногда из-за не вполне точной градуировки шкалы. Поэтому следует проверить термометр при нескольких температурах по точкам плавления чистых твердых веществ или по температурам кипения индивидуальных жидкостей. Константы некоторых эталонных веществ приведены в приложении V. Кривую градуировки наносят на миллиметровую бумагу с указанием даты. Температуры в интервале 10... 20°C откладывают на оси абсцисс, а поправки с учетом знака — на оси ординат. Точки соединяют плавной кривой, по которой находят поправку для любой температуры. Если термометр проверен таким путем, то поправку на выступающий столбик делать не нужно. Она не нужна и при работе с укороченными термометрами (Аншютца). Если имеется набор таких термометров, проверенных Палатой мер и весов, то по нему можно проверить второй такой же набор, который и используется при всех работах. Это наиболее удобный и точный метод. Набором термометров, проверенных Палатой мер и весов, следует пользоваться не чаще одного раза в год.

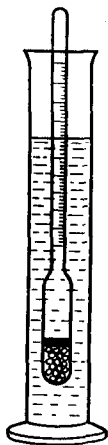


Рис. 27. Определение плотности с помощью ареометра

### 2.3.4. Определение плотности

Плотностью называют отношение массы вещества к его объему. Наряду с абсолютной плотностью, выражаемой обычно в килограммах на кубический метр ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ), часто определяют относительную плотность, представляющую собой отношение плотности исследуемого вещества к плотности воды (иногда другого соединения). Плотность имеет важное значение для установления чистоты вещества, для характеристики смесей, распознавания жидких изомеров, а также для вычисления молекулярной рефракции, парафора и т. д.

В бинарных системах, образующихся без изменения объема, плотность является величиной аддитивной, причем вклад каждого компонента пропорционален его объемной доле.

Значение плотности зависит от температуры, поэтому все измерения следует проводить при постоянной температуре. Различие в 1° при взвешивании в одном и том же пикнометре исследуемого вещества и воды при прочих равных условиях дает ошибку в определении относительной плотности, равную 0,02—0,1%, в зависимости от коэффициента расширения жидкости.

Для быстрого определения плотности жидких веществ применяют ареометры (рис. 27). Эти измерительные приборы представ-

ляют собой стеклянные трубки, расширяющиеся внизу и имеющие на конце шарик, заполненный свинцовой дробью или специальной массой. На верхней узкой части нанесена шкала с делениями. Чем меньше плотность жидкости, тем глубже погружается в нее ареометр. Поэтому на его шкале внизу значение плотности наибольшее, а сверху — наименьшее. У наиболее точных ареометров шкала охватывает 0,2—0,4 единицы плотности. Такие ареометры выпускают в виде наборов, которые дают возможность определять плотность в широком интервале с точностью до третьего десятичного знака. Иногда ареометры снабжены термометрами, что позволяет одновременно измерять температуру, при которой проводится определение.

При измерении жидкость наливают в стеклянный цилиндр вместимостью не менее 0,5 л, либо в обычный мерный, либо в специальный без носика и делений с таким расчетом, чтобы при максимальном погружении ареометра жидкость не выливалась из цилиндра. Погружать ареометр в жидкость следует осторожно, не выпуская его из рук до тех пор, пока не станет ясно, что он плавает. Ареометр должен находиться в центре цилиндра и ни в коем случае не касаться стенок и дна цилиндра. Это влияет на его показания. Отсчет производят по делению, против которого установился верхний мениск жидкости.

После определения ареометр обмывают водой, если определялась плотность водного раствора, или каким-либо органическим растворителем, если определялась плотность жидкости, нерастворимой в воде.

Для определения плотности с более высокой точностью (до четвертого десятичного знака) пользуются пикнометрами (рис. 28). Вначале взвешивают пустой пикнометр, затем с водой и, наконец, с исследуемой жидкостью. Тогда

$$\rho = \frac{m_1 - m}{m_2 - m},$$

где  $m$  — масса пустого пикнометра;  $m_1$  — масса пикнометра с исследуемой жидкостью;  $m_2$  — масса пикнометра с водой.

Все взвешивания проводят на аналитических весах с точностью до 0,0001 г не менее трех раз. При очень точном определении относительной плотности необходимо вводить поправку на массу воздуха в объеме, занимаемом пикнометром ( $\Delta$ ), которая выражается следующей формулой:

$$\Delta = \frac{m_1 - m + A \cdot 0,0012}{m_2 - m + A \cdot 0,0012},$$

где  $A$  — вместимость пикнометра, мл; 0,0012 — поправка на плотность воздуха.

Если в распоряжении экспериментатора имеется незначительное количество исследуемого вещества, то для определения плот-

ности используют пикнометр Оствальда (рис. 28, *е*). Он может быть изготовлен из пипетки подходящего размера или из обыкновенной стеклянной трубки. Для этого с двух сторон оттягивают капилляры и сгибают их, как показано на рисунке. Таким способом можно сделать пикнометр на 0,2—0,3 мл и в то же время сохранить высокую точность измерения (до 0,01%). Кроме того, путем всасывания их можно заполнить даже густой жидкостью, не опасаясь попадания воздуха.

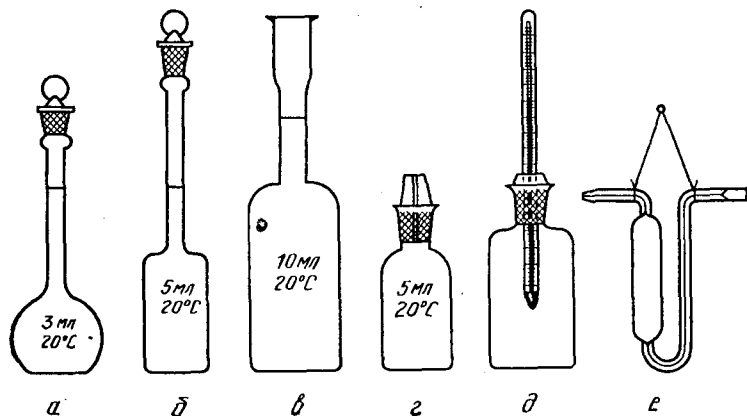


Рис. 28. Пикнометры для определения относительной плотности жидкостей:

*а, б* — Рейшауэра; *в* — Ренье; *г* — с капиллярной пробкой; *д* — Менделеева; *е* — Оствальда

Достаточно точно плотность жидких и твердых тел можно измерять с помощью гидростатических весов, в качестве которых используют обыкновенные аналитические весы (рис. 29). Над левой чашкой весов внутри дужки устанавливают столик *1* так, чтобы он не касался чашки и дужки. На столик помещают цилиндрический сосуд *2*, в который наливают исследуемую жидкость. К крючку, на котором висит дужка с чашкой, при помощи тонкой платиновой проволоки подвешивают цилиндрическое стеклянное грузило *3*, которое при взвешивании должно быть полностью погружено в жидкость. Вначале взвешиванием стеклянного грузила в воздухе и в дистиллированной воде находят его массу и объем, после чего путем взвешивания в исследуемой жидкости получают разность в массе, равную массе такого же объема жидкости. Плотность жидкости рассчитывают по формуле

$$\rho_j^t = \frac{m_0 - m_{ж}}{m_0 - m_{в}}$$

где  $m_0$  — масса грузила в воздухе, г;  $m_{ж}$  — масса грузила в жидкости, г;  $m_{в}$  — масса грузила в воде, г.

В процессе взвешивания надо следить, чтобы на стеклянном грузиле не оставалось прилипших пузырьков воздуха.

С помощью гидростатических весов можно определять плотность твердых тел в куске. Для этого к крючку подвешивают на предварительно взвешенной платиновой проволоке кусок исследуемого твердого тела и взвешивают его в воздухе и в дистиллированной воде. В этом случае

$$\rho_t^t = \frac{m}{m - m_B},$$

где  $m$  — масса тела в воздухе, г;  $m_B$  — масса тела в воде, г.

По тому же самому принципу, что и гидростатические весы, устроены весы Мора — Вестфалья (рис. 30). Однако результат на них определяется непосредственно по равновесу.

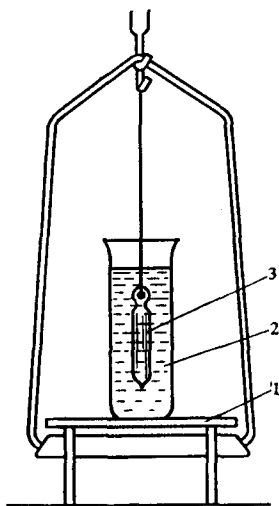


Рис. 29. Определение плотности с помощью гидростатических весов:  
1 — столик; 2 — цилиндрический сосуд с исследуемой жидкостью; 3 — грузило

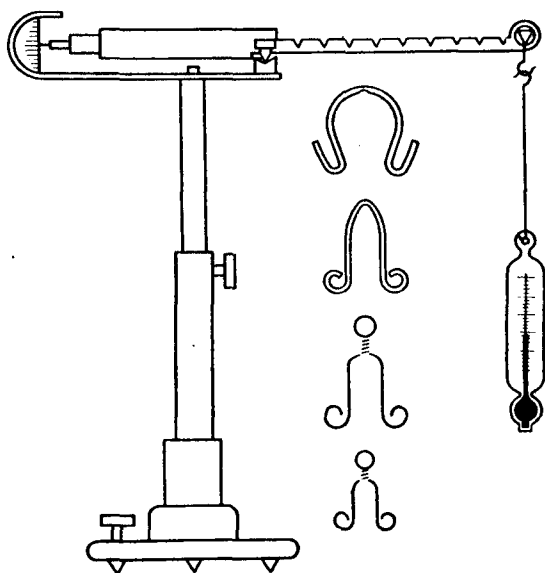


Рис. 30. Весы Мора — Вестфалья

Относительную плотность обычно определяют при 20 или при 15 °С и обозначают соответственно  $\rho^{20}_{20}$  или  $\rho^{15}_{15}$ . Если необходимо произвести пересчет с  $\rho^t$  на  $\rho^{t_1}$ , то пользуются следующим уравнением:

$$\rho^{t_1} = \rho^t [1 + \alpha(t - t_1)],$$

где  $\alpha$  — коэффициент расширения исследуемого вещества при температуре  $t_1$ .

### 2.3.5. Определение показателя преломления

Когда свет попадает из менее плотной среды (вакуума или воздуха) в более плотную, он изменяет свое направление (рис. 31). Показателем преломления  $n$  называется отношение синуса угла падения  $i$  луча к синусу угла преломления:

$$n = \frac{\sin i}{\sin r}.$$

При определении показателя преломления газообразных веществ стандартной средой является вакуум, для жидких и твердых — воздух, так как различие между ним и вакуумом здесь становится несущественным.

Показатель преломления измеряют с помощью приборов, которые называются *рефрактометрами*. Он является характерным свойством каждого индивидуального вещества, но зависит от температуры и длины падающего света. Поэтому измерения ведут при постоянной температуре и с монохроматическим светом, обычно с желтой линией натрия  $D$  или с одной из трех линий спектра водорода (красной  $H\alpha$ , голубой  $H\beta$  или фиолетовой  $H\gamma$ ). Температура и длина волны всегда указываются, например,  $n_D^{25}$  обозначает показатель преломления при  $25^\circ\text{C}$  для линии  $D$  натрия.

Показатель преломления служит критерием для установления чистоты вещества и определения его концентрации в растворе.

В то же время он используется для идентификации вещества, установления его строения, а также для определения дипольного момента.

#### Вопросы и упражнения

1. Почему приборы, предназначенные для определения показателя преломления, называются рефрактометрами?

2. Достаточно ли определения температуры плавления или кипения для установления чистоты вещества? Каким методом можно наглядно подтвердить индивидуальность вещества?

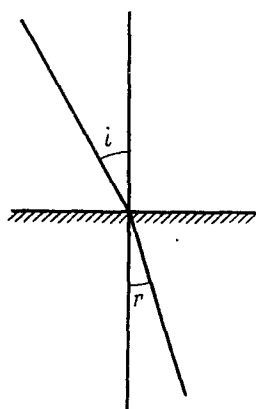


Рис. 31. Ход лучей из менее плотной среды в более плотную

### 3. МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ВЕЩЕСТВ

При получении веществ заданного строения по давно известным и многократно проверенным методикам при соблюдении всех условий синтеза идентификация полученных продуктов заключается только в определении некоторых констант после соответствующей очистки. Такими константами являются для жидких веществ температура кипения при нормальном или другом, но вполне определенном давлении, абсолютная или относительная плотность при стандартной температуре, показатель преломления при указанной длине волны падающего света и т. д. Для твердых (при обычных условиях) веществ такой константой служит температура плавления, сравнительно мало зависящая от давления. Однако для подтверждения чистоты вещества можно использовать во многих случаях и температуру кипения при определенном давлении. Чистоту полученного вещества часто подтверждают тонкослойной хроматографией, если разработаны условия ее проведения. Таким образом, идентификация полученного по проверенной методике вещества сводится по сути дела к оценке его чистоты.

Известные типы реакций часто используются для получения новых веществ заданного строения, а иногда разрабатывается новый, более рациональный путь получения известного вещества. Поскольку направление реакции не является однозначным, выделяемые продукты после их разделения тем или иным путем и тщательной очистки каждого из них идентифицируются, т. е. проводится доказательство соответствия строения веществ приписываемым им структурным формулам. С этой целью проводится анализ вещества.

#### 3.1. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Уже первоначальный осмотр полученного соединения и установление некоторых его физических свойств позволяет сделать заключение о принадлежности вещества к тому или иному классу. Например, ароматические  $\alpha$ -дикетоны, нитро- и нитрозосоединения имеют желтый цвет, хиноны и азосоединения — от желтого до красного цвета. Однако окраска может быть обусловлена примесями. В этом случае она, как правило, не интенсивна. Отдельные классы соединений, например фенолы, амины, сложные эфиры, тиосоединения, имеют характерный запах.

##### 3.1.1. Предварительные испытания

Прежде всего отмечают агрегатное состояние вещества, окраску и запах. Для твердых веществ устанавливают состояние (кристаллическое или аморфное) и форму кристаллов (призмы,

пластинки, иглы и т. д.). Небольшую пробу вещества на кончике железного шпателя или на петле медной проволоки сначала осторожно нагревают и устанавливают характер плавления, а затем вносят в пламя горелки и сжигают, отмечая наличие или отсутствие золы после сгорания вещества. В первом случае вещество содержит в своем составе металл или примеси каких-либо солей. Если сжигание проводится на медной проволоке, то одновременно определяется наличие в веществе галогенов (проба Бейльштейна). Зеленая окраска пламени свидетельствует о возможности присутствия хлора, брома или йода. Фторид меди не летуч и поэтому фтор таким способом не определяется. В тех случаях, когда вещество плавится без разложения, определяют его температуру плавления. Если она нечеткая, то вещество несколько раз перекристаллизовывают из разных растворителей до постоянной температуры плавления. После очистки можно определить молекулярную массу вещества по Раути.

Для жидкого вещества определяют температуру кипения при атмосферном давлении, если оно кипит без разложения, или в вакууме. Во всех случаях указывают остаточное давление. Определяют также плотность жидкого вещества с помощью пикнометра.

### 3.1.2. Элементный анализ

Установление наличия углерода и водорода в органических веществах чаще всего не имеет смысла. В тех случаях, когда соединение выделено из смеси природных веществ и неизвестно, является ли оно органическим, вещество сжигают в тугоплавкой пробирке. Конденсирующаяся на холодных стенках вода указывает на наличие в веществе водорода. Образующийся газ с помощью газоотводной трубки пропускают через известковую воду, помутнение которой свидетельствует о присутствии углерода.

Для определения азота, серы и галогенов (кроме фтора) проводят минерализацию вещества. Этот метод позволяет определить и большинство других элементов, находящихся в органических соединениях (за исключением углерода, водорода и кислорода). В присутствии серы, а иногда и без нее (например, в нитросоединениях) бывает неудачным определение азота. В таких случаях образец вещества нагревают с оксидом кальция и цинком, а выделяющийся аммиак распознают по запаху и по посинению влажной красной лакмусовой бумажки. Однако для такого определения требуется довольно сложная установка.

Минерализацию проводят натрием в пробирке из стекла «пирекс», закрепленной вертикально. В нее помещают кусочек натрия массой до 30 мг (шарик диаметром до 3 мм). Пробирку нагревают до расплавления натрия и появления паров. В этот момент горелку убирают и сразу же вносят около 20 мг исследуе-



мого вещества, если оно твердое, или около 0,03... 0,05 мл (1... 2 капли), если оно жидкое. После вспышки сплавление можно считать законченным. При отсутствии вспышки пробирку нагревают до ее появления или до обугливания вещества. Охладив пробирку до комнатной температуры, добавляют по каплям около 0,5 мл абсолютного этанола, давая полностью прореагировать каждой капле. Затем стеклянной палочкой разрушают оболочку из угля, покрывающую кусочек натрия, и, убедившись, что весь натрий прореагировал, переносят содержимое в большую пробирку, а в маленькую добавляют 1 мл воды, кипятят и также переливают в большую пробирку. Эту операцию повторяют, добавив еще 1 мл воды. Весь полученный раствор фильтруют в чистую пробирку и проводят обнаружение элементов.

Сплавление с натрием непригодно для хлороформа и тетрахлорида углерода.

**Определение азота.** Параллельно проводят опыт с известным веществом, содержащим азот. Часть полученного после минерализации щелочного раствора кипятят с сульфатом железа(II) и подкисляют. Образовавшийся при сплавлении органического вещества с натрием цианид образует с сульфатом железа(II) соответствующий гексацианоферрат, который с солью железа(III), всегда присутствующей в сульфате железа(II) вследствие его окисления кислородом воздуха, образует берлинскую лазурь. Выпадающие одновременно с этим гидроксиды железа(II) и железа(III) при подкислении растворяются.

В пробирку помещают большой избыток (около 50 мг) твердого сульфата железа(II), добавляют 0,5 мл щелочного раствора плава, встряхивают и осторожно нагревают до кипения, а затем, не охлаждая, подкисляют разбавленной серной кислотой. Темно-синий осадок указывает на присутствие азота. В сомнительных случаях раствор фильтруют и наблюдают появление на фильтре синего окрашивания.

**Определение серы.** Одну каплю щелочного раствора плава разбавляют 1 мл воды и добавляют каплю нитропрусида натрия. В присутствии серы появляется пурпурное окрашивание.

Второй способ заключается в том, что к свежему раствору плюмбита натрия, полученного добавлением 10%-ного раствора гидроксида натрия к 0,2 мл 0,1 моль/л раствора ацетата свинца до полного растворения осадка, приливают 0,5 мл испытуемого раствора. При наличии серы появляется черный осадок или коричневатая взвесь.

**Определение галогенов.** Проба Бейльштейна является настолько чувствительной, что положительную реакцию дает даже ничтожное количество примесей. Для дифференцированного определения галогенов щелочной раствор плава подкисляют разбавленной азотной кислотой (по лакмусовой бумаге). Если присутствуют азот и сера, то раствор кипятят под тягой для удаления HCl

и  $H_2S$ . Затем раствор охлаждают и осаждают галоген нитратом серебра. Полученный осадок отфильтровывают на маленькой воронке и промывают сначала водой, а затем 1 мл концентрированного раствора аммиака. Если осадок белый и быстро растворяется в присутствии аммиака, это хлорид серебра. Если осадок желтоватый, растворяется с трудом, это бромид. Если же он желтый и совершенно нерастворим в водном растворе аммиака, то в веществе содержится иод. Фторид серебра растворим в воде, поэтому фтор таким способом определить невозможно.

### 3.1.3. Исследование растворимости

Издавна известно, что подобное растворяется в подобном, т. е. вещество лучше растворяется в тех растворителях, к которым оно ближе по своей природе. Вследствие этого изучение растворимости органических соединений в растворителях различной природы может дать первоначальные сведения о его структуре.

По растворимости в воде соединения делят на две группы, которые затем подразделяются в соответствии с растворимостью в других растворителях. Все измерения проводят при комнатной температуре с 0,02 ... 0,03 мл жидкости или 4 ... 6 мг твердого тонко измельченного вещества и 0,2 мл растворителя, при этом смесь растирают палочкой и сильно встряхивают. Испытания проводят в порядке, указанном в приложении I, и по их результатам относят исследуемое вещество к одной из шести групп. Если на первый взгляд кажется, что неизвестное вещество более растворимо в разбавленной щелочи или кислоте, чем в воде, то это необходимо подтвердить нейтрализацией раствора, в результате чего должен выпасть осадок исходного вещества. Ароматические аминокислоты в отличие от алифатических не образуют внутренних солей и растворимы как в разбавленной соляной кислоте, так и в разбавленном растворе гидроксида натрия, однако нерастворимы в растворе гидрокарбоната натрия. Аминосульфокислоты, существующие в виде внутренних солей, растворимы в щелочах, но нерастворимы в кислотах. Определение растворимости не всегда приводит к однозначному результату, однако дает предпосылки для выбора методов функционального анализа.

Приведенная в приложении I классификация предложена Каммом. Она сопровождается примечаниями, номера которых приведены в соответствующих графах таблицы в скобках.

### 3.1.4. Функциональный анализ

Если в неорганической химии определение состава соединений чаще всего сводится к установлению природы ионов, то органические вещества относят к какому-либо классу соединений по наличию фрагментов, определяющих их химические свойства и получивших название функциональных групп. В одном и том же

соединении могут находиться группы различной природы. Например, существуют аминоспирты, гидроксикислоты, нитро- и полинитрофенолы и т. д. Уже изучение растворимости органического соединения в различных средах позволяет судить о наличии некоторых функциональных групп (см. раздел 3.1.3). Однако доказательства функционального состава основаны на определенных химических реакциях, а также на спектральных характеристиках.

## УГЛЕВОДОРОДЫ

Обычно ставится задача определения наличия непредельных углеводородов или присутствия двойных и тройных связей в углеводородной цепи органических соединений других классов. В лабораторных условиях эта задача может быть решена действием подкисленного раствора перманганата калия или бромной воды.

**Опыт 1.** К двум каплям бромной воды (3%-ный раствор брома в воде) добавляют 1 каплю скипидара и встряхивают. Желтая окраска быстро исчезает. Если добавить еще 2 капли бромной воды и вновь встряхнуть, желтая окраска снова моментально исчезает, что служит доказательством непредельности терпенов.

**Опыт 2.** К 1 мл жидкого углеводорода или смеси углеводородов добавляют каплю 10%-ного водного раствора перманганата калия, содержащего 10% серной кислоты, и смесь встряхивают. В случае обесцвечивания добавляют еще каплю реагента и снова хорошо встряхивают. Обесцвечивание происходит в результате окисления непредельных углеводородов перманганатом калия, который в кислой среде восстанавливается до иона  $Mn^{2+}$ .

## АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Характерной реакцией на карбонильную группу альдегидов и кетонов является образование труднорастворимых фенилгидразонов, оксимов, семикарбазонов, а также гидросульфитных соединений при взаимодействии исследуемых веществ соответственно с фенилгидразином, гидроксиламином, семикарбазидом или гидросульфитом натрия. Последний используется также для отделения альдегидов и кетонов от других соединений, не содержащих карбонильных групп, поскольку гидросульфитные соединения легко разлагаются с выделением исходного альдегида или кетона.

Реакционный раствор фенилгидразина готовят в мерной колбе вместимостью 50 мл. К 5 мл фенилгидразина добавляют 15 мл ледяной уксусной кислоты и после охлаждения разбавляют водой до метки. 1 мл такого раствора содержит 1 ммоль ацетата фенилгидразина. Избыточная уксусная кислота является и растворителем реагента, и катализатором реакции конденсации.

Многие фенилгидразоны представляют собой кристаллические вещества и имеют четкие температуры плавления, по которым они могут быть идентифицированы. Для этого делают смешанную про-

бу с фенилгидразоном точно известного строения. Однако целый ряд подобных соединений является жидкостями или разлагается при нагревании, поэтому часто удобнее характеризовать альдегиды и кетоны по образованию 2,4-динитрофенилгидразонов, имеющих более высокие температуры плавления, меньшую растворимость и большую стабильность, чем соответствующие фенилгидразоны. Такие же преимущества имеют семикарбазоны. Оксимы менее удобны для идентификации, так как они либо трудно кристаллизуются, либо при комнатной температуре являются жидкостями.

Для получения 2,4-динитрофенилгидразонов используют почти насыщенный раствор гидрохлорида 2,4-динитрофенилгидразина в этаноле. К такому раствору, содержащему около 1 ммоль реактива, добавляют 10 мл 95%-ного этанола и нагревают до кипения. Затем приливают 5...7 капель концентрированной соляной кислоты, нагревают до слабого кипения и растирают кристаллы стеклянной палочкой до полного растворения гидрохлорида.

Семикарбазид в свободном состоянии не очень устойчив и поэтому используется в виде солянокислой соли, которая нерастворима в органических растворителях. Поэтому для проведения качественной реакции добавляют основание (карбонат или ацетат натрия, пиридин и т. д.).

Для образования гидросульфитных соединений готовят раствор 5 г гидросульфита натрия в 20 мл воды. К 1 мл такого раствора добавляют 5 капель жидкого карбонильного соединения или на кончике шпателя твердого. Оставляют раствор на 10 мин, время от времени встряхивая его. Если реакцию проводят с веществами, очень слабо растворимыми в воде, то карбонильное соединение растворяют в подходящем органическом растворителе, не содержащем карбонильных групп.

При избытке альдегида или метилкетона гидросульфит быстро связывается и не способен восстанавливать иод. Поэтому, если раствор с вероятным содержанием указанных соединений прибавить к разбавленному гидросульфиту натрия, а затем ввести в эту смесь окрашенный в синий цвет добавлением крахмала раствор иода, то сохранение окраски указывает на наличие альдегидов или кетонов.

Альдегиды качественно можно определить с помощью фуксинсернистой кислоты. Для этого парафуксин обесцвечивают сернистой кислотой, а после добавления альдегидов обесцвеченные растворы вновь приобретают фиолетовую или синюю окраску. Аналогичные изменения претерпевают и другие трифенилметановые красители (например, малахитовый зеленый).

Большинство альдегидов и кетонов дает цветную реакцию Яновского. При взаимодействии с *m*-динитробензолом в щелочном растворе появляется окраска. Однако эта реакция чаще используется для обнаружения ароматических полинитросоединений.

Альдегидную группу можно определить и с помощью реакции «серебряного зеркала». Качественной реакцией на альдегиды может служить и восстановление ими гидроксида меди (II).

Отдельные соединения можно открывать специфическими реакциями. Например, такие реакции существуют для ацетона.

**Опыт 1.** 1 ммоль исследуемого соединения растворяют в 1 мл воды при комнатной температуре и добавляют 1 мл раствора ацетата гидразина. Выделение маслообразного или твердого продукта указывает на присутствие в веществе карбонильной группы. Нерастворимые в воде вещества растворяют в спирте или другом аналогичном растворителе, не содержащем карбонильных групп и смешивающимся с водой.

**Опыт 2.** К 1 мл раствора гидрохлорида 2,4-динитрофенилгидразина добавляют приблизительно 1 ммоль исследуемого соединения и смесь нагревают на водяной бане 3...5 мин. При наличии в соединении карбонильной группы после охлаждения кристаллизуется соответствующий 2,4-динитрофенилгидразон, который может быть идентифицирован во многих случаях по температуре плавления.

**Опыт 3.** Взвесь гидрохлорида семикарбазида нагревают в спиртовом растворе щелочи на водяной бане, отфильтровывают от выпавшего хлорида натрия и к фильтрату добавляют исследуемое соединение. Образование осадка свидетельствует о присутствии карбонильной группы.

**Опыт 4.** Определение ацетофенона. В 5 мл воды растворяют 1,11 г гидрохлорида семикарбазида. К 0,5 мл этого раствора добавляют 1 ммоль ацетофенона и столько спирта, чтобы раствор стал прозрачным. Затем вводят двукратный избыток пиридина (под тягой!) и в течение нескольких минут слегка нагревают на водяной бане до начала кристаллизации. Температура плавления семикарбазона ацетофенона 198°C.

**Опыт 5.** Каплю спиртового или водного раствора исследуемого вещества смешивают с каплей примерно 0,001 н. раствора гидросульфита натрия. Если проба растворена в спирте, то рекомендуется разбавить смесь 4...5 каплями воды. Через 5 мин добавляют каплю 1%-ного раствора крахмала, предварительно очень слабо окрашенного иодом. Если синий цвет не исчезает, то проба положительна и указывает на наличие альдегидов или кетонов. Концентрация реагентов должна быть подобрана так, чтобы при добавлении к 10 каплям раствора гидросульфита натрия 11...12 капель раствора иода появилось неисчезающее окрашивание.

**Опыт 6.** Каплю испытуемого спиртового или водного раствора обрабатывают каплей сернистой кислоты и каплей фуксинсернистой кислоты. Через 20...30 мин в зависимости от количества альдегида возникает фиолетовое или синее окрашивание. Для приготовления фуксинсернистой кислоты пропускают диоксид серы через 0,1%-ный раствор фуксина до обесцвечивания.

**Опыт 7.** Каплю нейтрального раствора помещают на фильтровальную бумагу, пропитанную раствором красителя — малахитового зеленого, предварительно обесцвеченного избытком сульфита натрия. В присутствии альдегида образуется зеленое пятно.

Для приготовления индикаторной бумаги взмучивают 0,8 г малахитового зеленого в 6 мл воды и добавляют 3 г сульфита натрия при нагревании, в результате чего краситель переходит в раствор. Затем добавляют еще 2 г сульфита и раствор фильтруют. В холодный желтоватый фильтрат погружают полоски тонкой фильтровальной бумаги и высушивают их на воздухе.

**Опыт 8.** В тщательно вымытую пробирку наливают аммиачный раствор оксида серебра и добавляют несколько капель 1%-ного раствора формальдегида. Пробирку помещают в баню с горячей водой. Через некоторое время на стенках образуется слой серебра (реакция «серебряного зеркала»). Если пробирка недостаточно чистая, то просто выделяется черный осадок или происходит почернение, а при небольших количествах карбонильного соединения — побурение раствора. В таких случаях реакцию также считают положительной.

**Опыт 9.** К 1 мл 1%-ного раствора медного купороса прибавляют равное количество 10%-ного раствора гидроксида натрия. К образовавшемуся голубому осадку гидроксида меди приливают несколько капель 1%-ного раствора формальдегида и нагревают. Отмечают изменение окраски раствора в результате образования оксида меди (I).

**Опыт 10.** К 4...5 мл водно-ацетоновой смеси (1:1) добавляют 1 мл раствора иода в иодиде калия и 1 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия. Выпадает желтый осадок иодоформа, имеющий характерный запах.

**Опыт 11.** В пробирку помещают 1 каплю 0,5 н. раствора нитропруссиды натрия, 5 капель воды и 1 каплю водного раствора ацетона. При добавлении 1 капли 2 н. NaOH появляется красное окрашивание, которое от добавления 1 капли 2 н. уксусной кислоты усиливается, принимая вишнево-красный оттенок. Эта реакция (проба Легалья) служит дополнением к иодоформной пробе на ацетон (проба Либена) и широко применяется для открытия ацетона в моче при сахарном диабете.

## **СПИРТЫ**

Соединение ванадиевой кислоты с 8-гидроксихинолином, имеющее черно-зеленую окраску, в растворителях, не смешивающихся с водой, например в бензоле, толуоле, трихлорэтилене и т. п., образует серо-зеленые растворы. Добавление спиртов изменяет окраску на красную. Для обнаружения первичных, вторичных и третичных спиртов готовят раствор реагента, обрабатывая 1 мл раствора, содержащего 1 мг ванадия, 1 мл 2,5%-ного раствора 8-гидроксихинолина в 6%-ной уксусной кислоте, а затем встряхивая смесь с 30 мл бензола. Раствор реагента годен в течение суток.

Многоатомные спирты, имеющие рядом расположенные гидроксигруппы, с борной кислотой образуют комплексные соедине-

ния и тем самым повышают ее кислотность. Кислоты вытесняют из нитритов азотистую кислоту, которая дает цветную реакцию Грисса. Борная кислота является настолько слабой, что выделение азотистой кислоты происходит только через 10... 15 мин. Добавление многоатомного спирта в значительной степени ускоряет эту реакцию. Реагенты представляют собой раствор 2,9 г сульфанилата натрия и 0,7 г нитрита натрия в 30 мл воды, а также раствор 1,8 г  $\alpha$ -нафтиламина в 40 мл этанола или диоксана.

**Опыт 1.** К капле водного, бензольного или толуольного раствора этилового спирта (1:10) добавляют 4 капли серо-зеленого раствора реагента. Смесь нагревают на водяной бане при 60°C, периодически встряхивая ее. Через 2... 3 мин происходит изменение окраски.

В этих условиях фенолы, кетоны, простые эфиры, тиоспирты и амины дают соответственно зеленовато-серое, зеленое и желтоватое окрашивание.

**Опыт 2.** Метиловый и этиловый спирты можно обнаружить специфической качественной реакцией.

В фарфоровую чашку помещают небольшое количество борной кислоты, которую затем смачивают метиловым или этиловым спиртом. Полученную смесь вносят в пламя горелки. Летучие метилбораты окрашивают его в зеленый цвет, а этилбораты окрашивают в зеленый цвет только кайму пламени.

**Опыт 3.** В конической пробирке смешивают равное число капель растворов реагентов, добавляют несколько кристалликов борной кислоты и перемешивают стеклянной палочкой. Затем прибавляют каплю исследуемого раствора или твердую пробу на кончике шпателя. Немедленное появление оранжевого окрашивания указывает на присутствие соединения с двумя или большим числом смежных гидроксигрупп. Такую же реакцию дают *o*-дигидроксибензолы и 1,8-дигидрокси-нафталины.

**Опыт 4.** Гликоли и глицерины с двумя соседними гидроксигруппами растворяют свежесажженный гидроксид меди(II).

В пробирку наливают 1 мл 2 н. раствора сульфата меди(II) и 1 мл 2 н. раствора гидроксида натрия. К выпавшему осадку добавляют несколько капель глицерина. Происходит растворение осадка с образованием темно-синего раствора.

**Опыт 5.** В пробирку помещают 1 каплю 0,5%-ного раствора глюкозы и 6 капель 2 н. раствора гидроксида натрия. К полученной смеси добавляют 1 каплю 0,2 н. раствора медного купороса. Образующийся вначале осадок гидроксида меди(II) немедленно растворяется и получается прозрачный раствор сахарата меди со слабой синей окраской.

**Опыт 6.** В пробирку помещают 1 каплю 1%-ного раствора сахарозы и 6 капель 2 н. раствора гидроксида натрия. Эту смесь разбавляют 5... 6 каплями воды, чтобы высота слоя жидкости была 18... 20 миллиметров, а затем вносят 1 каплю 0,2 н. раствора

сульфата меди. Вместо осадка гидроксида меди получается раствор сахара меди светло-синего цвета. Эти опыты подтверждают наличие в сахарах нескольких рядом расположенных гидроксигрупп.

## ФЕНОЛЫ

Нейтральные или слабокислые растворы фенолов дают с хлоридом железа(III) интенсивную окраску.

В спиртовом растворе окраска появляется только у тех фенолов, у которых в *o*-положении к гидроксигруппе находятся заместители —CHO, —COR, —COOH, —COOR, —OAlk или —SO<sub>2</sub>H.

Многие фенолы образуют с азотистой кислотой *p*-нитрозозамещенные, которые изомеризуются в *p*-хинондиоксими и затем, конденсируясь с избытком фенола в присутствии концентрированной серной кислоты, переходят в индофенолы (реакция Либермана). Аналогичную реакцию дают эфиры фенолов и тиофен. *p*-Замещенные фенолы и все нитрофенолы этой реакции не дают. Индофенолы образуются при действии и других реагентов (опыты 3 и 4).

**Опыт 1.** К 3 каплям прозрачной фенольной воды добавляют 1 каплю 0,03 М раствора хлорида железа (III). В результате этого появляется фиолетовое окрашивание. С хлоридом железа дают характерные комплексы практически все фенолы. От прибавления 1 капли 2 н. соляной кислоты окраска исчезает.

**Опыт 2.** В микроигле кристалл или каплю исследуемого вещества обрабатывают каплей свежеприготовленного раствора нитрита натрия (1%) в концентрированной серной кислоте и оставляют на несколько минут. Затем смесь осторожно разбавляют водой в два раза (**работать в защитных очках!**). Появившаяся окраска иногда при этом темнеет. После охлаждения смесь подщелачивают 4 н. раствором гидроксида натрия, в результате чего часто происходит дальнейшее изменение окраски.

**Опыт 3.** В микроигле испаряют досуха каплю спиртового или водно-щелочного раствора анализируемого вещества и к охлажденному остатку добавляют каплю 1%-ного раствора 5-нитрозо-8-гидроксихинолина в концентрированной серной кислоте и наблюдают изменение окраски.

**Опыт 4.** В пробирку помещают 1 каплю прозрачной карболовой воды и добавляют к ней 3 капли 2 н. раствора аммиака, а затем 3 капли насыщенной бромной воды. Через несколько секунд на белом фоне бумаги можно заметить синее окрашивание, постепенно усиливающееся за счет образования индофенола.

## ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Анализ простых эфиров основан на расщеплении эфирной связи и обнаружении продуктов этого процесса, поэтому для каждого соединения выбирается соответствующая методика.



Соединения, содержащие в молекуле группы  $-\text{OCH}_3$ , подвергаются окислительному разложению путем нагревания до  $120^\circ\text{C}$  с пероксидом бензоила. Образующийся газообразный формальдегид обнаруживается по характерному фиолетовому окрашиванию, появляющемуся при взаимодействии его с раствором хромотроповой кислоты в концентрированной серной кислоте.

Соединения, содержащие группу  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ , при окислении дихроматом щелочного металла в серной кислоте образуют ацетальдегид, который может быть обнаружен по появлению синего окрашивания смеси растворов нитропруссид натрия и морфолина. Окисление пероксидом бензоила во многих случаях не удается.

Алкиловые эфиры фенолов дезалкилируют нагреванием их со смесью иодида калия и дегидрата щавелевой кислоты и обнаруживают образующиеся летучие фенолы.

**Опыт 1.** Реакцию проводят в приборе, изображенном на рис. 32, а. В сосуд помещают немного исследуемого вещества или каплю его раствора в бензоле, эфире или хлороформе, добавляют 2 капли 10%-ного раствора пероксида бензоила в бензоле и испаряют растворитель. На шарик пробки наносят каплю раствора хромотроповой кислоты и ставят пробку на место. Прибор помещают в глицериновую баню, нагретую до  $120 \dots 130^\circ\text{C}$ . При положительной реакции капля, висящая на шарике, через несколько минут окрашивается в фиолетовый цвет.

**Опыт 2.** Небольшое количество эфира обрабатывают каплей раствора дихромата калия в серной кислоте, который получают осторожным добавлением 7,5 мл концентрированной серной кислоты к раствору 1 г дихромата калия в 60 мл воды. Пробирку накрывают кусочком фильтровальной бумаги, смоченной каплей свежеприготовленной смеси равных объемов 20%-ного водного раствора морфолина и 5%-ного водного раствора нитропруссид натрия, и помещают в кипящую воду. При наличии этоксисоединений на бумаге появляется более или менее интенсивно окрашенное пятно.

**Опыт 3.** Небольшое количество твердого вещества или каплю его раствора в органическом растворителе выпаривают с несколькими сантиграммами смеси иодида калия и дигидрата щавелевой кислоты (1:1). Пробирку накрывают кружком фильтровальной бумаги, пропитанной насыщенным бензольным раствором 4-хлоримин-2,6-дихлорбензохинона, и нагревают в глицериновой бане при  $150^\circ\text{C}$ . Через несколько минут бумагу вносят в пары аммиака. Появление синего пятна указывает на положительную реакцию.

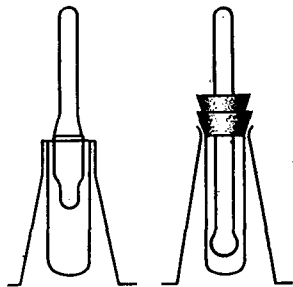


Рис. 32. Приборы для определения образующихся при разложении веществ газов

Органические кислоты, сложные эфиры, амиды и ангидриды кислот можно легко перевести в гидроксамовые кислоты, которые в слабокислых растворах реагируют с хлоридом железа (III) с образованием внутрикмплексной соли красного или фиолетового цвета. Для каждого типа соединений пользуются различными способами проведения реакции. Существуют также специфические реакции на карбоновые кислоты и их производные.

В соединениях, содержащих помимо карбоксильных групп и другие заместители, иногда с помощью функционального анализа возможно устанавливать наличие всех этих групп.

**Опыт 1. Реакция на кислоту.** Каплю исследуемого выпаренного в тигле досуха раствора или крупинку твердого вещества обрабатывают двумя каплями тионилхлорида. Смесь испаряют почти досуха, затем добавляют 2 капли насыщенного спиртового раствора гидрохлорида гидроксилamina и несколько капель 0,5 н. спиртового раствора гидроксида натрия до щелочной реакции по лакмусу и снова нагревают. После охлаждения смесь подкисляют несколькими каплями 0,5 н. соляной кислоты и добавляют каплю 1%-ного водного раствора хлорида железа (III). Буро-красная окраска переходит в темно-фиолетовую.

**Опыт 2. Обнаружение сложных эфиров.** Каплю эфирного раствора исследуемого вещества обрабатывают в фарфоровом микротигле каплей насыщенного спиртового раствора гидрохлорида гидроксилamina и каплей 0,5 н. спиртового раствора гидроксида калия. Смесь осторожно нагревают на пламени горелки до начала выделения пузырьков газа. После охлаждения смесь подкисляют 0,5 н. соляной кислотой и добавляют каплю 1%-ного раствора хлорида железа (III). Появляется более или менее интенсивное фиолетовое окрашивание.

**Опыт 3. Обнаружение ангидридов карбоновых кислот.** Каплю эфирного раствора смешивают с 1...2 каплями свежеприготовленного раствора реагента и выпаривают досуха. После охлаждения добавляют несколько капель воды. В зависимости от содержания ангидрида образуется фиолетовое или розовое окрашивание. Для приготовления реагента 0,5%-ный спиртовой раствор хлорида железа (III) подкисляют несколькими каплями концентрированной соляной кислоты и насыщают при нагревании гидрохлоридом гидроксилamina.

**Опыт 4. Реакция на амиды кислот.** Несколько кристаллов исследуемого вещества или 1...2 капли его раствора выпаривают досуха с 1...2 каплями концентрированной соляной кислоты. Избыток хлороводорода удаляют нагреванием до 120°C. Для идентификации образовавшегося хлорида аммония к остатку добавляют каплю 1 н. раствора щелочи, накрывают отверстие пробирки полоской фильтровальной бумаги, смоченной реактивом Несслера,

и слабо нагревают. Для этой реакции применяют бумагу, не содержащую солей аммония. Образование коричневого или желтого пятна свидетельствует о гидролизе амидов.

Для обнаружения в остатке после гидролиза карбоновой кислоты к нему добавляют по капле 2%-ного раствора иодида калия, 5%-ного раствора иодата калия и небольшое количество раствора крахмала. Синее окрашивание указывает на наличие кислот.

**Опыт 5. Определение муравьиной кислоты.** В пробирку помещают несколько кусочков формиата натрия и добавляют 2 капли концентрированной серной кислоты. Смесь очень осторожно нагревают на пламени горелки. Выделяющаяся вначале муравьиная кислота разлагается затем под действием серной кислоты с выделением оксида углерода(II), который можно поджечь, поднеся отверстие пробирки к пламени. Он горит голубоватым пламенем, при этом появляются небольшие вспышки в виде голубых колец. Реакция разложения муравьиной кислоты протекает довольно бурно. С ее помощью отличают муравьиную кислоту от других монокарбоновых кислот, которые при нагревании с концентрированной серной кислотой не выделяют оксида углерода(II).

**Опыт 6. Доказательство функционального состава винной кислоты.**

а) Установление наличия двух карбоксильных групп. В пробирку помещают 1 каплю 2 н. раствора виннокаменной кислоты, 2 капли 0,5 н. КОН и хорошо встряхивают. Постепенно начинает выделяться белый, явно кристаллический осадок кислой калиевой соли, так как она менее растворима в воде, чем сама кислота. К полученной смеси добавляют еще 4...5 капель раствора щелочи, чтобы она была в избытке. Кристаллический осадок постепенно растворяется, так как образуется средняя калиевая соль, относительно хорошо растворимая в воде. Образование двух различных по физическим свойствам калиевых солей служит доказательством наличия двух карбоксильных групп в виннокаменной кислоте.

б) Доказательство наличия в виннокаменной кислоте гидроксигрупп. В пробирку помещают 2 капли 0,2 н. раствора сульфата меди и 2 капли 2 н. раствора гидроксида натрия. К образовавшемуся голубому осадку добавляют раствор тартрата калия, полученный в предыдущем опыте. Происходит растворение голубого осадка и образование синего раствора, который не изменяется при нагревании до кипения. Это является подтверждением того, что в винной кислоте имеются гидроксигруппы, расположенные у соседних атомов углерода.

**Опыт 7. Специфическая реакция на  $\alpha$ -оксикислоты.** В пробирку помещают 0,5 мл 5%-ного раствора фенола в воде и добавляют 1...2 капли 1%-ного раствора хлорида железа(III). Раствор приобретает фиолетовую окраску. При добавлении к нему 1...2

капель молочной кислоты окраска раствора переходит в зеленовато-желтую. Это связано с тем, что  $\alpha$ -оксикислоты вытесняют фенол из комплексного фенолята с образованием лактата железа.

## НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЯ

C-Нитрозосоединения обычно сами окрашены в зеленый цвет, а те из них, которые в кристаллическом состоянии бесцветны, как, например, нитрозобензол, приобретают зеленую или синюю окраску в расплавленном состоянии или в парах. Кроме того, свежеприготовленные растворы этих соединений в бензоле, эфире, спирте и других органических растворителях окрашиваются в синий цвет при стоянии, особенно после нагревания.

Обычно алифатические нитрозо- и изонитрозосоединения, а также ароматические нитрозосоединения обнаруживают реакцией Либермана.

Нитрозосоединения образуют ярко окрашенные вещества с пентацианоаквоферратом (II) натрия и пентацианоамминоферратом (II) натрия в результате замещения молекулы воды или аммиака молекулой нитрозосоединения.

Обнаружение N-нитрозосоединений может проводиться различными способами.

*n*-Нитрозоанилины обнаруживают реакцией с аскорбиновой кислотой и *n*-диметиламинобензальдегидом.

*o*-Нитрозофенолы дают окрашенные внутриклеточные соединения с ионами кобальта (III).

**Опыт 1.** Небольшое количество измельченного вещества сплавляют в микротигле с кристалликом фенола. После охлаждения добавляют несколько капель чистой концентрированной серной кислоты. Проба окрашивается в вишнево-красный цвет. Разбавив раствор небольшим количеством воды, его подщелачивают несколькими каплями 4 н. раствора гидроксида натрия. Окраска раствора переходит в темно-синюю. Вместо твердого исследуемого вещества можно брать его раствор в эфире.

**Опыт 2.** Каплю исследуемого раствора смешивают на часовом стекле с несколькими каплями свежеприготовленного раствора пентацианоамминоферрата (II) натрия. Через некоторое время возникает интенсивное зеленое или фиолетовое окрашивание.

**Опыт 3.** К одной капле исследуемого раствора прибавляют каплю свежеприготовленного реагента Грисса, каплю соляной кислоты (1:1) и нагревают смесь на водяной бане. Через несколько минут в присутствии нитрозаминов появляется более или менее интенсивное фиолетовое окрашивание.

Реактив Грисса готовят смешением равных объемов 1%-ного раствора сульфаниловой кислоты и 0,1%-ного раствора  $\alpha$ -нафтиламина непосредственно перед использованием,

**Опыт 4.** Каплю водного, спиртового или другого раствора исследуемого вещества смешивают с каплей раствора сульфаминовой кислоты и слегка нагревают, опуская пробирку в теплую воду. При наличии *N*-нитрозаминов образуется осадок или муть.

Реагент готовят растворением в 100 мл смеси равных объемов воды и диоксана 5 г дигидрата хлорида бария и 5 г сульфаминовой кислоты. Выпавший осадок отфильтровывают. Раствор бариевой соли сульфаминовой кислоты мутнеет при хранении и перед употреблением его нужно профильтровать.

**Опыт 5.** Каплю исследуемого раствора или небольшое количество твердого вещества смешивают с несколькими сотыми грамма кристаллического сульфата марганца и выпаривают досуха. Отверстие пробирки накрывают кусочком фильтровальной бумаги, смоченной реактивом Грисса. Нагревание продолжают до превращения массы в карамелеподобное вещество. В присутствии нитрозаминов на белой бумаге образуется красно-фиолетовое пятно.

**Опыт 6.** К капле исследуемого спиртового раствора прибавляют каплю 1%-ного раствора *n*-диметиламинобензальдегида в концентрированной уксусной кислоте. Затем прибавляют несколько миллиграммов аскорбиновой кислоты и нагревают смесь на кипящей водяной бане. В зависимости от содержания в пробе ароматического *n*-нитрозоамина сразу или через 1 ... 2 мин появляется фиолетовое или розовое окрашивание.

**Опыт 7.** Каплю исследуемого раствора помещают на фильтровальную бумагу вместе с каплей 0,1%-ного раствора нитрата кобальта, после чего бумагу держат над водным раствором аммиака. Появление коричнево-красного или желтого окрашивания, не исчезающего после добавления 2 н. серной кислоты, свидетельствует о присутствии нитрозофенола.

## **НИТРОСОЕДИНЕНИЯ**

При сплавлении алифатических или ароматических нитросоединений с тетраметилдиаминодифенилметаном (т. пл. 91°C), дифениламином (т. пл. 53°C) или их смесью образуются оранжево-красные молекулярные соединения, многие из которых при кристаллизации расплава разрушаются, в результате чего окраска исчезает.

Алифатические нитросоединения в отличие от ароматических легко омыляются щелочами с образованием нитритов. Ароматические полинитросоединения (даже *m*-динитропроизводные) также подвергаются омылению, однако только при кипячении с концентрированным раствором щелочи. Образующийся нитрит может быть обнаружен реактивом Грисса.

Первичные алифатические нитросоединения в аци-форме сочетаются с солями диазона с образованием красных и оранжевых продуктов конденсации.

Наиболее чувствительной реакцией на ароматические полинитросоединения, содержащие хотя бы две нитрогруппы в *m*-положе-

нии, является взаимодействие с ацетоном в щелочной среде (реакция Яновского).

**Опыт 1.** В коническую пробирку вносят каплю исследуемого вещества или каплю его раствора в бензоле либо эфире. К нему добавляют каплю 5%-ного бензольного раствора реагента. Пробирку нагревают в кипящей водяной бане до полного испарения растворителя. Оставшийся плав имеет окраску от желтой до оранжево-красной, интенсивность которой зависит от природы и количества нитросоединения.

**Опыт 2.** Небольшое количество твердого вещества или каплю спиртового раствора его обрабатывают каплей 1 н. раствора щелочи и выпаривают досуха. После охлаждения остаток обрабатывают каплей уксуснокислого раствора сульфаниловой кислоты и каплей раствора  $\alpha$ -нафтиламина. В зависимости от количества полинитросоединения возникает розовое или красное окрашивание.

**Опыт 3.** Каплю свежеприготовленного раствора реагента помещают на фильтровальную бумагу и затем добавляют по одной капле исследуемого спиртового раствора и 0,5 н. раствора гидроксида натрия. Появление оранжевого пятна или кольца указывает на присутствие алифатических нитросоединений. Реагентом служит соль красителя прочного голубого В. Для его получения готовят суспензию соли в этиловом спирте, которую после тщательного перемешивания центрифугируют. Раствор реагента неустойчив.

**Опыт 4.** В пробирку помещают 3...4 мл ацетона и добавляют 1 каплю 3%-ного раствора щелочи. Убедившись в отсутствии окраски, вносят в приготовленный раствор кристаллик исследуемого вещества. Сразу или через некоторое время появляется окрашивание от темно-фиолетового до оранжево-красного в зависимости от природы и концентрации полинитросоединения.

## **АМИНЫ**

Первичные, вторичные и третичные амины, имеющие основной характер, конденсируются с 2,4-динитрохлорбензолом с образованием желтых продуктов.

Первичные амины с любым радикалом конденсируются с *n*-диметиламинобензальдегидом с образованием оснований Шиффа, при этом моноамины дают продукты желтого цвета, а ди- и полиамины иногда образуют оранжевые соединения.

Вторичные алифатические амины могут быть обнаружены реакцией с нитропруссидом натрия и ацетальдегидом. Реагент представляет собой смесь 1%-ного раствора нитропрussa натрия и ацетальдегида (10 : 1 по объему).

Третичные амины взаимодействуют с раствором лимонной или малоновой кислоты в уксусном ангидриде.

Первичные, вторичные и третичные амины при сплавлении с

бесцветным дихлорфлуоресцеином и безводным хлоридом цинка образуют родаминовые красители.

Первичные ароматические амины могут быть обнаружены реакциями конденсации с ароматическими нитрозосоединениями, фурфуролом, хлорамином, а также реакцией диазотирования.

**Опыт 1.** К капле исследуемого эфирного раствора прибавляют каплю 1%-ного эфирного раствора 2,4-динитрохлорбензола. В присутствии амина появляется желтое или бурое окрашивание либо после испарения эфира остается окрашенное кольцо. Эту реакцию не дают амины, содержащие группы кислотного характера ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  и т. п.).

**Опыт 2.** К капле раствора исследуемой соли летучего амина (гидрохлорида, сульфата и т. д.) прибавляют каплю 20%-ного раствора гидроксида натрия. Отверстие пробирки накрывают кружком фильтровальной бумаги, смоченной 1%-ным эфирным раствором 2,4-динитрохлорбензола. Затем содержимое пробирки выпаривают досуха при  $130^\circ\text{C}$ . При наличии летучих аминов на бумаге появляется желтое пятно.

**Опыт 3.** Каплю насыщенного бензольного раствора *n*-диметиламинобензальдегида помещают на фильтровальную бумагу. Затем на то же место наносят каплю эфирного раствора исследуемого амина или водного раствора его соли, содержащего для создания буфера ацетат натрия. Фильтровальную бумагу выдерживают 3 мин в сушильном шкафу при  $100^\circ\text{C}$ . При наличии амина появляется окрашенное пятно.

**Опыт 4.** Каплю исследуемого раствора, подкисленного соляной кислотой, выпаривают досуха в пробирке. Остаток смешивают с небольшим количеством дихлорфлуоресцеина и двойным количеством безводного хлорида цинка. Смесь нагревают на воздушной бане при  $250 \dots 260^\circ\text{C}$  до расплавления всего хлорида цинка. После охлаждения плав растворяют в 10%-ном спиртовом растворе  $\text{HCl}$  и исследуют в дневном и ультрафиолетовом свете. Первичные амины обнаруживаются по желто-зеленой флуоресценции, вторичные — по оранжевой. Ароматические амины дают красное окрашивание, при этом флуоресценция отсутствует.

**Опыт 5.** Каплю исследуемого раствора смешивают с каплей свежеприготовленного раствора реагента и подщелачивают 2%-ным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В присутствии вторичных алифатических аминов возникает синее или фиолетовое окрашивание.

**Опыт 6.** В микропробирке смешивают небольшое количество исследуемого вещества или каплю его спиртового раствора с каплей раствора, полученного растворением 2 г лимонной кислоты в 100 мл уксусного ангидрида. Смесь нагревают на водяной бане. При наличии третичного амина появляется красная или пурпурная окраска.

**Опыт 7.** Каплю эфирного или ацетонового раствора исследуемого амина помещают на фильтровальную бумагу и дают раство-

рителю испариться. После этого бумагу выдерживают последовательно по 5 мин над концентрированной соляной кислотой и этилнитритом, который получают из спирта хлороводорода и кристаллического нитрита натрия. На подготовленную таким образом бумагу наносят каплю эфирного раствора резорцина и выдерживают ее сначала над концентрированным водным раствором аммиака и затем над водяным паром. Появление оранжевых, красных или фиолетовых пятен указывает на присутствие диазотирующихся групп.

**Опыт 8.** Белый стрептоцид представляет собой амид *n*-аминобензолсульфокислоты (сульфаниловой кислоты), т. е. имеет свободную аминогруппу. В пробирку помещают крупинку белого стрептоцида и прибавляют для его растворения 3...4 капли 2 н. соляной кислоты. К полученному раствору добавляют 1...2 капли 0,5 н. раствора нитрита натрия до посинения иодкрахмальной бумажки. В другой пробирке растворяют несколько крупинок  $\alpha$ -нафтола в 2...3 каплях 2 н. раствора гидроксида натрия. К 1 капле этого раствора добавляют 1...2 капли раствора диазотированного стрептоцида. Сразу появляется оранжево-красная окраска.

### **АЗО- И АЗОКСИСОЕДИНЕНИЯ**

При нагревании с цинком и соляной кислотой азо- и азоксисоединения превращаются в первичные амины, которые могут быть открыты соответствующими реакциями.

Ароматические азоксисоединения в концентрированной серной кислоте изомеризуются в гидроксизазосоединения. Это превращение происходит с изменением цвета, так как гидроксизазосоединения окрашены менее интенсивно, чем исходные азоксисоединения. Однако в процессе реакции сначала образуются более глубоко окрашенные промежуточные нестабильные вещества, вероятно, хиноидного строения, поэтому окраска становится темно-красной или красно-бурой, а через 30...60 с она начинает бледнеть вследствие образования гидроксизазосоединений.

**Опыт.** Каплю исследуемого раствора в летучем растворителе испаряют досуха на часовом стекле, добавляют каплю концентрированной серной кислоты и нагревают до 95°C. Наблюдают окраску, сравнивая с контрольной пробой, проведенной без нагревания.

### **СУЛЬФОКИСЛОТЫ, СУЛЬФИНОВЫЕ КИСЛОТЫ, СУЛЬФОНАМИДЫ**

При сплавлении щелочных солей алифатических и ароматических сульфокислот с формиатом натрия они превращаются в соли соответствующих карбоновых кислот. Образующийся при этом сульфит щелочного металла может быть обнаружен качественной реакцией. Аналогично реагируют сульфоновые кислоты и сульфонамиды.



**Опыт.** В пробирку прибора, показанного на рис. 32, б, помещают немного твердого вещества или каплю водного раствора и выпаривают досуха с каплей щелочного раствора формиата натрия. Остаток нагревают на пламени горелки в течение примерно 30 с до появления серого оттенка, указывающего на обугливание. После охлаждения остаток подкисляют серной кислотой (1 : 1), закрывают прибор пробкой, на шариковый отросток которой нанесена капля раствора реагента. В присутствии сульфокислоты, сульфинозой кислоты или сульфонамида висящая на пробке капля окрашивается в синий цвет. Раствор формиата натрия содержит в 100 мл воды 5 г формиата и 6 г гидроксида натрия. Раствор реагента готовят растворением в 100 мл воды 0,08 г безводного хлорида железа (III) и 0,1 г гексацианоферрата (III) калия.

## **СУЛЬФОНЫ**

При нагревании сухих сульфонов происходит их термическое разложение и выделяется оксид серы (IV). Чувствительная реакция его обнаружения основана на самоокислении, при котором зеленый гидроксид никеля (II) окисляется в черный гидроксигидрат никеля (IV).

**Опыт.** В микропробирку вносят небольшое количество твердого исследуемого вещества или каплю исследуемого раствора, который в этом случае выпаривают досуха. Отверстие пробирки накрывают кружком специально приготовленной индикаторной фильтровальной бумаги и нагревают пробирку на пламени горелки. Появление круглого черного или серого пятна на зеленой бумаге свидетельствует о присутствии сульфонов. При образовании большого количества диоксида серы возникающее вначале черное пятно исчезает и остается только серое кольцо. В таких случаях лучше повторить исследование с меньшим количеством вещества.

Для приготовления реагента полосы фильтровальной бумаги погружают в 30%-ный раствор гексагидрата сульфата никеля в концентрированном растворе аммиака, высушивают их и погружают на несколько минут в 1 н. раствор гидроксида натрия, чтобы в порах бумаги равномерно отложился гидроксид никеля (II). Бумагу промывают водой и хранят во влажном состоянии. Она может храниться месяцами под комком мокрой ваты.

Описанный способ непригоден в присутствии соединений, при нагревании которых выделяется сероводород, превращающий гидроксид никеля в черный сульфид.

## **Вопросы и упражнения**

1. Почему анализ неизвестного вещества необходимо начинать с установления его элементного состава?
2. Опишите последовательность операций при установлении элементного состава вещества, в котором предполагается наличие кроме углерода таких элементов, как азот, хлор и бром.

3. Как можно доказать, что аспирин является ацетилированным карбокси-фенолом?

4. Установите строение салициловой кислоты с помощью функционального анализа.

5. Почему, используя только элементный и функциональный химический анализ, невозможно достаточно точно установить структуру вещества?

## **3.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ УСТАНОВЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ ВЕЩЕСТВА**

Химический функциональный анализ далеко не всегда позволя-ет однозначно установить структуру органических соединений. Не-которые группы дают сходные реакции. Иногда вещества в усло-виях определения оказываются неустойчивыми. Функциональный анализ не позволяет судить о составе смесей, числе тех или иных групп и о макроструктуре вещества (пространственном строении, структуре кристаллов или жидкости, межмолекулярных взаимодей-ствиях и т. п.). Вследствие этого существенную роль в исследо-вании строения и свойств соединений играют физико-химические, или инструментальные, методы анализа: спектральные, электрохи-мические, хроматографические, радиометрические и др. Для уста-новления структуры вещества чаще всего используют методы, ос-нованные на взаимодействии вещества или смеси веществ, их ра-створов с различного вида излучениями. К ним относятся ультра-фиолетовая, видимая, инфракрасная спектроскопия, метод люми-несценции, оптический и рентгеновский спектральный анализ, ре-фрактометрия, поляриметрия, метод ядерного магнитного резонан-са. На взаимодействии с магнитным полем основан метод электрон-ного парамагнитного резонанса, а последовательно с электрическим и магнитным — масс-спектрометрия. Некоторые из этих методов рассмотрены в пособии.

### **3.2.1. Электронная спектроскопия**

Электромагнитное излучение имеет определенную энергию, ве-личина которой зависит от частоты колебаний:

$$E = h\nu;$$

а следовательно, и от длины волны, так как  $\lambda\nu = c$ , где  $c$  — скорость света.

При взаимодействии вещества с излучением эта энергия рас-пределяется по всем видам движения, которые имеются в вещест-ве, — возбуждение электронов, изменение амплитуды продольных и поперечных колебаний каждой связи, изменение скорости и на-правления вращения отдельных частиц вещества и т. д. Каждый вид движения поглощает определенный квант энергии, который может быть зарегистрирован. Способность поглощать электромагнитное излучение является общим свойством всех молекул. Область по-

глощения называется *полосой*. Совокупность полос поглощения данной молекулы называется *спектром поглощения*, который является характерным для нее и точно не воспроизводится никакими другими молекулами, даже очень сходного строения. В то же время отдельные полосы, отвечающие поглощению отдельных связей или атомных группировок, могут повторяться в спектрах различных молекул, что и позволяет их обнаруживать.

Человеческий глаз имеет очень небольшую чувствительность и различает только часть электромагнитного спектра, так называемую видимую область, длины волн которой лежат между 400 и 750 нм (1 нанометр =  $10^{-9}$  м). В сторону более коротких волн (примерно до 50 нм) распространяется ультрафиолетовая область, а в сторону более длинных — инфракрасная область. Их природа одинакова: энергия излучения превращается в энергию возбуждения электрона, достигающую максимального значения при ионизации. Поэтому спектры в этих областях поглощения часто объединяют названием «электронные спектры поглощения».

Ультрафиолетовая часть подразделяется из практических соображений на ближнюю ультрафиолетовую область (190 ... 400 нм) и дальнюю (ниже 190 нм). Это связано с тем, что излучение с длинной волны меньше 190 нм поглощается составными частями атмосферы, поэтому измерения необходимо производить в вакууме.

При использовании монохроматического луча поглощение подчиняется простому уравнению первого порядка:

$$\ln \frac{I_0}{I} = kn,$$

где  $I_0$  — интенсивность падающего света;  $I$  — интенсивность прошедшего света;  $n$  — число молей поглощающего вещества на световом пути.

Для растворов величина  $n$  пропорциональна молярной концентрации и толщине поглощающего слоя. Обычно используют десятичные логарифмы, и тогда уравнение принимает вид

$$\lg \frac{I_0}{I} = \epsilon cl.$$

Величина, находящаяся в левой части уравнения, называется *поглощением* раствора или его *оптической плотностью* и обозначается обычно буквой  $D$  (от англ. density — плотность) или  $A$  (от англ. absorbance — поглощение). Коэффициент пропорциональности  $\epsilon$  называется *молярным коэффициентом поглощения*. Последнее уравнение известно под названием закона Бугера — Ламберта — Бера. Этот закон точно выполняется, если наблюдаемое поглощение является поглощением монохроматического света и обусловлено частицами одного типа. Отклонения от закона наблюдаются, например, при кислотно-основном равновесии и таутомерии, в системах, имеющих ясно выраженную тенденцию к ассоциации молекул раст-

воренного вещества между собой или с молекулами растворителя, и т. д. Взаимодействие растворенного вещества с растворителем широко распространено и его следы можно наблюдать в каждом спектре.

Величина  $\epsilon$  зависит от длины волны поглощаемого излучения. Если построить зависимость  $\epsilon$  или пропорциональной ей величины  $D$  от  $\lambda$ , то получится спектр поглощения вещества или раствора. Этот спектр имеет один или несколько максимумов поглощения, обусловленных определенной структурой вещества.

Характер УФ-спектров определяется тремя основными структурными элементами — одинарной связью, кратной связью и неподеленной парой электронов. Соединения, содержащие только одинарные связи, поглощают в области длин волн менее 170 нм, простые соединения со свободными электронными парами — ниже 260 нм.

Поглощение кратных связей, неподеленных пар и различных их комбинаций определяет все электронные спектры органических соединений в ближней УФ-области.

Поглощение в видимой и УФ-области является следствием возбуждения электронов, образующих связи между атомами. Прочность этих связей, а следовательно, и характеристическая энергия перехода определяются природой ядер атомов. Таким образом, длина волны, при которой происходит поглощение, является свойством группы атомов, которую называют **хромофором**. Структурные изменения, влияющие на хромофоры, сказываются и на их поглощении. В этом состоит сущность использования спектров поглощения для получения информации о структуре молекул.

Зависимость между поглощением света и структурой молекулы носит эмпирический характер. Поэтому для установления структуры с помощью электронных спектров надо знать спектральные характеристики различных хромофоров. В видимой области поглощают хромофоры, содержащие кратные связи и способные к таутомерии, например  $\text{NO}_2$ ,  $-\text{NO}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$  и др. Наличие некоторых групп, которые сами по себе не способны вызвать окраску, приводит к изменению поглощения хромофора. Такие группы называют *ауксохромами*. К ним относятся группы  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$  и их различные алкильные производные. Примеры электронных спектров поглощения некоторых органических соединений приведены в разделе 4.

Регистрация спектров проводится с помощью фотоэлектрических спектрофотометров. Одни из них, типа СФ-4, позволяют устанавливать оптическую плотность в отдельных точках УФ и видимой областей. Для получения полного спектра необходимо определить оптическую плотность при различных значениях  $\lambda$ . Приборы типа СФ-10 позволяют автоматически получать развертку спектра, но только в видимой области. В настоящее время выпускаются также спектрофотометры, дающие полную развертку электронных

спектров. Во всех названных приборах происходит сравнение поглощения раствора с поглощением растворителя, что позволяет исключить последнее из спектра.

### 3.2.2. Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия связана с колебательно-вращательным движением свободных или взаимодействующих молекул, а также отдельных связей в сложных молекулах. Она охватывает длинноволновую область спектра, которая начинается сразу же за красным концом видимой части спектра и распространяется далеко в микроволновую область, где ее граница находится около  $\lambda = 2,5$  м.

Число возможных типов колебаний большой асимметричной молекулы настолько велико, что полная математическая обработка зависимости формы колебаний от молекулярной структуры в настоящее время невозможна. Поэтому практически исследуют спектры поглощения чистых соединений известного строения, а затем полученные данные по частотам и интенсивностям поглощения используют при изучении новых веществ. Такое приближение допус-

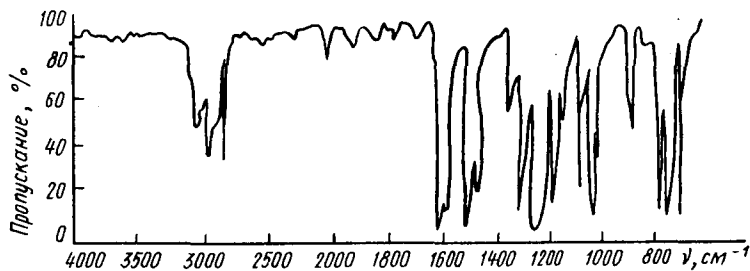


Рис. 33. ИК-спектр анизола

тимо благодаря тому, что в асимметричных молекулах, содержащих 12... 15 атомов, некоторые колебания более или менее локализованы в небольших участках молекулы. В первую очередь это относится к колебаниям функциональных групп, находящихся в различных частях молекулы. Например, валентные колебания гидроксид- и карбонильной групп чрезвычайно мало зависят от размера и формы остальной части молекулы, а так как колебания этих групп вызывают поглощение в той области спектра, где не поглощают другие группы, то легко определить, содержит это соединение указанные фрагменты или нет. Для получения более полной информации необходимо изучать отклонения в частоте и интенсивности поглощения группы, вызываемые ее окружением. По числу и положению пиков на спектрограмме можно судить о природе вещества, а по интенсивности полос — о его количестве (рис. 33).

ИК-Спектры характеристичны для того состояния вещества, в котором они изучаются и другими методами. Этим они выгодно отличаются от УФ-спектров, при образовании которых молекулы переходят в возбужденное, часто более активное состояние.

При снятии спектров в ИК-области работать с водными растворами практически невозможно вследствие сильного поглощения самой воды в очень широкой области. Поэтому для съемки используют либо раствор в специально подобранном растворителе, не поглощающем в предполагаемой области поглощения исследуемого вещества, либо суспензию вещества в вазелиновом масле, если нет необходимости проверять область поглощения метильных и метиленовых групп, либо наконец, пленку самого вещества. Часто используют таблетки, спрессованные из смеси исследуемого вещества с бромидом калия или другим галогенидом щелочного металла. Растворители или вазелиновое масло должны быть тщательно высушены. Области поглощения некоторых функциональных групп приведены в приложении II.

Запись ИК-спектра производят на специальных регистрирующих спектрофотометрах серии ИКС или на аналогичных приборах. Для съемки используются призмы из следующих материалов: фторид лития (в области  $2000 \dots 3800 \text{ см}^{-1}$ ), фторид калия ( $1300 \dots 3800 \text{ см}^{-1}$ ), хлорид натрия ( $650 \dots 1300 \text{ см}^{-1}$ ), бромид калия ( $400 \dots 650 \text{ см}^{-1}$ ), бромид цезия ( $250 \dots 650 \text{ см}^{-1}$ ).

Спектры твердых образцов или чистых жидкостей нередко сильно искажены из-за межмолекулярных водородных связей, поэтому на основании только таких спектров бывает трудно установить присутствие в молекуле карбонильной и гидроксигрупп. В разбавленных растворах частота поглощения определенной группы меняется при переходе от одного соединения к другому значительно меньше, чем при измерении твердых образцов. Это связано с влиянием окружающей среды. Поэтому, если возможно, различные соединения, содержащие определенную группу, лучше исследовать в каком-нибудь одном растворителе.

В практической спектрофотометрии (как ИК, так и УФ) спектры строят в различных координатах. На оси абсцисс откладывают длину волны ( $\lambda$ , нм) или волновое число ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ), а на оси ординат — оптическую плотность  $D$ , молярный коэффициент экстинкции ( $\epsilon$ ) или его логарифм. Поэтому в методиках синтезов для характеристики получаемых веществ были использованы все эти величины.

### 3.2.3. Спектроскопия ЯМР

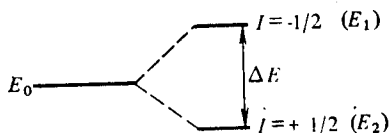
Сигналы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) впервые были получены Ф. Блохом в Стэнфордском университете на протонах воды (1945).

Суть наблюдавшегося ими явления заключается в следующем.

Каждое ядро несет положительный заряд, кратный заряду протона. Кроме того, ядра многих изотопов имеют собственный момент количества движения, называемый спином ( $I$ ) и характеризуемый спиновым квантовым числом  $m_s$ . Оно может принимать значения  $0, 1/2, 1, 3/2, 2$  и т. д. Вращение заряженного ядра создает магнитное поле, направленное по оси вращения. Таким образом, ядро действует как крошечный магнит с магнитным моментом  $\mu$ .

Ядра с четными числами протонов не имеют спина ( $I=0$ ) и не имеют магнитного момента, а потому не дают сигналов ЯМР. Другие ядра имеют спин, отличный от нуля ( $I \neq 0$ ), а значит, обладают магнитным моментом. Такие ядра во внешнем магнитном поле  $H_0$  могут занимать любую из  $(2I+1)$  ориентаций, определяемых магнитным квантовым числом  $m_i$ , которое подчиняется правилу квантования. Каждой ориентации ядра в магнитном поле  $H_0$  соответствует определенное значение (уровень) энергии. В отсутствие внешнего магнитного поля магнитный момент ядра не проявляется.

Так, для ядер  ${}^1_1\text{H}$  (протон) спин равен  $\pm 1/2$ . Состояния протонов различаются только при взаимодействии с внешним полем в соответствии с возможностью этих ядер находиться в двух энергетических состояниях с  $I = +1/2$  (ориентация спинов части ядер по полю) и  $I = -1/2$  (ориентация против поля). В результате появляются два энергетических уровня  $E_1$  и  $E_2$  для каждого состояния:



Разница в энергиях между уровнями ( $\Delta E$ ) зависит от напряженности внешнего магнитного поля ( $H_0$ ) и от магнитного момента ядра. Чем выше напряженность магнитного поля прибора (ЯМР спектрометра), тем больше разница в энергиях между уровнями и тем сильнее сигнал, который получается и регистрируется. Этот сигнал появляется в результате переориентации спина ядра, равнозначной переходу с одного уровня на другой, вследствие чего поглощается или выделяется энергия в виде кванта электромагнитного излучения  $h\nu$

$$\Delta E = h\nu$$

с частотой  $\nu$ , пропорциональной  $H_0$ . Другими словами, определенной напряженности постоянного внешнего магнитного поля должна соответствовать определенная величина энергии радиочастотного диапазона переменного магнитного поля, которая и производит переориентацию спина протона.

В этих переходах заключается основной смысл явления ядерного магнитного резонанса, для наблюдения которого необходимо

ядро, обладающее магнитным моментом, поместить во внешнее поле и воздействовать на это ядро переменным электромагнитным полем с частотой  $\nu$ , удовлетворяющей условию резонанса.

При обычной температуре заселенность основного уровня с  $I = +1/2$  несколько выше, чем уровня с  $I = -1/2$ . Однако эта разность невелика — всего  $10^{-5}$  от общего числа магнитных ядер в образце. Связано это с тем, что энергия теплового движения значительно выше, чем разность уровней  $\Delta E$ . При поглощении энергии переменного магнитного поля радиочастотного диапазона с частотой  $\nu$  происходит выравнивание заселенностей обоих уровней за счет перехода избыточной части ядер с низшего уровня на высший. В методе ЯМР регистрируется энергия излучения при возвращении ядер в исходное состояние.

Основными параметрами ЯМР спектроскопии, позволяющей исследовать структуру органических соединений, являются химический сдвиг  $\delta$  и константа спин-спинового взаимодействия  $J$ . Для ядер с одинаковым магнитным моментом, например для атомов водорода, при постоянном значении напряженности поля должна быть одна и та же резонансная частота. Однако электронная оболочка, экранирующая ядро от внешнего магнитного поля ( $H_0$ ), сильно его меняет, создавая вторичное магнитное поле  $H'$ , направленное против  $H_0$ .

Появление резонансных линий протонов в различных частях спектра ЯМР связано с их различным электронным окружением. Изменение резонансной линии поглощения в зависимости от степени электронного экранирования называют химическим сдвигом  $\delta$ . Обычно его измеряют в миллионных долях (м. д.) резонансной частоты:

$$\delta = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} 10^6, .$$

где  $\Delta\nu$  — расстояние от наблюдаемой линии до эталонной линии спектра, измеренное в герцах.

Эту разность резонансных частот поглощения можно измерить очень точно. Обычно применяются относительные шкалы химических сдвигов, где в качестве эталонной линии используются сигналы тетраметилсилана (ТМС), находящиеся в более сильном поле, чем большинство сигналов других образцов. Наиболее широко распространена шкала  $\delta$ , в которой химический сдвиг сигнала ТМС принят равным нулю.

В молекулах на величину экранирования ядер оказывает влияние не только электронная плотность у данного атома, но и локальные поля, обусловленные движением электронов у соседних атомов, и поля, создаваемые межатомными токами. Поэтому к ним не применимы простые рассуждения, которые проводились для атома. Напряженность вторичного поля ( $H'$ ) вблизи некоторого ядра в молекуле также пропорциональна напряженности внешнего поля

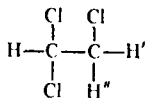


магнита  $H_0$ . Однако направление и величина вторичного поля зависит от строения молекулы и ее ориентации относительно  $H_0$ .

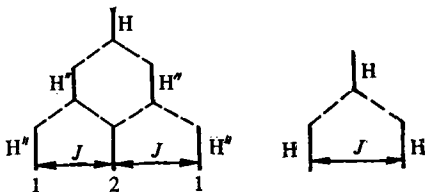
Таким образом, электронное экранирование не одинаково вдоль различных направлений в молекуле, т. е. анизотропно. Оно может приводить либо к экранированию, либо к дезэкранированию ядер, поэтому такие межатоmные токи называются *парамагнитными* или *диамагнитными*. Диамагнитные токи уменьшают локальное поле, сдвигая сигналы протонов в область слабых полей, парамагнитные, наоборот, увеличивают его, сдвигая сигналы в область сильных полей. Так, сдвиг сигнала протонов ацетилена на 2,96 м. д. в более сильное поле по сравнению с сигналом этилена ( $\delta = 5,84$  м. д.) объясняется экранирующим влиянием парамагнитных токов тройной связи. В ароматических молекулах под действием поля возникают диамагнитные кольцевые токи, которые создают в направлении, перпендикулярном плоскости кольца, ослабляющее магнитное поле. В местах расположения ароматических протонов это поле усиливает основное, оказывая значительное дезэкранирующее влияние. Эффект кольцевых токов объясняет смещение сигнала протонов бензола ( $\delta = 7,27$  м. д.) на 1,43 м. д. в более слабое поле по сравнению с сигналом протонов этилена.

Зная величину химического сдвига протонов, можно оценить характер распределения электронной плотности в молекуле, а также влияние заместителей.

Кроме химического сдвига ценную информацию о структуре органических соединений можно получить, изучая спин-спиновое взаимодействие ядер. Это явление в спектроскопии ЯМР обусловлено магнитным взаимодействием химически неэквивалентных ядер, которое осуществляется через электронные облака атомных связей и приводит к дополнительному расщеплению сигналов в спектре. Однако это взаимодействие быстро исчезает с увеличением расстояния. Это взаимодействие лучше разобрать на примере 1,1,2-трихлорэтана:



Спектр высокого разрешения этого вещества состоит из триплета и дублета:



Сигнал протона в группе  $\text{CHCl}_2$ , взаимодействующего с двумя электроотрицательными атомами хлора, должен находиться в более слабом поле по сравнению с сигналами двух протонов группы  $\text{CH}_2\text{Cl}$ .

Протон Н, обладая собственным магнитным полем, оказывает влияние на протоны Н' и Н'' через валентные электроны. Поскольку ядро Н имеет две разрешенные ориентации во внешнем поле (по полю, когда  $I = +1/2$ , и против поля, когда  $I = -1/2$ ), то в месте расположения ядер Н' и Н'' могут возникнуть два дополнительных поля — усиливающее и ослабляющее. Поэтому вместо одного сигнала, соответствующего Н, появляются два сигнала — *дублет*. Расстояние между этими сигналами характеризует энергию спин-спинового взаимодействия ( $J$ ), выражаемую в герцах. Сигнал Н'' также расщепляется в дублет, причем оба дублета точно совмещаются друг с другом.

Ядра Н' и Н'' независимо друг от друга также могут ориентироваться по полю и против него, влияя на протон Н. Если спины ядер Н' и Н'' антипараллельны полю  $H_0$ , то индуцированные ими поля складываются. Если они параллельны, то дополнительные поля также складываются, но имеют другое направление. Третье состояние возникает, когда спины ядер Н' и Н'' антипараллельны друг другу и их суммарное поле равно нулю. Для протонов Н' и Н'' одинаково вероятны все указанные ориентации, поэтому сигнал протона Н расщепляется в триплет с интенсивностью линий 1 : 2 : 1.

Расстояния между соседними линиями в триплете и дублете одинаковы и равны константе спин-спинового взаимодействия  $J$  протонов соседних групп. Интегральные интенсивности дублета и триплета пропорциональны числу протонов, обуславливающих эти сигналы, т. е. относятся как 2 : 1. Число линий в мультиплете ( $M$ ), образуемом в результате спин-спинового взаимодействия, рассчитывается по формуле:  $E = 2NI + 1$ , где  $I$  — спиновое квантовое число;  $N$  — число соседних магнитно эквивалентных ядер. Если (как у протона)  $I = 1/2$ , то  $M = N + 1$ .

Химический сдвиг протона при наличии спин-спинового взаимодействия определяется расстоянием от центра мультиплета до сигнала эталона. Значение константы спин-спинового взаимодействия не зависит от напряженности внешнего магнитного поля  $H_0$ . Оно определяется только природой взаимодействующих ядер, числом и характером связей между ними, а также геометрией молекулы.

На рис. 34 в качестве примера представлен спектр, полученный от простой системы четырех взаимодействующих протонов. Три магнитно эквивалентных протона метильной группы ацетальдегида расщепляют резонансный сигнал альдегидного протона на кваттет, в то время как сигнал метильной группы представляет собой дублет вследствие взаимодействия с одним протоном.

Серьезной проблемой в получении спектров ЯМР твердых веществ является выбор растворителя. По своим свойствам — инертности, магнитноизотропности, отсутствию протонного поглощения — очень хорошей средой для получения спектров ЯМР является тет-

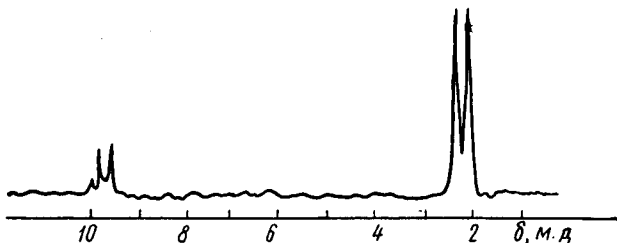


Рис. 34. Спектр ЯМР ацетальдегида

рахлорид углерода. Однако число соединений, достаточно хорошо растворимых в нем, очень ограничено. В ряде случаев хорошие результаты получаются в хлороформе и сероуглероде. Из первого предварительно необходимо удалять следы этанола обработкой оксидом алюминия. Иногда используют и другие растворители, например бензол, пиридин, ацетон, метиленхлорид, но в этих случаях необходимо вводить поправки на взаимодействие между компонентами раствора.

Наиболее часто применяются полностью дейтерированные растворители — хлороформ, ацетон, диметилсульфоксид, так как дейтерий не дает сигнала в спектрах ЯМР. При использовании таких растворителей в спектре обычно появляются только слабые полосы, обусловленные оставшимися в растворителе молекулами, содержащими протий.

Для того чтобы различные спектры можно было сравнивать друг с другом, все они должны быть получены при строго одинаковых условиях. Легче всего этого можно достичь, помещая в прибор исследуемое соединение вместе со стандартным. Последнее может быть составной частью раствора («внутренний» стандарт) или находиться вне его («внешний» стандарт). Внутренний стандарт должен давать легко различимый сигнал, желательно в виде узкой одиночной линии, быть магнитноизотропным и растворимым в большом числе растворителей, химически не взаимодействовать с другими компонентами и легко отделяться от исследуемого соединения.

В настоящее время лучшим эталоном для большинства протонных спектров считается отвечающий указанным требованиям тетраметилсилан (ТМС), химический сдвиг которого принимается рав-

ным 0 м. д. Часто применяют и гексаметилдисилоксан, химический сдвиг которого равен 0,5 м. д. Обычно эти вещества добавляют к раствору в очень небольшой концентрации (0,5 ... 1,0%) до начала записи спектра.

Внешний эталон можно применять, помещая в ампулу с образцом маленький капилляр, содержащий стандартное вещество. В качестве последнего обычно используют чистый бензол, который дает одну узкую линию.

Ценную информацию можно получить, определяя относительные интенсивности отдельных сигналов спектра. Если сигналы различных ядер разделены достаточно большим расстоянием, измерение интенсивности позволяет определить непосредственное число ядер, участвующих в образовании каждого сигнала. Иногда для определения интенсивности достаточно измерить высоту сигнала, но в большинстве случаев должна быть найдена его общая площадь. В современных спектрометрах ЯМР это измерение производится с помощью интеграторов, включенных в его схему.

Метод ЯМР по своей чувствительности вполне сопоставим с другими спектроскопическими методами, хотя в последних используется излучение со значительно более высокой частотой.

#### **3.2.4. Хроматографические методы идентификации веществ**

Как уже указывалось (с. 37—43), хроматография позволяет проводить разделение и очистку веществ. Однако если хроматография осуществляется при строго определенных параметрах, то по хроматограмме можно определить, какие вещества входят в данную смесь и в каком количестве. Метод идентификации в этом случае зависит от вида хроматографии. Для распознавания веществ обычно используют тонкослойную или бумажную хроматографию, где критерием является величина  $R_f$ , а также газовую или газо-жидкостную, где отдельные вещества определяют по их времени удерживания. Трудность такого анализа заключается именно в создании определенных условий, поскольку и  $R_f$ , и время удерживания зависят от адсорбента, природы жидкой фазы, скорости газа-носителя, а также от способа нанесения жидкой фазы на твердый носитель. Именно поэтому для того чтобы идентификация определенного соединения по хроматограмме была достоверной, необходимо предварительно определить все условия хроматографирования и при анализе их точно воспроизводить.

#### **Вопросы и упражнения**

1. Какие факторы влияют на поглощение света частицами в растворе? Почему законы светопоглощения действуют не при любых концентрациях поглощающего вещества?
2. Что лежит в основе возникновения спектров поглощения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях?

3. Могут ли спектры ядерного магнитного резонанса служить критерием не только для установления структуры вещества, но и для определения его относительной реакционной способности?

4. Какие спектральные методы (ИК, УФ или ПМР) целесообразно использовать, чтобы различить следующие пары соединений: а) хлорбензол и *п*-бромтолуол; б) *п*-хлортолуол и бензилхлорид?

5. Нарисуйте спектры ПМР следующих соединений: а) *п*-нитротолуола; б) *п*-нитроизопропилбензола; в) фенилнитрометана.

6. Из *о*-нитротолуола, в ИК-спектре которого имеются полосы поглощения 2960, 2830, 1520, 1465, 1380, 1330, 850 и 750 см<sup>-1</sup>, были получены соединения А и В. ИК-Спектр соединения А по сравнению со спектром исходного соединения не имеет полос при 1520, 1303, 850 и 750 см<sup>-1</sup>, но содержит новые полосы при 3420, 3340, 1644 см<sup>-1</sup> и широкую полосу при 680 см<sup>-1</sup>. В ИК-спектре соединения В исчезли полосы при 2960, 2870, 1465, 1380 см<sup>-1</sup> и появилась широкая полоса в области 2700—2600 см<sup>-1</sup> и интенсивная полоса при 1680 см<sup>-1</sup>. Какое строение имеют соединения А и В? Какими реакциями они были получены из *о*-нитротолуола?

7. Объясните, почему полоса поглощения :ОН-группы *о*-нитрофенола в ИК-спектре, снятом в таблетке с KCl или в CHCl<sub>3</sub>, имеет одну и ту же частоту—3200 см<sup>-1</sup>, а у *п*-нитрофенола соответственно 3325 и 3530 см<sup>-1</sup>.

8. Какой спектральный метод (ИК или УФ) наиболее приемлем для различения следующих пар соединений: а) *п*-этилфенол и фенетол; б) *п*-метокситолуол и метилбензиловый эфир; в) *п*-этилфенол и β-фенилэтанол?

9. Предскажите положение и характер резонансных сигналов протонов в спектре ПМР следующих соединений: а) анизола; б) фенетола; в) *о*-гидроксиацетофенона; г) *п*-гидроксиацетофенона.

10. В какой области лежат полосы поглощения: а) карбоксильной группы; б) ароматической системы бензола; в) карбонильной группы альдегидов и кетонов в УФ- и ИК-спектрах?

11. Чем отличаются ИК-спектры ди- и триметиламина?

### 3.3. ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕИЗВЕСТНОГО ВЕЩЕСТВА

Направление органических реакций зависит от условий их проведения. Вследствие этого даже незначительные отклонения от методики могут привести к образованию различных продуктов. Кроме того, если в исходных веществах имеются небольшие количества примесей, то они могут катализировать побочные реакции. Таким образом, вместо целевого продукта в результате синтеза можно получить соединение неизвестного строения.

В этой связи возникает необходимость идентификации полученного вещества. Идентификацию неизвестных веществ проводят в определенной последовательности.

#### 3.3.1. Предварительное исследование

Изучение вещества начинают с внешнего осмотра. При этом фиксируют агрегатное состояние, форму кристаллов или аморфность для твердых веществ, консистенцию жидких (подвижная, вязкая, маслянистая и т. д.), окраску, запах. Отмечают, насколько сохраняется окраска при перекристаллизации или при перегонке вещества. Тем самым устанавливают, является ли окрашенным основное вещество или окраску ему придают примеси. У твердых ве-

ществ определяют температуру плавления, у жидких — температуру кипения, если оно при этом не разлагается. Уже по характеру этих фазовых переходов, в частности по изменению их температуры, можно судить о том, является вещество индивидуальным или представляет собой смесь. В последнем случае интервал плавления или кипения растянут. Состав исследуемого вещества (количество индивидуальных соединений в смеси) определяют с помощью различных видов хроматографии (тонкослойной, бумажной, газовой или газожидкостной).

Изучение окраски и запаха позволяет сделать заключение о возможном наличии некоторых классов или даже индивидуальных веществ. Окрашенными являются хиноны, некоторые  $\alpha$ -дикетоны, азо-, нитрозо-, нитропроизводные, некоторые полигалогенопроизводные, соединения с большим числом сопряженных связей. Многие органические соединения обладают специфическим запахом, по которому при определенном навыке можно определить, к какому классу они относятся (эферы, фенолы, нитросоединения, амины и др.).

Для отнесения вещества к какому-либо классу определяют его растворимость в ряде растворителей (см. 3.1.3). Это же позволяет подобрать растворитель для перекристаллизации твердого вещества. В пробирку вносят каплю жидкого или около 0,01 г твердого исследуемого вещества и по каплям 0,2 мл растворителя. После добавления каждой капли пробирку встряхивают. Если соединение полностью растворилось, его регистрируют как растворимое. Если вещество плохо растворяется или совсем не растворяется при комнатной температуре, смесь нагревают до кипения. При плохой растворимости в растворах кислот и щелочей твердый остаток отфильтровывают, а фильтрат нейтрализуют. Его помутнение указывает на кислые или основные свойства вещества.

Необходимую информацию дает также прокаливание. Для этого на крышку тигля помещают 0,1 мл жидкого или на кончик шпателя 0,01 г твердого вещества и вносят крышку или шпатель в верхнюю или боковую часть бесцветного пламени горелки, постепенно передвигая их в более горячую часть. Внимательно наблюдают за происходящими превращениями и записывают характер плавления (с разложением или без него) и горения (быстрое или медленное, со вспышкой или без нее), отмечают также цвет пламени и запах продуктов горения. Если вещество горит почти голубым пламенем, то в нем присутствуют кислородсодержащие функциональные группы. Желтое светящееся (копящее) пламя характерно для веществ, богатых углеродом (ароматические и ацетиленовые углеводороды). Отмечают также, полностью сгорает вещество или нет. В последнем случае вещество может представлять собой соль органической кислоты (карбоновой, сульфо- и т. д.). Окраска пламени может указать на природу катиона.

После очистки вещества (см. раздел 2) с помощью хроматогра-

фии убеждаются в его индивидуальности (см. 3.2.4). При хроматографировании неизвестного вещества нужно использовать несколько систем элюентов. В этом случае наличие только одного основного пятна с большой степенью вероятности свидетельствует о присутствии в пробе единственного органического вещества. Смесь двух веществ в общем случае должна проявляться в виде двух пятен, однако при неудачном выборе элюента происходит их наложение. Элюенты следует выбирать таким образом, чтобы  $R_f$  хроматографического пятна находилось в интервале 0,2 ... 0,8. Хроматограммы бесцветных органических соединений проявляют чаще всего в камере с иодом или наблюдая люминесценцию пятен при освещении ультрафиолетовым светом в темноте. Препаративную хроматографию можно использовать для разделения веществ и очистки от примесей. В этом случае обычно применяют колоночную адсорбционную хроматографию (см. 2.2.2).

После разделения и очистки вновь определяют температуру плавления твердого вещества, температуру кипения, показатель преломления и плотность жидкости, а затем проводят качественный элементный анализ (см. 3.2.1).

### 3.3.2. Открытие функциональных групп

Определив приблизительно класс анализируемого вещества по результатам исследования физических свойств и растворимости, делают качественные реакции на предполагаемые функциональные группы. Отсутствие какого-либо элемента позволяет исключить определение некоторых из них. Например, установлено, что жидкое бесцветное вещество не содержит азота, серы и галогенов, хорошо растворяется в воде, имеет нейтральную реакцию, кипит при 78°C. Такое вещество может быть спиртом, альдегидом или кетоном, поэтому для уточнения делают качественные реакции на спиртовую, альдегидную и кетонную группы. При их выполнении берут пробы по 0,1 ... 0,15 г, чтобы основная масса сохранилась для получения производных и для возможных специфических реакций на конкретное соединение, а при наличии соответствующих реактивов лучше проводить капельные реакции, которые требуют использования еще меньших количеств анализируемых веществ (см. 3.1.4).

Прежде чем проводить ту или иную реакцию с исследуемой пробой, следует осуществить ее с известным веществом данного класса. Только овладев методикой выполнения, можно приступить к испытаниям. Исходя из данных предварительного исследования, проводят последовательное открытие возможных функциональных групп и других структурных фрагментов. Наряду с уже описанными в разделе 3.1.4 капельными реакциями для достоверности анализа целесообразно проверить его и другими методами.

Кратные углерод-углеродные связи открывают реакциями присоединения брома или пробой с перманганатом калия (см. с. 66).

Открытие **ароматических систем** основано на более или менее легкой способности ароматических соединений вступать в реакции электрофильного замещения с образованием окрашенных продуктов. Ароматические углеводороды и их галогенопроизводные при взаимодействии с хлороформом и хлоридом алюминия дают окрашенные в интенсивный оранжевый или красный цвет соединения.

Открытие **спиртовой гидроксигруппы** можно проводить реакцией с металлическим натрием, особенно в спиртах, содержащих 3...8 углеродных атомов.

Спирты реагируют с галогеноводородными кислотами, образуя нерастворимые в воде галогенопроизводные углеводов. Первичные, вторичные и третичные спирты реагируют с разной скоростью, что позволяет отличать их друг от друга.

Открытие **фенолов и енолов** производят реакцией с хлоридом железа (III) (см. с. 72). Алифатические енолы дают окраску от кроваво-красной до васильковой. В отличие от енолов фенолы легче дают реакцию в присутствии воды.

Открытие **альдегидов и кетонов** осуществляют с помощью многочисленных реакций, основанных на их легкой окисляемости (см. с. 67).

**Карбоновые кислоты** легко растворяются в щелочах с изменением окраски индикаторов. **Сложные эфиры** обнаруживают по их способности омыляться щелочами.

Общим свойством **аминов** является их основность, поэтому большинство из них растворяется в кислотах. Амины жирного ряда к тому же дают основную реакцию на индикаторы. Помимо указанных на с. 78 капельных реакций первичные амины можно открывать изонитрильной пробой. **Аминокислоты** открывают цветной реакцией с нингидрином.

**Опыт 1.** В колбе вместимостью 10 мл к 0,1 г или 0,1 мл исследуемого вещества добавляют при непрерывном встряхивании 3 мл нитрующей смеси. Колбу нагревают на водяной бане при 45...50°C в течение 5 мин, после чего выливают реакцию смесь на 10 г измельченного льда. Образование твердого вещества или нерастворимой в воде жидкости, отличных от исходных веществ, с большой степенью вероятности свидетельствует о возможном наличии ароматической системы.

**Опыт 2.** В пробирку вносят 2 мл сухого хлороформа и 0,1 г (0,1 мл) исследуемого вещества. После тщательного перемешивания пробирку наклоняют, чтобы смочить этой смесью стенки. Затем вносят 0,5...1,0 г безводного хлорида алюминия, так чтобы некоторое количество порошка попало на стенки пробирки выше уровня жидкости. Окрашивание раствора и порошка на стенках пробирки указывает на возможное присутствие ароматического ядра.

**Опыт 3.** К 0,3 мл безводного вещества осторожно добавляют кусочки (около 0,05 г) натрия. Растворение натрия и выделение водорода свидетельствуют о наличии подвижного атома водорода.



Многоатомные спирты открывают реакцией с гидроксидом меди (см. с. 70—71).

**Опыт 4.** К 1 мл анализируемого вещества прибавляют 6 мл насыщенного раствора безводного хлорида цинка в концентрированной соляной кислоте (реактив Лукаса). Пробирку закрывают пробкой, встряхивают и оставляют стоять на 10 мин. Первичные спирты образуют гомогенный раствор, который часто темнеет, но остается прозрачным (реакция не идет). Растворы вторичных спиртов мутнеют в течение 10 мин за счет образования нерастворимого галогенопроизводного. Третичные спирты образуют хлористые алкилы в виде несмешивающегося и оседающего на дно слоя уже в течение первых 5 мин.

**Опыт 5.** К 1 мл спирта прибавляют 6 мл концентрированной соляной кислоты. Смесь взбалтывают и оставляют стоять, внимательно наблюдая за ее состоянием в течение 2 мин. Третичные спирты в этих условиях образуют нерастворимый в кислоте хлористый алкил, а первичные и вторичные не реагируют.

**Опыт 6.** В 3... 5 мл спирта растворяют 0,1 г исследуемого вещества. Добавляют несколько капель раствора фенолфталеина и такое количество капель 0,1 н. раствора гидроксида натрия в этаноле, чтобы стало заметно красное окрашивание. Если после 5 мин нагревания при 40°C окраска исчезает, то можно предположить, что произошло омыление сложного эфира. Кислоты, их эфиры и другие производные определяют также капельными реакциями (см. с. 74—75).

**Опыт 7.** К раствору 50 мг амина или его соли в 1 мл этилового спирта добавляют 2 мл разбавленного раствора гидроксида натрия и несколько капель хлороформа, а затем быстро нагревают до кипения (**работать под тягой!**). Сильный неприятный запах указывает на образование изонитрила и наличие в веществе первичной аминогруппы.

**Опыт 8.** На фильтровальную бумагу наносят две капли 0,1 %-ного раствора нингидрина в цитратном буфере и высушивают в шкафу при 100... 105°C. На сухое пятно наносят две капли исследуемого раствора и вновь сушат при той же температуре 5... 10 мин. В присутствии аминокислот возникает синее, фиолетовое или красное пятно либо кольцо. Эту реакцию дают все  $\alpha$ -аминокислоты, кроме пролина и гидроксипролина.

### 3.3.3. Анализ ИК- и УФ-спектров исследуемого вещества

Совместное применение химических и спектральных методов позволяет практически безошибочно определять наличие всех имеющихся функциональных групп.

Анализ ИК-спектров может преследовать различные цели: установление идентичности образцов, определение функциональных групп и, наконец, количественное определение вещества.

Расшифровка ИК-спектра заключается в отнесении полос поглощения к колебаниям атомов по определенной связи или к колебаниям групп атомов с помощью экспериментальных табличных данных по положению и интенсивности характеристических полос, имеющих в литературе (см. приложение II). При этом важна даже приблизительная оценка интенсивности полос.

Последовательность анализа спектра во многом произвольна и определяется характером решаемой задачи. Как один из вариантов можно использовать следующий порядок расшифровки спектра соединения, поглощающего в области  $3600 \dots 700 \text{ см}^{-1}$ .

Прежде всего определяют положение наиболее разрешенных полос, поглощение которых выше 10%, в областях  $3600 \dots 3100$ ,  $3100 \dots 2800$ ,  $2800 \dots 1800$  и  $1800 \dots 1400 \text{ см}^{-1}$ . Если в области  $3600 \dots 3100 \text{ см}^{-1}$  поглощение совсем отсутствует, то можно утверждать, что в молекуле нет групп  $\text{NH}_2$  и  $\text{OH}$ . Следует учесть, что обратное утверждение не всегда справедливо. Если в какой-нибудь спектральной области даже имеется характеристическая полоса поглощения определенной функциональной группы, то все равно для уверенного отнесения необходимо найти дополнительные полосы в других областях спектра, подтверждающих его. Так, частоты колебаний в области  $3100 \dots 2800 \text{ см}^{-1}$  обычно рассматривают совместно с полосами поглощения в области  $1650 \dots 1400 \text{ см}^{-1}$ , а также  $1000 \dots 900 \text{ см}^{-1}$ . Наличие поглощения в этих областях указывает на присутствие связей  $\text{C}=\text{C}$ , причем совместное рассмотрение всех трех областей позволяет также сделать вывод о расположении и состоянии этих связей.

Полосы в области  $2800 \dots 1800 \text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к колебаниям связей  $\text{N}-\text{H}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ , к карбоновым кислотам, аммонийным солям, алкинам, аминокислотам. В области  $1800 \dots 1400 \text{ см}^{-1}$  могут находиться частоты колебаний бензольного кольца, карбонильных, карбоксильных, ангидридных, нитро- и нитрозогрупп, колебания связи  $\text{C}=\text{C}$ , деформационные колебания  $\text{CH}$ ,  $\text{NH}$  и др.

Область ниже  $1400 \text{ см}^{-1}$ , особенно богатую пиками и перегибами, расшифровывать по табличным данным довольно трудно, так как здесь имеют полосы поглощения почти все соединения.

На положение каждой полосы оказывает влияние множество факторов. Поэтому при их отнесении необходимо учитывать условия регистрации спектра: физическое состояние образца, химическую природу растворителя, концентрацию, температуру и т. д. Наблюдаемые отклонения, которые вызываются этими факторами, обычно составляют  $\pm 10 \dots 20 \text{ см}^{-1}$ , но иногда достигают  $50 \text{ см}^{-1}$  и больше. Интенсивности полос должны иметь ожидаемую величину. Например, нельзя приписать относительно слабую полосу около  $1700 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре чистого соединения наличию карбонильной группы.

На основании анализа ИК-спектра можно предложить структуру соединения, которая становится достоверной, если согласу-

ется с данными как химических, так и других спектральных (УФ, ЯМР и т. д.) исследований.

Если есть возможность, то следует провести прямое сравнение со спектрами родственных соединений точно известной структуры. Кроме того, производные и продукты разложения исследуемого соединения должны проявлять предсказанные свойства.

Электронные спектры обусловлены поглощением энергии, вызывающим переходы между электронными состояниями. Однако при этом для молекул в растворе изменяется не только электронная, но обязательно также вращательная и колебательная составляющие энергии. Поэтому полоса поглощения не является узкой, а выглядит как широкая линия поглощения.

Непредельные углеводороды с изолированными двойными или тройными связями имеют интенсивную полосу поглощения, обусловленную  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом, в области 170...200 нм с коэффициентом экстинкции 6000...12000. Алкильные заместители вызывают небольшой (на несколько нанометров) батохромный (в длинноволновую область) сдвиг. Сопряжение двойных связей приводит, кроме того, к увеличению интенсивности не менее чем в два раза на каждую пару сопряженных кратных связей. Для спектров большинства полиенов характерно также появление дополнительных пиков на основной полосе поглощения — так называемая колебательная структура. Замена в полиеновой цепочке двойной связи на  $—C—C—$  практически не сказывается на положении полосы поглощения, но вызывает уменьшение интенсивности. Циклические диены поглощают при значительно больших длинах волн, чем линейные, но интенсивность поглощения у них меньше.

В альдегидах, кетонах, карбоновых кислотах и их производных в карбонильных группах возможны три типа переходов:  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  и  $n \rightarrow \sigma^*$ . Для того чтобы различать переходы  $\pi \rightarrow \pi^*$  и  $n \rightarrow \pi^*$  в карбонильных соединениях, предложен ряд эмпирических критериев, перечисленных в приложении IV.

Например, в молекуле бензофенона можно выделить две независимо поглощающие системы — карбонильную группу и всю сопряженную систему в целом. В электронном спектре этого соединения длинноволновая полоса поглощения, характеризующаяся низкой интенсивностью, обусловлена переходом  $\pi \rightarrow \pi^*$ , локализованным главным образом в карбонильной группе. Очень интенсивная полоса поглощения в коротковолновой части спектра относится к  $n \rightarrow \pi^*$ -переходу, возбужденный электрон в котором делокализован по всей молекуле.

Несопряженная карбонильная группа обладает двумя полосами поглощения: слабой при 280 нм ( $\epsilon=15$ ) и средней интенсивности около 190 нм ( $\epsilon=1000$ ). Например, ацетон в углеводородных растворителях имеет  $\lambda_{\text{макс}}$  при 279 ( $\epsilon=13$ ) и 188 нм ( $\epsilon=1860$ ). Длинноволновая полоса обусловлена переходом электрона карбонильной группы на антисвязывающую  $\pi$ -орбиталь ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), коротковолно-

вая — переходом на антисвязывающую  $\sigma$ -орбиталь ( $n \rightarrow \sigma^*$ ).

Хромофорами, поглощающими в ультрафиолетовой области, являются ароматические системы. Сам бензол дает полосы поглощения при 255, 204 и 184 нм, интенсивность которых возрастает в указанном порядке ( $\epsilon_1=200$ ,  $\epsilon_2=7900$ ,  $\epsilon_3=60\,000$ ), при этом первая полоса имеет отчетливую, а вторая — слабо заметную колебательную структуру. Алкильные заместители приводят к батохромному смещению максимумов, но практически не влияют на их интенсивность. Однако если с бензольным кольцом сопряжен еще один хромофор, то в спектре появляются новые полосы, поскольку в такой системе есть возможность поглощения, связанного с электронным переходом. Полоса последнего обычно наиболее заметна в спектре замещенных бензолов в легко доступной области длин волн выше 220 нм.

Направление, в котором происходит электронный переход, зависит от природы заместителя. Например, в спектре N,N-диметиланилина при 296 нм наблюдается полоса локального возбуждения фенильного хромофора, которая немного смещена и имеет несколько большую интенсивность по сравнению с соответствующей полосой самого бензола. При 250 нм имеется полоса электронного перехода, в то время как третий максимум (200 нм) соответствует второму локальному возбуждению фенильного хромофора, эквивалентному полосе 200 нм в спектре бензола.

Для характеристики производных бензола наиболее пригодна самая интенсивная полоса выше 220 нм, однако в связи с тем, что независимо от заместителя аналогичные максимумы производных бензола расположены в области 220...250 нм, то положение полосы поглощения практически ничего не дает для определения природы присоединенной группы. Кроме того, интенсивность поглощения, обусловленного делокализацией электрона, зависит от конформации. Поглощение максимально, если ароматическое кольцо и заместитель копланарны, и минимально при их расположении во взаимно перпендикулярных плоскостях.

Нафталин и полициклические ароматические системы обладают характерными спектрами, сходными со спектром бензола и изменяющимися подобным же образом при сопряжении с другими хромофорами.

В качестве примера рассмотрим ИК- и УФ-спектры соединения, элементный анализ которого и определение молекулярной массы позволили установить, что оно имеет молекулярную формулу  $C_7H_9N$ . В его ИК-спектре имеются полосы при 3480 и 3390  $cm^{-1}$ , а в УФ-спектре полоса с колебательной структурой ( $\lambda_{max}=260$  нм,  $lg \epsilon=2,3$ ) и сплошное поглощение выше 220 нм ( $lg \epsilon=3$ ). По ИК-спектру определяем сначала, в какой форме в исследуемом соединении находится азот. Полосы поглощения при 3480 и 3390  $cm^{-1}$  относятся к области, где обычно проявляются валентные колебания связей N—H первичной аминогруппы. Соотношение углерода и водорода,

а также сплошное поглощение выше 200 нм указывают на наличие в соединении системы с сопряженными связями, вероятнее всего, что это бензольное кольцо. Небольшая интенсивность полосы с  $\lambda_{\text{макс}} = 260$  нм и ее коротковолновое положение свидетельствуют о том, что электроны неподеленной пары аминогруппы не находятся в сопряжении с бензольным кольцом. Следовательно, исследуемое соединение является бензиламином  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ .

### 3.3.4. Идентификация конкретных соединений

После установления класса исследуемого соединения, пользуясь данными приложения V, можно оценить число атомов углерода в соединении и сопоставить константы данного соединения с константами отдельных членов ряда, взятыми из справочной литературы. Выписывают из них те, которые наиболее близко подходят к свойствам исследуемого вещества. Для окончательного установления, какое из выбранных веществ соответствует анализируемому соединению, последнее переводят в наиболее характерные для этого класса производные. Сравнение температуры плавления или кипения полученного производного и соответствующих производных выбранных представителей ряда позволяет идентифицировать исследуемое вещество. При идентичности кристаллических производных их температуры плавления должны быть одинаковы. Однако для полной уверенности необходимо определить температуру плавления их смеси. Отсутствие депрессии укажет на то, что были смешаны одинаковые вещества.

Для целей идентификации применяют такие производные, которые легко образуются, хорошо отделяются от примесей, имеют температуру плавления в пределах 50 ... 250°C. Она должна отличаться от температуры плавления исходного вещества и других родственных веществ не меньше чем на 5°.

**Спирты и фенолы** удобно идентифицировать в виде фенилуретанов или эфиров 3,5-динитробензойной кислоты, которые получают в кристаллическом виде действием фенилизоцианата или 3,5-динитробензоилхлорида на соответствующий спирт или фенол. Константы некоторых указанных производных приведены в приложениях VI и VII.

Для идентификации **альдегидов и кетонов** наиболее часто используют образование семикарбазонов и 2,4-динитрофенилгидразонов. Температуры плавления некоторых из них приведены в приложениях VIII и IX.

**Кислоты** идентифицируют в виде сложных эфиров (*n*-бромфениловых или *n*-нитробензиловых) и анилидов.

**Первичные и вторичные амины** превращают в бензамиды, *n*-толуолсульфамиды, фенилтиомочевины или пикраты (см. приложение XI), а **третичные амины** — в четвертичные аммониевые основания или также в пикраты (см. приложение XII).

**Опыт 1.** В пробирке смешивают 0,5 г 3,5-динитробензоилхлорида с 1 г или 1 мл вещества. Смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 5 мин, затем прибавляют 10 мл дистиллированной воды и раствор охлаждают во льду, пока продукт реакции не затвердеет. Если этого не происходит, то маслообразный продукт несколько раз промывают холодной водой, хорошо растирая его. Затвердевшее вещество отфильтровывают, промывают на фильтре 10 мл 2%-ного раствора соды и перекристаллизовывают из 5... 10 мл смеси этилового спирта и воды такого состава, чтобы эфир растворялся в горячем растворе, но выделялся при его охлаждении. Кристаллы отфильтровывают, сушат на фарфоровой пластинке и определяют температуру плавления.

**Опыт 2.** Растворяют 10 капель фенилизотианата (работать под тягой — сильный лакриматор!) в 10 мл петролейного эфира и добавляют 0,3 г исследуемого вещества. Смесь нагревают в пробирке с обратным холодильником на кипящей водяной бане 1 ч. Горячий раствор фильтруют и охлаждают. Выкристаллизовавшийся фенилуретан отсасывают, перекристаллизовывают из 80%-ного спирта и определяют температуру плавления.

**Опыт 3.** В пробирке в 10 мл воды растворяют 1 мл альдегида или кетона, 1 г солянокислого семикарбазида и 1,5 г ацетата натрия. Смесь хорошо перемешивают, опускают на 5 мин в стакан с кипящей водой и дают остыть. Затем смесь помещают в стакан со льдом и трут стеклянной палочкой стенки пробирки. Кристаллы семикарбазона отделяют фильтрованием, перекристаллизовывают из воды или 25... 50%-ного этилового спирта и определяют температуру плавления. Эту методику используют для веществ, растворимых в воде.

**Опыт 4.** Растворяют 1 мл исследуемого вещества в 10 мл этанола и приливают воду до слабого помутнения, а затем снова несколько капель этанола до исчезновения мути. После этого прибавляют 1 г солянокислого семикарбазида и 1,5 г ацетата натрия. Далее поступают так же, как в опыте 3. Эту методику используют для веществ, нерастворимых в воде.

**Опыт 5.** В пробирку наливают 2 мл 10%-ного раствора 2,4-динитрофенилгидразина в 20%-ной хлорной кислоте и 6 мл воды. Встряхивая смесь, прибавляют 1 мл 10... 20%-ного спиртового раствора карбонильного соединения. Выпавший осадок 2,4-динитрофенилгидраза отфильтровывают и перекристаллизовывают из этилового спирта или диоксиана. Для этого к гидразону прибавляют 5 мл спирта и нагревают на водяной бане. Если растворение произойдет сразу, то постепенно приливают воду (1... 1,5 мл), пока не наступит помутнение. Если динитрофенилгидразон не растворяется, то к горячей смеси медленно прибавляют этилацетат, пока не произойдет растворение. Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр и оставляют при комнатной температуре крис-

таллизуются на 12 ч. Кристаллы отделяют от раствора, сушат и определяют температуру плавления.

**Опыт 6.** Смесь 1 г кислоты и 2 мл воды помещают в пробирку, нейтрализуют разбавленной щелочью до pH 5, доливают 2...3 мл спирта и вносят 1 г *n*-нитробензоилхлорида (**осторожно, сильный лакриматор!**). Смесь кипятят в пробирке с обратным холодильником 2 ч, а затем охлаждают и добавляют к ней 1 мл воды. Выделившийся осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из спиртового раствора, сушат и определяют температуру плавления.

**Опыт 7.** К раствору 5 капель триэтиламина в 3 мл ацетона прибавляют очень маленькими порциями исследуемую кислоту до слабокислой реакции, приливают раствор 0,2 г *n*-бромфенацилбромида в 3 мл ацетона и оставляют на 3 ч. Затем реакцию смесь разбавляют 10 мл воды и отсасывают выпавший эфир, который перекристаллизовывают из 80%-ного спирта, сушат и определяют температуру плавления.

**Опыт 8.** В пробирку вносят 0,4 г сухой, растертой в порошок натриевой соли кислоты, 1 мл анилина и 0,3 мл концентрированной соляной кислоты. Пробирку помещают в масляную баню, нагретую до 150...160°C, и поддерживают эту температуру 45...60 мин. Продукт реакции очищают одним из следующих способов.

а) Если взятая кислота содержит менее шести атомов углерода, то вещество кипятят с 5 мл 96%-ного этилового спирта и выливают в 50 мл горячей воды. Раствор выпаривают до объема 10...12 мл и охлаждают во льду. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из небольшого количества воды или разбавленного спирта.

б) Если кислота содержит шесть и более углеродных атомов, то сырой продукт растирают в порошок, промывают 1 мл 5%-ной соляной кислоты, а затем 15 мл холодной воды. Остаток кипятят с 30...40 мл 50%-ного спирта, раствор отфильтровывают и охлаждают во льду. Выпавшие кристаллы анилида отделяют фильтрованием. Аниlid можно перекристаллизовать из разбавленного спирта. У перекристаллизованного и высушенного продукта определяют температуру плавления.

**Опыт 9.** В тех случаях, когда кристаллизация все же не происходит, анилиды можно получать иначе. В пробирку вносят 1 г кислоты или ее натриевой соли и 2 мл тионилхлорида и тщательно перемешивают. Смесь кипятят в пробирке с обратным холодильником 30 мин, охлаждают, прибавляют раствор 1...2 г анилина в 30 мл бензола и нагревают 2 мин на водяной бане. Бензольный раствор переливают в делительную воронку, последовательно промывают 2 мл воды, 5 мл 5%-ного раствора гидроксида натрия и, наконец, 2 мл воды. После отделения от воды бензол испаряют, а оставшийся аниlid перекристаллизовывают из воды или из спирта, сушат и определяют температуру плавления (см. приложение X).

**Опыт 10.** Смешивают 0,3 г исследуемого вещества с 10 мл 2 н. раствора гидроксида калия и прибавляют 0,5 мл бензоилхлорида. Пробирку закрывают пробкой и встряхивают до исчезновения запаха бензоилхлорида. Кристаллы отделяют и перекристаллизовывают из 80 %-ного спирта. После высушивания определяют температуру плавления.

**Опыт 11.** Смесь 0,1 г исследуемого вещества и 0,1 г хлорангидрида *n*-толуолсульфокислоты в 2 мл диоксиана нагревают на кипящей водяной бане 5 мин. После охлаждения ее разбавляют вдвое водой и выпавший сульфамид отфильтровывают и перекристаллизовывают из 60 %-ного спирта, а после высушивания определяют температуру плавления.

**Опыт 12.** Смешивают растворы 0,1 г исследуемого вещества в 3 мл спирта и 0,1 мл фенилизотиоцианата в 2 мл спирта. Смесь нагревают на водяной бане 10 мин, после охлаждения разбавляют водой в два раза. Выпавшую фенилтиомочевину отфильтровывают, перекристаллизовывают из спирта, сушат и определяют температуру плавления.

**Опыт 13.** Смешивают растворы 0,1 г пикриновой кислоты в 1 мл спирта и 0,1 г исследуемого вещества также в 1 мл спирта. Полученную смесь нагревают на водяной бане и охлаждают. Выпавший пикрат отделяют фильтрованием и после перекристаллизации и высушивания определяют температуру плавления.

**Опыт 14.** Смешивают раствор 0,2 г или 0,2 мл анализируемого вещества в 5 мл нитрометана с раствором 0,2 г метилтозилата или иодистого метила в 0,5 мл нитрометана и выдерживают 0,5 ч. После этого смесь нагревают на кипящей водяной бане 1 ч. Выпавшую соль отсасывают, перекристаллизовывают из смеси спирта с этилацетатом (1 : 1), высушивают и определяют температуру плавления.

## **4. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

### **4.1. НИТРОВАНИЕ**

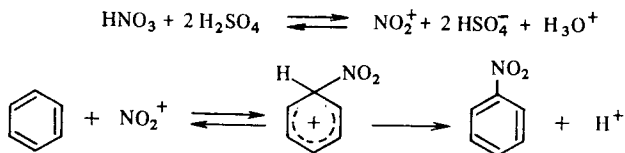
Введение в молекулу органического соединения нитрогруппы называется реакцией нитрования. Впервые ее осуществил Митчерлих при получении нитробензола (1834).

#### **МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ**

В зависимости от природы субстрата и характера нитрующего агента механизм реакции может быть различным. Так, введение нитрогруппы в ароматическое ядро протекает по электрофильному механизму. Для наиболее распространенного случая нитрования

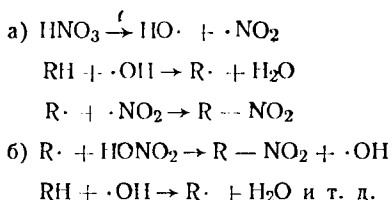


смесью концентрированных азотной и серной кислот на примере бензола его можно представить следующей схемой:



Электрофильный характер реакции определяется атакой на молекулу бензола нитроний-катиона  $\text{NO}_2^+$  с образованием промежуточного  $\sigma$ -комплекса и последующим отщеплением протона.

Если для нитрования используется разбавленная азотная кислота (пл. 1,07 ... 1,15 г/см<sup>3</sup>), а в качестве субстрата углеводороды жирного ряда (реакция Кошвалова, 1888), то процесс протекает по радикальному цепному механизму, который может осуществляться с участием либо азотной кислоты (а), либо диоксида азота (б):



По радикальному цепному механизму протекает и нитрование в боковую цепь жирно-ароматических углеводородов.

## НИТРУЮЩИЕ АГЕНТЫ

Для ароматического ряда выбор нитрующего агента определяется реакционной способностью нитруемого соединения в процессах электрофильного замещения. При этом всегда необходимо учитывать, что нитрование сопровождается образованием воды, которая, разбавляя азотную кислоту, может привести к остановке реакции. Поэтому для нитрования применяется азотная кислота различной концентрации: 95 ... 98% (пл. 1,5 г/см<sup>3</sup>), 60 ... 65% (пл. 1,4 г/см<sup>3</sup>), 30 ... 60%, а иногда даже 10%. Следует учитывать, что разбавленная азотная кислота в отличие от концентрированной действует на субстрат в большей степени как окислитель. Во избежание влияния разбавления в реакционную среду в качестве водоотнимающего средства добавляют концентрированную серную кислоту.

Особенно широко применяются заранее приготовленные смеси азотной и серной кислот (нитрующие смеси). Для их получения чаще всего используют азотную кислоту плотностью 1,4 или 1,5 г/см<sup>3</sup> и 92 ... 93%-ную серную кислоту. Последнюю иногда берут также в виде моногидрата (100%-ная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) или 10 ... 20%-ного

олеума. Во всех случаях выдерживают соотношение кислот 1:1. Большое практическое применение получил вырабатываемый химической промышленностью меланж, который состоит из концентрированной азотной кислоты, 7,5...9,0% серной кислоты и до 4,5% воды. Эта смесь не вызывает коррозии металла и может легко транспортироваться.

В лабораторной практике часто используется нитрующая смесь из нитрата натрия или калия и концентрированной серной кислоты. При взаимодействии названных реагентов образуется азотная кислота, которая и является нитрующим агентом. Недостатком таких смесей является образование в качестве отходов значительных количеств гидросульфатов, не находящихся широкого применения. Использование вместо солей натрия или калия нитрата аммония для приготовления так называемой нитросмеси Степанова позволяет затем использовать образующийся сульфат аммония в качестве удобрения.

К очень энергичным нитрующим агентам относится ацетилнитрат — продукт взаимодействия дымящей азотной кислоты с уксусным ангидридом  $\text{CH}_3\text{COONO}_2$ . Так как ацетилнитрат представляет собой взрывчатое вещество, его обычно применяют в виде сильно разбавленных растворов в уксусном ангидриде или тетрахлориде углерода, а процесс нитрования осуществляют при низких температурах.

Для получения нитросоединений ароматического и алифатического рядов используют также парофазное нитрование оксидами азота.

## УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ

**Порядок прибавления реагентов.** Этот фактор определяется реакционной способностью субстратов по отношению к электрофильным агентам. Соединения, имеющие электронодонорные заместители, облегчающие вхождение нитрогруппы в ядро, обычно нитруют прибавлением к субстрату нитросмеси. Наличие электроноакцепторных заместителей затрудняет нитрование, а поэтому исходное соединение прибавляют в нитросмесь.

Следует указать на высокую реакционную способность к нитрованию таких соединений, как амины и фенолы. Так как амины образуют с кислотами соли, в результате чего меняется ориентация вхождения нитрогруппы, то для получения *n*- и *o*-нитроанилинов необходимо предварительно защитить аминогруппу ацетилированием. Чтобы обеспечить равномерное течение любой реакции нитрования без выбросов, во всех случаях надо осуществлять постепенное прибавление реагентов.

**Концентрация нитрующего агента.** Как было сказано выше, нитрующий агент готовят смешением азотной кислоты с концентрированной серной, причем для мононитрования азотную кислоту вво-

дят примерно в теоретически рассчитанном количестве, иногда несколько меньшем (на 1...5%), иногда с некоторым избытком (1...5%). Для получения полинитропроизводных применяют значительно больше избыток  $\text{HNO}_3$  (на 10...20% от стехиометрического).

Концентрацию серной кислоты выбирают в зависимости от реакционной способности субстрата и от числа нитрогрупп, которое требуется ввести. Для получения моонитросоединений используется менее крепкая кислота, чем для тринитропроизводного. В практике нитрования обычно применяют купоросное масло (92...94%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), моногидрат и олеум с содержанием свободного  $\text{SO}_3$  10...20% и выше.

**Температура реакции.** Реакция нитрования экзотермична. При вхождении одной нитрогруппы выделяется 152,3...153,1 кДж/моль. Очень много теплоты выделяется также при разбавлении серной кислоты реакционной водой. Поэтому во многих случаях приходится прибегать к внешнему охлаждению содержимого колбы, а также практиковать медленное прибавление реагентов. Однако резкое понижение температуры внешним охлаждением иногда вызывает замораживание реакции, что после его снятия может привести к спонтанному выбросу реакционной массы.

Для полноты проведения реакции нитрования, особенно при введении в ароматическое ядро второй или третьей нитрогруппы, реакционную смесь подвергают нагреванию.

**Нитрование в растворителях.** Создание гомогенных условий нитрования позволяет провести процесс в нужном направлении без осложнений. Во многих случаях эту проблему решает использование нитрующих смесей, так как один из компонентов является растворителем для данного субстрата. Кроме того, при проведении относительно небольшого числа реакций нитрования водной азотной кислотой применяются органические растворители: уксусная кислота, уксусный ангидрид, тетрахлорид углерода, хлороформ, хлорбензол, *o*-дихлорбензол. В условиях нитрования эти соединения не взаимодействуют с  $\text{HNO}_3$ , но обладают хорошей растворяющей способностью по отношению к исходным соединениям.

**Перемешивание.** Для увеличения контакта органического и неорганического слоев, а также для осуществления равномерного обогрева всей реагирующей массы используется перемешивание. Этот прием также способствует проведению реакции до конца и сокращению времени нитрования. Перемешивание проводят с помощью механических мешалок различного типа.

**Выделение нитросоединений.** В зависимости от агрегатного состояния и растворимости продуктов нитрования в нитросмеси используют различные способы выделения их в свободном виде. Если продукт реакции твердый и нерастворим в нитросмеси, то выделяют его фильтрованием, предварительно разбавив реакционную массу водой (кислотный слой приливают в воду!). В случае растворимости нитропродукта реакционную смесь осторожно по частям

выливают на лед или в воду со льдом. В таком варианте выделения можно воспользоваться высаливанием с помощью  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и других солей. Использование хлорида натрия возможно только при отсутствии в реакционной смеси азотной кислоты или при ее незначительной концентрации (**во избежание выделения хлора!**).

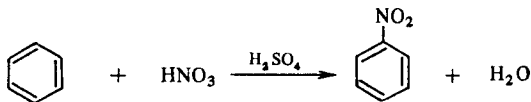
Жидкие продукты реакции отделяют от кислотного слоя с помощью делительной воронки. Как правило, нитропродукты находятся сверху. Если для реакции использовался органический растворитель, то после разделения органический слой промывают водой, затем раствором соды, опять водой, высушивают и подвергают разгонке.

**Меры предосторожности.** В большинстве случаев реакции нитрования сопровождаются выделением оксидов азота, поэтому работу следует проводить в вытяжном шкафу. При использовании для синтезов дымящей азотной кислоты (пл.  $1,5 \text{ г/см}^3$ ) необходимо работать в резиновых перчатках, чтобы исключить возможность сильных ожогов рук. Вследствие токсичности нитросоединений, которые могут проникать в организм даже через неповрежденную кожу, нужно избегать их попадания на незащищенные участки тела и в дыхательные пути.

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Идентификацию нитросоединений проводят по ИК-спектрам (приложение II, п. 17 а—в) и спектрам ПМР (приложение III, п. 36).

### 4.1.1. Нитробензол



**Реактивы:** бензол — 10 мл; азотная кислота ( $\rho=1,4 \text{ г/см}^3$ ) — 11 мл; серная кислота ( $\rho=1,84 \text{ г/см}^3$ ) — 13 мл; раствор гидроксида натрия, 5%-ный; хлорид кальция (безводный).

**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 100 мл; холодильник воздушный; делительная воронка вместимостью 100 мл; колба Вюрца вместимостью 100 мл; колба коническая вместимостью 50 мл; термометр; баня водяная.

**(Работу проводят в вытяжном шкафу!)**

В круглодонную колбу наливают 11 мл концентрированной азотной кислоты. При взбалтывании и наружном охлаждении холодной водой медленно добавляют 13 мл концентрированной серной кислоты. После охлаждения нитрующей смеси до комнатной темпера-

туры постепенно, по 1 мл вводят при непрерывном взбалтывании 10 мл бензола. Закончив приливание бензола, колбу закрывают пробкой с воздушным холодильником и содержимое нагревают на водяной бане 30 мин при 60°C (температура воды в бане), часто взбалтывая реакционную смесь и строго выдерживая температуру реакции.

После завершения процесса колбу охлаждают водой до комнатной температуры и ее содержимое переливают в делительную воронку. Нижний (кислотный) слой сливают, а верхний (нитробензол) промывают последовательно водой, 5%-ным раствором гидроксида натрия (для нейтрализации остатка кислот) и снова водой. При проведении этих операций нитробензол будет находиться в нижнем слое. После промывания нитробензол сливают в сухую колбу и добавляют прокаленный хлорид кальция. Колбу закрывают пробкой с воздушным холодильником и нагревают на кипящей водяной бане до тех пор, пока жидкость не станет прозрачной. Затем ее переливают в колбу Вюрца (без хлорида кальция) и перегоняют с воздушным холодильником, собирая фракцию, кипящую при 207...211°C. Нитробензол нельзя перегонять досуха во избежание разложения со взрывом побочного продукта реакции — *m*-динитробензола.

Выход 11 г (81% от теоретического).

Нитробензол — маслянистая жидкость желтого цвета с запахом горького миндаля, легко растворяется в бензоле, ограниченно — в воде (0,19 г в 100 мл при 20°C), растворяется в этиловом спирте и диэтиловом эфире.  $T_{\text{кип.}}$  210,9°C,  $\rho_4^{25} = 1,1986$ ,  $n_D^{20} = 1,5524$ . УФ-спектр — рис. 35.

Хроматография: пластинки «Силуфол», система: ацетон — петролейный эфир — бензол — метанол — водный раствор аммиака (конц.) (100 : 200 : 50 : 5 : 2). Нитробензол вводится в ацетоновом растворе.  $R_f = 0,65$ .

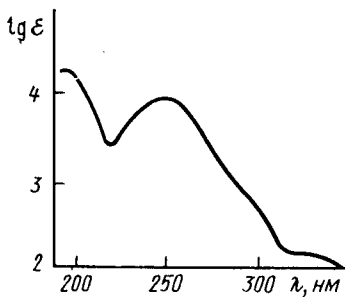
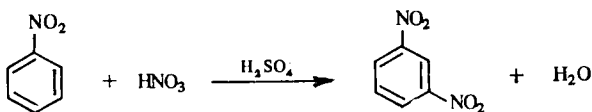


Рис. 35. УФ-спектр нитробензола

#### 4.1.2. *m*-Динитробензол



Реактивы: нитробензол — 4,1 мл (5 г); азотная кислота ( $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ ) — 12,5 мл; серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) — 17,0 мл; этиловый спирт — 50 мл.

**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 100 мл; стакан вместимостью 250 мл; холодильник воздушный; термометр; баня водяная.

**(Работу проводят в вытяжном шкафу!)**

В круглодонную колбу наливают 17 мл концентрированной серной кислоты, затем постепенно, при взбалтывании 12,5 мл концентрированной азотной кислоты. К полученной смеси добавляют по каплям 4,1 мл нитробензола и закрывают колбу пробкой с воздушным холодильником. Содержимое колбы при частом перемешивании нагревают 1 ч на водяной бане. После этого делают пробу на окончание реакции, для чего в пробирку с холодной водой помещают с помощью стеклянной палочки несколько капель реакционной массы. Она должна застыть в кристаллы *m*-динитробензола без примесей маслянистого нитробензола. В случае наличия последнего смесь нагревают еще 10... 15 мин.

Охлажденную реакционную смесь выливают при перемешивании в стакан с холодной водой, отфильтровывают затвердевший *m*-динитробензол и промывают водой. Сырой продукт помещают в стакан с 50 мл горячей воды и плавят. Эту операцию повторяют дважды. После охлаждения *m*-динитробензол отфильтровывают и отжимают в фильтровальной бумаге. Очищают *m*-динитробензол перекристаллизацией из этилового спирта (на 1 г продукта необходимо 7 мл спирта).

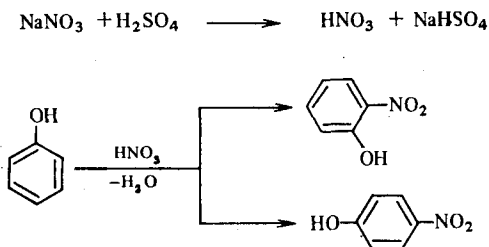
Выход 5... 6 г (75... 90% от теоретического), т. пл. 89,5°C.

*m*-Динитробензол — бесцветное кристаллическое вещество. Растворяется в бензоле, эфире, ацетоне, спирте (2,6 г в 100 мл при 20°C), трудно — в воде (0,32 г в 100 мл при 100°C).

Спектр ЯМР (в диметилацетамиде): 7,75 м. д., 8,66 м. д., 8,83 м. д.

Хроматография: см. работу 4.1.1. Вещество вводится в ацетоне.  $R_f = 0,67$ .

### 4.1.3. *o*- и *p*-Нитрофенолы



**Реактивы:** фенол — 25 г; нитрат натрия — 40 г; серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) — 27 мл; гидроксид натрия, 10%-ный раствор; соляная кислота 10%-ная и 1... 2%-ная; активированный уголь; этиловый спирт.

**Посуда и оборудование:** коническая колба вместимостью 500 мл; стакан

вместимостью 50 мл; установка для перегонки с водяным паром; термометр; воронка для горячего фильтрования.

В круглодонной колбе растворяют при нагревании 40 г нитрата натрия в 100 мл воды. К этому раствору постепенно, при перемешивании добавляют 27 мл концентрированной серной кислоты. Смесь охлаждают до 20°C.

В химический стакан помещают 25 г фенола, приливают 5 мл воды, нагревают на асбестовой сетке до плавления и по каплям при перемешивании прибавляют к нитрующей смеси с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 20°C (во избежание образования динитрофенола). Затем колбу с реакционной массой охлаждают холодной водой при частом взбалтывании в течение 2 ч, после чего содержимое выливают в коническую колбу с двойным количеством воды. Через непродолжительное время отделяется тяжелый маслообразный окрашенный в темный цвет продукт реакции. Верхний (водный) слой сливают декантацией.

Продукт два раза промывают водой, переносят в круглодонную колбу для перегонки с водяным паром (см. рис. 20) и отгоняют *o*-нитрофенол. Если он будет застывать в холодильнике, то на некоторое время прекращают подачу воды, при повышении температуры *o*-нитрофенол плавится и стекает в приемник. Выпавшие в приемнике желтые кристаллы *o*-нитрофенола отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги.

Выход 15 г (40% от теоретического); т. пл. 45°C.

*o*-Нитрофенол — желтое кристаллическое вещество со специфическим запахом, легко растворяется в эфире, этаноле, ацетоне, ограничено — в воде (0,21 г в 100 мл при 20°C).

Для выделения *n*-нитрофенола оставшуюся в перегонной колбе смолистую массу после охлаждения отделяют от воды декантацией. К содержимому колбы приливают 100 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия, вносят 0,5 г активированного угля, смесь кипятят 5...10 мин и фильтруют через складчатый фильтр. Горячий фильтр упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до тех пор, пока капля раствора при охлаждении не будет застывать.

Содержимое чашки охлаждают и выделившийся *n*-нитрофенолят натрия отсасывают на воронке Бюхнера. На фильтре его промывают несколько раз небольшим количеством холодного 10%-ного раствора гидроксида натрия и хорошо отжимают стеклянной пробкой. Затем *n*-нитрофенолят переносят в стакан и обрабатывают 10%-ным раствором соляной кислоты, добавляя ее до кислой реакции по индикаторной бумаге и нагревая смесь до кипения в течение 10...15 мин. *n*-Нитрофенол выделяется в виде масла, которое при охлаждении застывает. Водный слой сливают, а *n*-нитрофенол перекристаллизовывают из 1...2%-ной соляной кислоты. При охлаждении раствора он выделяется в виде длинных бесцветных игл.

Выход 4 г (10,8% от теоретического); т. пл. 114°C.

*n*-Нитрофенол легко растворяется в диэтиловом эфире, хлороформе, этиловом спирте, умеренно — в воде (1,6 г в 100 мл при 25°C);  $\rho_4^{20} = 1,479$ .

УФ-Спектры — рис. 36 (*o*-изомер) и 37 (*n*-изомер). Спектр ЯМР (в дейтерированном хлороформе): дублет дублетов 6,93 и 8,20 м. д.

Хроматография (*n*-нитрофенол): см. работу 4.1.1.  $R_f = 0,75$ .

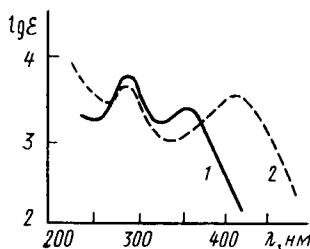


Рис. 36. УФ-спектр *o*-нитрофенола:

1 — в этаноле; 2 — в спиртовом растворе щелочи

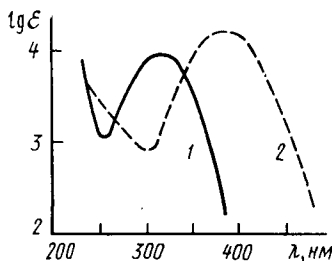
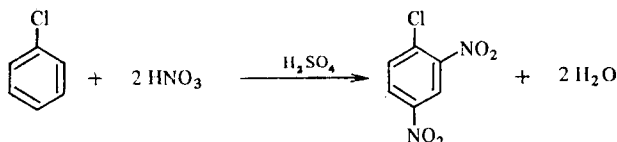


Рис. 37. УФ-Спектр *n*-нитрофенола:

1 — в этаноле; 2 — в спиртовом растворе щелочи

#### 4.1.4. 2, 4-Динитрохлорбензол



**Реактивы:** хлорбензол — 21 г (19 мл); азотная кислота ( $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ ) — 30 мл; серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) — 47 мл; лед — 300 г.

**Посуда и оборудование:** колба круглодонная широкогорлая вместимостью 200 мл; мешалка механическая; баня водяная; баня масляная; термометр; стакан вместимостью 500 мл.

(Работу проводить в вытяжном шкафу, в резиновых перчатках!)

В круглодонной широкогорлой колбе вместимостью 200 мл, снабженной термометром и механической мешалкой, смешивают 21 г (19 мл) хлорбензола с 23,5 мл концентрированной серной кислоты и при перемешивании нагревают на водяной бане.

Вторую половину серной кислоты смешивают с 30 мл концентрированной азотной кислоты (вливая азотную кислоту в серную) и медленно, маленькими порциями, прибавляют эту смесь в реакционную колбу, чтобы температура не поднималась выше 100°C. Введя всю смесь, нагревают ее в течение 1 ч на водяной бане при перемешивании, а затем еще 1 ч на масляной бане при 120°C. После

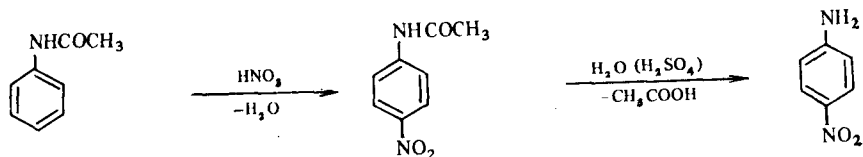


этого содержимое колбы выливают при перемешивании на 300 г измельченного льда. Продукт отсасывают, хорошо промывают на фильтре водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивают.

Выход 30 г (83% от теоретического).

Чистый бесцветный 2,4-динитрохлорбензол получают перекристаллизацией из спирта. Т. пл. 52 ... 53°C.

#### 4.1.5. *n*-Нитроацетанилид и *n*-нитроанилин



**Реактивы:** ацетанилид — 5 г; азотная кислота ( $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$ ) — 2,4 мл; серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) — 14 мл; серная кислота 25%-ная — 26 мл; гидроксид натрия, 10%-ный раствор.

**Посуда и оборудование:** колба трехгорлая вместимостью 100 мл; стакан вместимостью 500 мл; холодильник шариковый.

В колбе, снабженной мешалкой и термометром, растворяют 5 г ацетанилида в 10 мл концентрированной серной кислоты при температуре не выше 40°C. Затем в охлажденный до 5°C реакционный раствор медленно приливают при постоянном перемешивании смесь 4 мл концентрированной серной и 2,4 мл азотной кислоты, наблюдая за температурой, которая не должна быть выше 15°C. Реакционную смесь выдерживают при этой температуре 45 мин и выливают в 250 ... 300 мл охлажденной льдом воды. Выпавший в осадок *n*-нитроацетанилид фильтруют и промывают водой. Отбирают для анализа пробу вещества, которую сушат при температуре 100 ... 150°C.

*n*-Нитроацетанилид — аморфное вещество бледно-желтого цвета, трудно растворимое в большинстве органических растворителей, т. пл. 206 ... 207°C.

Сырой *n*-нитроацетанилид помещают в колбу с обратным холодильником и кипятят с 26 мл 25%-ной серной кислоты до полного растворения. Горячий раствор фильтруют и подщелачивают 10%-ным раствором гидроксида натрия. После охлаждения выпавшие кристаллы *n*-нитроанилина отфильтровывают, промывают холодной водой и перекристаллизовывают из воды.

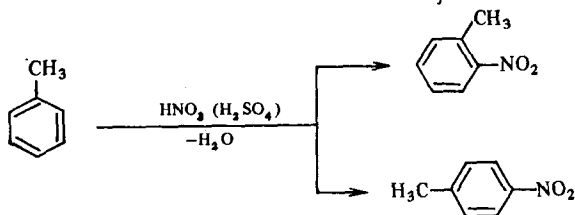
Выход 4 г (78% от теоретического из расчета на ацетанилид).

*n*-Нитроанилин — желтые кристаллы с т. пл. 147 ... 147,5°C. Растворяется в этиловом спирте, ацетоне, эфире, ограниченно — в воде (0,08 г в 100 мл при 20°C, 2,2 г — при 100°C).

Спектр ЯМР *p*-нитроанилина (в диметилацетамиде): дублет дублетов 7,93 и 6,69 м. д., синглет 6,90.

Хроматография: см. работу 4.1.1.  $R_f$  *p*-нитроацетанилида = 0,5; *p*-нитроанилина = 0,7.

#### 4.1.6. *o*- и *p*-Нитротолуолы



**Реактивы:** толуол — 25 г (29 мл); азотная кислота ( $\rho = 1,4$  г/см<sup>3</sup>) — 24,3 мл; серная кислота ( $\rho = 1,84$  г/см<sup>3</sup>) — 25 мл.

**Посуда и оборудование:** трехгорлая колба вместимостью 250 мл; капельная воронка; термометр; делительная воронка; холодильник воздушный; мешалка.

В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром и капельной воронкой, готовят нитрующую смесь, приливая порциями к 24,3 мл (34 г) азотной кислоты 25 мл серной кислоты и следя, чтобы температура не превышала 60°C. При этой температуре добавляют по каплям 25 г (29 мл) толуола. Затем смесь перемешивают еще 30 мин, охлаждают до комнатной температуры и переносят содержимое колбы в делительную воронку. Нижний кислотный слой отделяют, а верхний, масляный слой несколько раз промывают водой и сушат прокаленным хлоридом кальция. Масло отделяют от хлорида кальция и в стаканчике или колбе охлаждают льдом. Через некоторое время выпавшие кристаллы *p*-нитротолуола отфильтровывают от масла.

Выход 23 г (60% от теоретического).

*p*-Нитротолуол — бледно-желтое кристаллическое вещество с т. пл. 51 ... 54°C, т. кип. 238°C,  $\rho_4^{20} = 1,2860$ ; легко растворяется в этиловом спирте, эфире, ацетоне, бензоле, трудно — в воде (0,04 г в 100 мл при 30°C). Для полной очистки его перегоняют, собирая фракцию 232 ... 236°C.

Маслянистый маточник перегоняют из того же прибора, собирая фракцию с т. кип. 216 ... 222°C. Полученная желтая жидкость состоит в основном из *o*-нитротолуола.

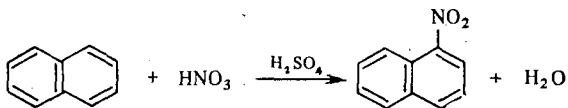
Выход 16,7 г (35% от теоретического).

Т. пл. —9,5°C ( $\alpha$ -форма), —3,8°C ( $\beta$ -форма); т. кип. 219 ... 219,5°C ( $\alpha$ -форма), 222 ... 223°C ( $\beta$ -форма).

*o*-Нитротолуол очень хорошо растворим в большинстве органи-

ческих растворителей (этаноле, эфире, бензоле, ацетоне, хлороформе), трудно — в воде (0,06 г в 100 мл при 30°C).

#### 4.1.7. $\alpha$ -Нитронафталин



**Реактивы:** нафталин — 5 г; азотная кислота ( $\rho=1,4$  г/см<sup>3</sup>) — 3,9 г; серная кислота ( $\rho=1,84$  г/см<sup>3</sup>) — 5,0 мл; этиловый спирт.

**Посуда и оборудование:** фарфоровый стакан вместимостью 50 мл; термометр; мешалка.

В фарфоровом стакане, снабженном мешалкой и термометром, смешивают 5,0 мл серной кислоты с 2,7 мл воды и приливают 3,9 г (2,8 мл) азотной кислоты. К нитрующей смеси, нагретой до 50°C (термометр в смеси), вносят 5,0 г хорошо измельченного нафталина. Перемешивание с помощью механической мешалки ведут в течение 1 ч при 50°C. Затем температуру повышают до 60°C и перемешивают еще 1 ч. После охлаждения реакционной массы полученный нитронафталин всплывает на поверхность кислоты в виде пористой лепешки. Продукт отделяют и промывают в фарфоровой чашке кипящей водой несколько раз. При этом с парами воды отгоняются остатки нафталина. Расплавленный нитронафталин выливают тонкой струей в холодную воду при сильном перемешивании. Застывший в виде мелких шариков продукт фильтруют и сушат на воздухе.

Выход 5,8 г (86% от теоретического).

Очистку  $\alpha$ -нитронафталина производят перекристаллизацией из этилового спирта.

$\alpha$ -Нитронафталин — желтый кристаллический продукт с т. пл. 59...60°C. Растворяется в этаноле, эфире, хлороформе, ацетоне.

Хроматография: см. работу 4.1.1.  $R_f=0,8$ .

#### 4.1.8. *m*-Нитробензойная кислота



**Реактивы:** бензойная кислота — 5 г; серная кислота ( $\rho=1,84$  г/см<sup>3</sup>) — 13 мл; нитрат калия — 10 г; гидроксид бария — 17,5 г.

**Посуда и оборудование:** трехгорлая колба вместимостью 50 мл; мешалка; термометр; воронка для горячего фильтрования; установка для перегонки с водяным паром.

В титровую колбу, снабженную мешалкой и термометром, вносят 13 мл серной кислоты и нагревают на водяной бане до 70°C. Баню удаляют и при постоянном перемешивании постепенно прибавляют смесь 5 г бензойной кислоты и 10 г нитрата калия, следя за температурой, которая не должна превышать 80°C. Затем содержимое колбы нагревают на водяной бане при 85...90°C до тех пор, пока на поверхности реакционной массы не образуется масляный слой нитробензойной кислоты. После охлаждения реакционную массу выливают в холодную воду, выпавшую в осадок *m*-нитробензойную кислоту отфильтровывают, промывают сначала холодной водой, а потом несколько раз горячей.

Осадок переносят в колбу для перегонки с водяным паром и отгоняют непрореагировавшую бензойную кислоту.

*m*-Нитробензойную кислоту очищают в виде бариевой соли. Для этого сырую кислоту растворяют в 20-кратном по массе количестве воды и обрабатывают горячим раствором гидроксида бария до слабощелочной реакции. Затем добавляют 200 мл воды и смесь кипятят до полного растворения осадка. Раствор фильтруют через воронку для горячего фильтрования, фильтрат охлаждают и продукт отфильтровывают.

Для получения свободной кислоты бариевую соль кипятят с 10 %-ной соляной кислотой. После охлаждения выпавшую *m*-нитробензойную кислоту отфильтровывают, промывают холодной водой и перекристаллизовывают из воды.

Выход 3,8 г (56% от теоретического).

*m*-Нитробензойная кислота — белый кристаллический порошок с т. пл. 140...141°C. Растворяется в этиловом спирте, эфире, трудно растворима в бензоле и в холодной воде (0,31 г в 100 мл). УФ-Спектр [ $\lambda_{\text{макс}}$  (lg  $\epsilon$ ): 253 нм (4,15), 290 нм (3,38), 400 нм (1,40)].

### Вопросы и упражнения

1. Нитрование ароматических соединений в концентрированной азотной кислоте сильно замедляется при добавлении солей азотной кислоты и ускоряется в присутствии даже небольших количеств серной кислоты. Дайте объяснение этим фактам.

2. Нитрование бензойной кислоты, ее метилового и этилового эфиров приводит к получению соответствующих *m*-нитросоединений с выходами 82, 73 и 68%. Почему снижается выход?

3. Расположите в ряд по убыванию скорости образования мононитропроизводных следующие соединения: бензол, хлорбензол, фенол.

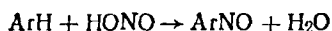
4. Какие продукты образуются при нитровании этана, пропана и изобутана? Какой из этих углеводов нитруется легче и почему?

## 4.2. НИТРОЗИРОВАНИЕ

Замещение атома водорода органических соединений нитрозо-группой называют реакцией нитрозирования. Если водород находится при углеродном атоме, то такой процесс относят к *C*-нитро-

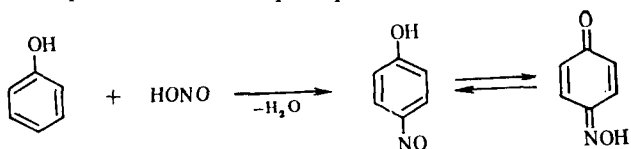
зированию, если при атоме азота — к N-нитрозированию. Эта реакция по сравнению с нитрованием распространена значительно меньше. Она характерна для соединений, содержащих группы OH, NAlk<sub>2</sub>, NHAik, NHAг. В соответствии с направляющим влиянием этих заместителей входящая нитрогруппа NO вступает по отношению к ним преимущественно в *п*-, а иногда в *о*-положение.

В общем виде реакцию нитрозирования можно представить следующей схемой:

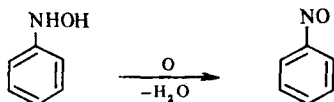


Известны два главных метода введения нитрогруппы в органические соединения:

а) непосредственное нитрозирование



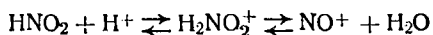
б) окисление производных гидроксиламина



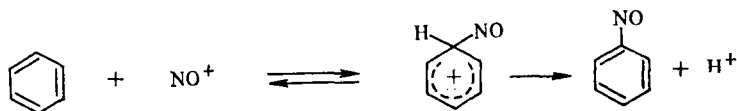
однако вследствие малой доступности последних эта реакция используется редко.

### МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Нитрозирование протекает по механизму электрофильного замещения. Атакующим агентом является нитрозоний-ион NO<sup>+</sup>. Так как азотистая кислота, являющаяся наиболее распространенным нитрозирующим агентом, в свободном виде не существует, то для проведения процесса используют нитрит натрия и сильную кислоту (серную или соляную). Образующаяся при этом азотистая кислота, присоединяя протон, генерирует ион NO<sup>+</sup>:



Дальнейшее взаимодействие протекает по аналогии с другими реакциями электрофильного замещения:



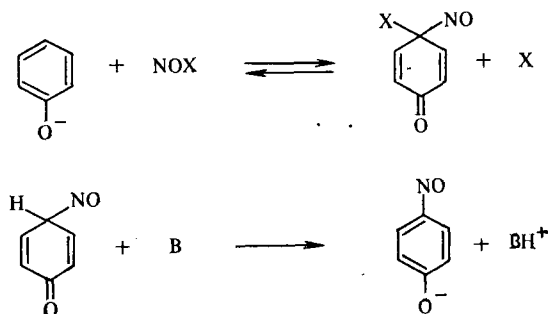
## НИТРОЗИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ

Основным нитрозирующим агентом является азотистая кислота в момент образования в результате взаимодействия нитритов натрия или калия с серной кислотой. Для проведения нитрозирования используют также нитрозилгалогениды ( $\text{NOCl}$ ,  $\text{NOF}$ ,  $\text{NOBr}$ ), нитрозилсерную кислоту  $\text{NOHSO}_4$ . Реже в качестве нитрозирующих агентов применяют алкилнитриты, например  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONO}$  и др.

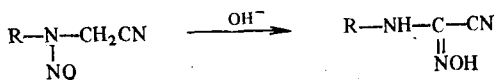
## УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ

В отличие от реакции нитрования, где необходимым условием является участие водоотнимающего средства, нитрозирование проводят в водной среде. Концентрация реагентов не играет существенной роли и имеет значение лишь в связи с большей или меньшей растворимостью продукта реакции в воде.

Нитрозирование, как правило, ведется при охлаждении реакционной смеси. Повышение температуры нежелательно, так как это уменьшает выход целевого продукта, а иногда сказывается на направлении реакции. Использование в качестве нитрозирующего агента азотистой кислоты, вследствие ее малой стабильности при нагревании, требует проведения реакции при пониженных температурах. Установлено, что реакция нитрозирования фенолов катализируется основаниями и в общем виде может быть представлена следующей схемой:



Основания катализируют также превращения N-нитрозосоединений в C-нитрозопроизводные:



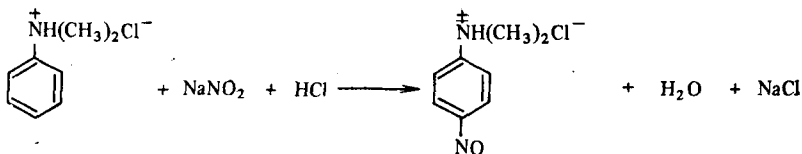
## ИДЕНТИФИКАЦИЯ

При проведении идентификации нитрозосоединений всегда нужно помнить о возможности их превращения в таутомерные формы. Например, нитрозофенолы могут существовать и реагировать как в нитрозоформе, так и в хиноноксимной:



Идентификацию нитрозосоединений проводят по полосам поглощения нитрозогрупп (см. приложение II, п. 18, е для С- и 18, з для N-нитрозопроизводных).

### 4.2.1. *n*-Нитрозодиметиланилин



**Реактивы:** диметиланилин — 5 г; нитрит натрия — 3,1 г; соляная кислота ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ) — 10,3 г; этиловый спирт — 5,0 мл; диэтиловый эфир — 20 мл; раствор карбоната натрия, 5%-ный; лед — 40 г.

**Посуда и оборудование:** стакан фарфоровый вместимостью 100 мл; капельная воронка; делительная воронка; термометр; мешалка; баня со льдом.

В фарфоровом стакане, снабженном мешалкой, термометром и капельной воронкой, смешивают 10,3 г (8,6 мл) соляной кислоты с 5 г диметиланилина (диметиланилин вносят в кислоту), прибавляют около 40 г измельченного льда и медленно, при постоянном перемешивании и температуре не выше 10°C, приливают из капельной воронки в течение 1 ч раствор 3,1 г нитрита натрия в 10 мл воды. Смесь окрашивается в оранжевый цвет и из нее выпадают желтые кристаллы гидрохлорида *n*-нитрозодиметиланилина. Содержимое перемешивают еще в течение 1 ч, выпавший осадок отфильтровывают, хорошо отжимают стеклянной пробкой, промывают 5 мл этилового спирта и высушивают в эксикаторе.

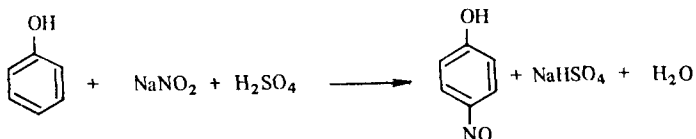
Выход 7,2 г (90% от теоретического), т. пл. 177°C.

Для выделения свободного основания соль *n*-нитрозодиметиланилина обрабатывают в делительной воронке 5%-ным раствором карбоната натрия и 20 мл эфира. Основание переходит в эфирный слой, который отделяют от содового раствора, а затем отгоняют эфир. *n*-Нитрозодиметиланилин выделяется в виде зеленых чешуек.

Продукт можно получить более чистым, перекристаллизовав его из петролейного эфира. Получаются зеленые кристаллы с т. пл. 85°C. (В сухом виде способен к самовозгоранию!)

*n*-Нитрозодиметиланилин хорошо растворяется в большинстве органических растворителей и в разбавленных минеральных кислотах.

#### 4.2.2. *n*-Нитрозофенол



**Реактивы:** фенол — 5 г; нитрит натрия — 4,6 г; серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) — 3,5 г; лед — 60 г.

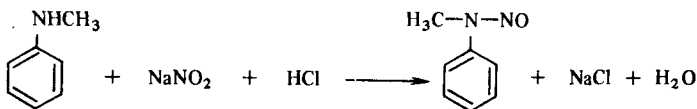
**Посуда и оборудование:** стакан фарфоровый вместимостью 200 мл; капельная воронка; термометр; мешалка; баня.

В фарфоровый стакан, снабженный мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают 45 мл воды, растворяют в ней 4,6 г нитрита натрия и прибавляют 5 г фенола, расплавленного в 15 мл воды. В эту смесь вводят 60 г измельченного льда и из капельной воронки в течение 1 ч по каплям прибавляют холодный раствор серной кислоты, полученный отдельно смешением 2 мл концентрированной кислоты с 7 мл воды. Прибавление ведут при энергичном перемешивании и наружном охлаждении реакционной массы льдом с солью, чтобы температура во время реакции была около 0°C. При этой температуре содержимое перемешивают еще в течение 2 ч, после чего *n*-нитрозофенол отфильтровывают, промывают холодной водой до нейтральной реакции по индикаторной бумаге и высушивают при 50 ... 60°C.

Выход 5,2 г (80% от теоретического).

*n*-Нитрозофенол — бесцветные кристаллы с т. пл. 133°C; легко растворяется в эфире, ацетоне, этаноле, трудно — в холодной воде, лучше — в горячей.

#### 4.2.3. *N*-Нитрозометиланилин



**Реактивы:** метиланилин — 25 г; соляная кислота ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ) — 40,5 г; нитрит натрия — 16,3 г; бензол — 50 мл; лед — 100 г.

**Посуда и оборудование:** стакан фарфоровый вместимостью 250 мл; капельная воронка; термометр; делительная воронка; мешалка; прибор для перегонки в вакууме; баня со льдом.

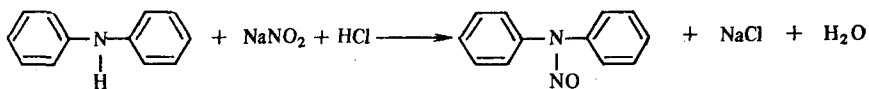


В фарфоровом стакане, снабженном мешалкой, термометром и капельной воронкой, смешивают 25 г метиланилина с 40,5 г (34 мл) концентрированной соляной кислоты и 100 г измельченного льда. К смеси при хорошем перемешивании и температуре не выше 10°C в течение 10...15 мин приливают раствор 16,3 г нитрита натрия в 50 мл воды. Перемешивание при этой температуре продолжают еще 1 ч, затем содержимое переносят в делительную воронку, маслянистый слой отделяют, а из водной части дважды извлекают бензолом (порциями по 25 мл) дополнительное количество продукта. Маслообразный продукт соединяют с бензольной вытяжкой и сушат прокаленным хлоридом кальция. Бензол отгоняют при обычном давлении, а остаток перегоняют в вакууме (см. рис. 18).

Выход 29 г (90% от теоретического).

N-Нитрозометиланилин представляет собой жидкость желтого цвета с т. кип. 225°C (разл.), 135...137°C (1,7 кПа, или 13 мм рт. ст.);  $\rho_4^{20} = 1,1277$ .

#### 4.2.4. N-Нитрозодифениламин



**Реактивы:** дифениламин — 5 г; этиловый спирт — 25 мл; соляная кислота ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ) — 4,76 г; нитрит натрия — 2,5 г.

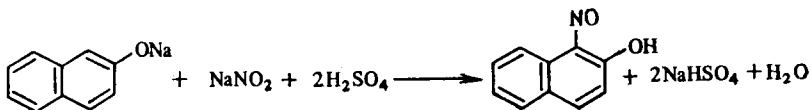
**Посуда и оборудование:** стакан фарфоровый вместимостью 50 мл; баня со льдом; термометр; мешалка; колба Бунзена; воронка Бюхнера.

В фарфоровом стакане, снабженном мешалкой и термометром, растворяют 5 г дифениламина в 25 мл этилового спирта. Содержимое охлаждают до 0°C и быстро при перемешивании приливают 4,76 г (4 мл) концентрированной соляной кислоты, а затем раствор 2,5 г нитрита натрия в 3...4 мл воды. Выпавший в осадок N-нитрозодифениламин отфильтровывают, хорошо отжимают и влажным перекристаллизовывают из спирта, растворяя полученный продукт в минимальном количестве этанола при кипении. После охлаждения из фильтрата выделяются желто-зеленые кристаллы.

Выход 4,6 г (78% от теоретического), т. пл. 66...67°C.

N-Нитрозодифениламин легко растворяется в горячем спирте, бензоле, трудно растворим в воде.

#### 4.2.5. 1-Нитрозоафтол-2



**Реактивы:** 2-нафтол — 5 г; нитрит натрия — 24,4 г; серная кислота 20%-ная — 225 г (197 мл); гидроксид натрия, 10%-ный раствор — 138 г (124 мл); лед.

**Посуда и оборудование:** стакан фарфоровый вместимостью 1000 мл; капельная воронка; термометр; мешалка; баня.

В фарфоровом стакане, снабженном мешалкой, термометром и капельной воронкой, при размешивании и нагревании на водяной бане до температуры не выше 60°C растворяют 5 г 2-нафтола в 138 г (124 мл) 10%-ного раствора гидроксида натрия. Раствор должен быть прозрачным и показывать слабощелочную реакцию по индикаторной бумаге. Смесью льда с солью температуру раствора снижают до 0°C, прибавляют 400 мл воды и 24,4 г нитрита натрия.

После этого из капельной воронки, конец которой погружен в жидкость, в течение 1 ч по каплям прибавляют 225 г (197 мл) 20%-ной серной кислоты, охлажденной до 5°C. Во время прибавления кислоты необходимо тщательное перемешивание, температура не должна превышать 3°C. После прибавления кислоты реакционную массу при перемешивании и температуре 0...5°C выдерживают 1,5 ч. В этих условиях образуется мелкозернистый светло-желтый 1-нитрозо-нафтол-2. Его отфильтровывают, промывают холодной водой и отжимают. Сушат при температуре 70...80°C.

Выход 5,5 г (91,5% от теоретического); т. пл. 108...110°C.

1-Нитрозо-нафтол-2 хорошо растворяется в этаноле, бензоле, эфире, ледяной уксусной кислоте, водных растворах щелочей, мало растворим в воде (0,1 г в 100 мл при 20°C).

### Вопросы и упражнения

1. Расположите приведенные ниже соединения в порядке возрастания скорости их взаимодействия с эквивалентным количеством азотистой кислоты:  
а) N,N-диэтиланилин, N,N-диэтил-о-анизидин, N,N-диэтил-2,6-диметиланилин;  
б) фенол, о-метоксифенол, о-крезол, о-хлорфенол; в) N-метиланилин, N-метил-о-толуидин, N-метил-о-хлоранилин.

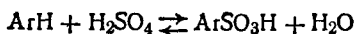
2. Как разделить с помощью реакции нитрозирования N-метиланилин и N,N-диметиланилин?

3. Одним из распространенных аналитических реагентов является 2-нитрозо-1-нафтол. Каким путем его можно синтезировать?

### 4.3. СУЛЬФИРОВАНИЕ

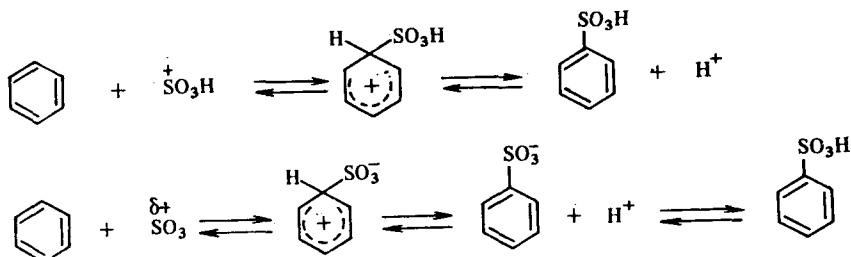
Реакции, сопровождающиеся замещением водорода ядра сульфогруппой, относят к сульфированию. Открытие реакции сульфирования принадлежит В. Бранду, который в 1819 г. осуществил синтез сульфопроизводного нафталина.

Специфика этого процесса в отличие от других электрофильных реакций заключается в том, что он носит обратимый характер:



## МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

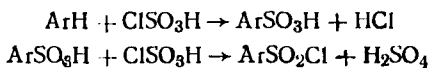
В зависимости от условий сульфирования в качестве сульфлирующих агентов могут выступать различные частицы, однако во всех случаях процесс протекает через стадию образования  $\sigma$ -комплекса:



## СУЛЬФИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ

Наиболее распространенным сульфлирующим агентом является серная кислота различной концентрации (купоросное масло с содержанием 92 ... 93%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или моногидрат — 98 ... 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Для трудно сульфлируемых соединений применяют олеум с различным содержанием оксида серы (VI), обычно до 25%  $\text{SO}_3$  или с 65%  $\text{SO}_3$ . Олеум, содержащий 40%  $\text{SO}_3$ , при обычной температуре является твердым веществом, поэтому он неудобен в обращении и из него путем разбавления моногидратом получают менее концентрированные растворы.

Сульфлирующим агентом служит также хлорсульфоновая кислота  $\text{ClSO}_3\text{H}$  (моноклорангидрид серной кислоты). Однако ее применение требует точной дозировки в соответствии со стехиометрией данной реакции, так как избыток приводит к образованию сульфохлорида:



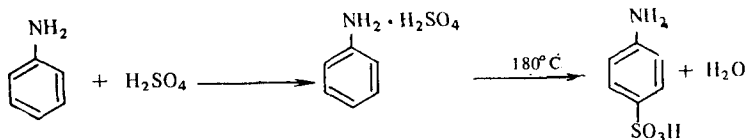
Для проведения сульфирования в газовой фазе используется триоксид серы. Менее распространенные сульфлирующие агенты — соли сернистой кислоты и кислые соли серной кислоты. Сульфирование соединений, требующих мягких условий, осуществляют пирдинсульфотриоксидом  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SO}_3$ .

## УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ

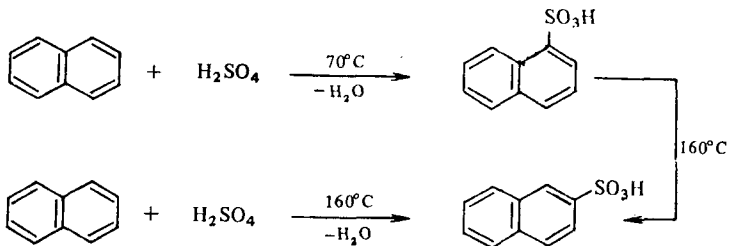
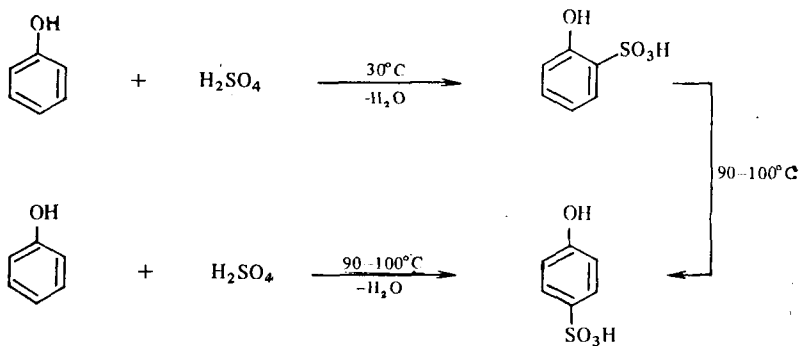
**Влияние строения субстрата на реакцию.** Этот фактор является весьма существенным в процессе сульфирования. Заместители первого рода в общем облегчают электрофильную атаку сульфогруппой, направляя ее вхождение в *o*- и *p*-положения. В этом случае достаточно использования купоросного масла или моногидрата.

Заместители второго рода затрудняют электрофильные реакции, ориентируя  $\text{SO}_3\text{H}$ -группы в *m*-положение. Для сульфирования таких соединений применяют олеум. Так, для получения бензолсульфокислоты бензол необходимо сульфировать олеумом при нагревании, в то время как толуол сульфруется моногидратом, а фенол — просто концентрированной серной кислотой.

Следует учитывать своеобразие реакций сульфирования анилина и нафтиламина. При эквимолекулярных соотношениях серной кислоты и амина образующаяся серноокислая соль при нагревании переходит соответственно в сульфаниловую и нафтионовую кислоты

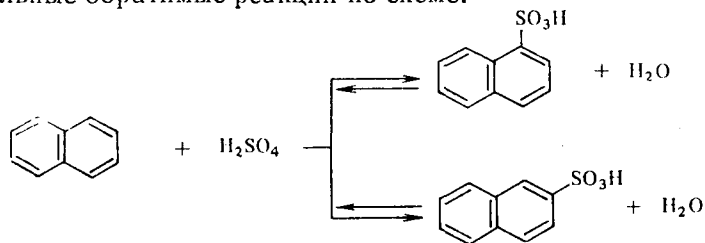


**Температура реакции.** В зависимости от температуры реакция сульфирования протекает с образованием моно-, ди- или полисульфопродуктов. Кроме того, температурный фактор существенно влияет на место вхождения сульфогруппы в ароматическое ядро. Так, сульфирование фенола в зависимости от температуры приводит к *o*- или *p*-изомеру, сульфирование нафталина — к  $\alpha$ - или  $\beta$ -нафталинсульфокислоте:



Превращение одного изомера в другой при повышении температуры объясняется тем, что при сульфировании протекают две па-

параллельные обратимые реакции по схеме:

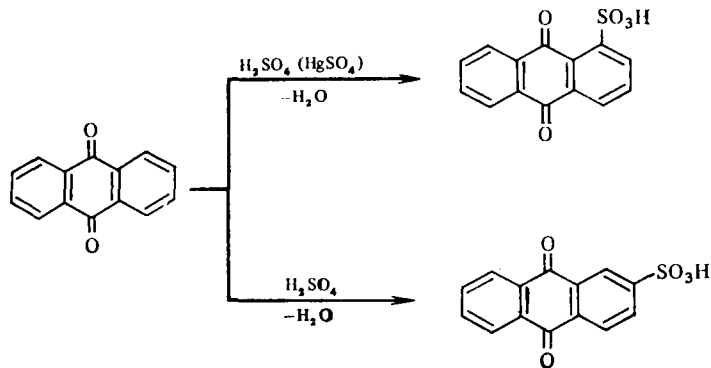


Соблюдение температурных пределов чрезвычайно важно также и потому, что повышение температуры приводит к побочным процессам окисления и конденсации.

**Концентрация сульфорирующего агента.** При сульфировании этот фактор играет первостепенную роль. Вследствие значительного уменьшения скорости сульфирования по мере разбавления серной кислоты водой, выделяющейся в ходе реакции, при некоторой концентрации сульфорирующего агента реакция практически останавливается. Поэтому сульфирование приходится проводить в избытке серной кислоты, чтобы избежать уменьшения ее концентрации в растворе. В практике такую концентрацию серной кислоты, выражаемую в процентах  $\text{SO}_3$ , обозначают как  $\pi$  сульфирования.

Следует отметить, что концентрация сульфорирующего агента влияет и на место вхождения сульфогруппы в ароматическое ядро. Установлено, например, что для получения  $\alpha$ -нафталинсульфокислоты необходимо использовать более концентрированную серную кислоту, чем для синтеза  $\beta$ -изомера.

**Влияние катализатора.** Вопрос о значении катализаторов в процессе сульфирования изучен недостаточно. Между тем их роль в целенаправленном синтезе сульфопроизводных несомненна. Еще в 1891 г. М. А. Ильинский установил каталитическое действие солей ртути, которые влияют не только на скорость, но и на место вхождения сульфогруппы в молекулу антрахинона. Сульфирование антрахинона в присутствии ионов ртути приводит к  $\alpha$ -антрахинонсульфокислоте, а без катализатора — к  $\beta$ -изомеру:

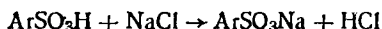


Среди других катализаторов исследованы также  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ . Последний особенно эффективен для повышения выходов ди- и трисульфокислот нафталина.

**Перемешивание.** Реакцию сульфирования проводят, как правило, при перемешивании. Использование эффективных мешалок позволяет ускорить гетерофазные процессы сульфирования. Для жидких реакционных масс (сульфирование бензола, толуола) применяются пропеллерные мешалки, для масс средней вязкости (сульфирование нафталина) — якорные мешалки. Твердые исходные продукты, если их вводят нерасплавленными, должны быть хорошо измельчены, чтобы реакция протекала с одинаковой скоростью с каждой частью прибавляемого сульфируемого вещества. Порядок прибавления компонентов может быть различным в зависимости от целей и условий сульфирования.

**Выделение сульфопроизводных.** Получение в свободном виде ароматических сульфокислот представляет большие трудности, поскольку все они являются сильными кислотами. Кроме того, большинство из них хорошо растворимо в серной кислоте и воде.

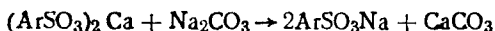
Наиболее распространенным методом выделения является высаливание — внесение реакционной массы в раствор поваренной соли или добавление последней к разбавленной водой реакционной массе. Этот прием позволяет перевести сульфокислоту в натриевую соль:



Иногда при высаливании хлоридом натрия кислый раствор предварительно частично нейтрализуют. Из других солей для высаливания применяют сульфаты натрия и магния.

Некоторые сульфокислоты образуют малорастворимые в реакционной смеси соли с другими катионами ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}$ ); такие сульфопроизводные выделяют в виде солей этих металлов.

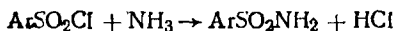
В практике выделения полисульфокислот применяют перевод последних в кальциевые и бариевые соли, которые в отличие от сульфатов кальция и бария хорошо растворимы в воде. Водные растворы этих солей затем обрабатывают содой и получают натриевую соль:



**Меры предосторожности.** Синтезы, проводимые с олеумом, необходимо выполнять в вытяжном шкафу! При выделении продуктов реакционную массу выливать в воду или на лед, а не наоборот. Приготовление серной кислоты требуемой концентрации осуществлять в перчатках и в защитных очках.

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ

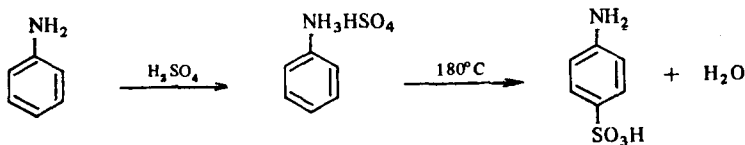
Доказательство строения сульфокислот представляет не меньшую трудность, чем их выделение из реакционной массы в свободном состоянии. Сульфокислоты, как правило, получают в виде солей щелочных или щелочно-земельных металлов, которые не плавятся. Поэтому для косвенной идентификации сульфокислот полученные соли переводят в соответствующие сульфохлориды и сульфамиды, имеющие характерные температуры плавления:



Выделение и идентификация последних обычно не вызывают затруднений.

Сульфокислоты идентифицируют также по полосам поглощения (в ИК-спектрах) симметричных и антисимметричных колебаний группы  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}$  сульфокислот и их различных производных — сульфогалогенидов, сульфамидов, эфиров и др. (см. приложение II).

### 4.3.1. Сульфаниловая кислота



**Реактивы:** анилин — 9,3 г; серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) — 5,5 мл; гидроксид натрия — 4 г; соляная кислота ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ); активированный уголь.

**Посуда и оборудование:** фарфоровая чашка; стакан вместимостью 250 мл; колба коническая вместимостью 250 мл; воронка коническая.

**(Работу проводят в вытяжном шкафу!)**

В фарфоровой чашке небольшими порциями смешивают и тщательно растирают анилин с серной кислотой. Полученную соль нагревают на плитке с закрытым нагревательным элементом в течение 1... 2 ч. Чашка должна быть расположена на высоте 2—3 см над плиткой. Твердая масса становится серо-фиолетовой. Проба ее при растворении в щелочи не должна выделять анилин в виде капель.

Еще горячую сульфаниловую кислоту измельчают и помещают в раствор 4 г гидроксида натрия в 36 мл воды. Смесь кипятят 5 мин с активированным углем, фильтруют и фильтрат подкисляют

соляной кислотой по конго красному (до pH 3). Выпавшие при охлаждении кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из воды. Продукт сушат между листами фильтровальной бумаги.

Выход 10 ... 12 г (60 ... 70% от теоретического).

Сульфаниловая кислота (*n*-аминобензолсульфокислота) — бесцветное кристаллическое вещество; т. пл. 286 ... 288°C (с разложением); трудно растворима в большинстве органических растворителей и холодной воде (1,08 г в 100 мл при 20°C), умеренно растворима в горячей воде (6,67 г в 100 мл при 100°C). Кристаллизуется из воды при 0 ... 21°C в виде дигидрата, при 21 ... 40°C в виде моногидрата, выше 40°C выпадает безводная кислота.

УФ-спектр — рис. 38.

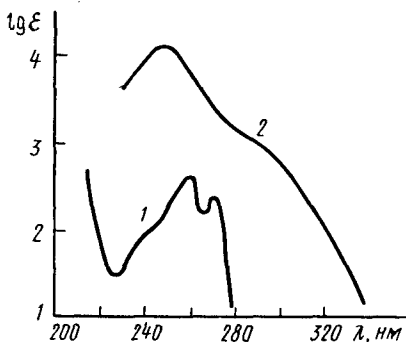
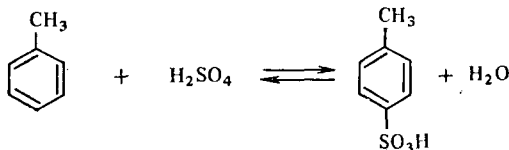


Рис. 38. УФ-Спектр сульфаниловой кислоты:

1 — в водном растворе  $H_2SO_4$ ; 2 — в водном растворе  $NaOH$

#### 4.3.2. *n*-Толуолсульфокислота



**Реактивы:** толуол — 32 мл; серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) — 19 мл; активированный уголь — 1 г; лед.

**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 200 мл; холодильник обратный; стакан вместимостью 500 мл; баня водяная; прибор для получения хлороводорода; фильтр Шотта; эксикатор с концентрированной серной кислотой.

В круглодонную колбу вместимостью 200 мл, снабженную обратным холодильником, помещают толуол и серную кислоту, смесь нагревают до кипения. Слабое кипение толуола поддерживают в течение 1 ч, хорошо перемешивая смесь, для чего колбу встряхивают каждые 2 ... 3 мин. Через час слой толуола почти исчезает, что служит признаком конца реакции. Теплую реакционную смесь выливают в стакан, в котором находится 100 мл воды; колбу споласкивают небольшим количеством воды. В раствор добавляют 1 г активированного угля и кипятят под тягой на электроплитке с закрытой спиралью до обесцвечивания. Затем уголь отфильтровывают, а раствор упаривают на водяной бане до 50 мл. После этого его охлаждают льдом до 5 ... 7°C и насыщают газообразным хло-



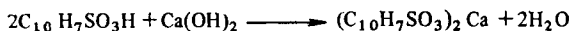
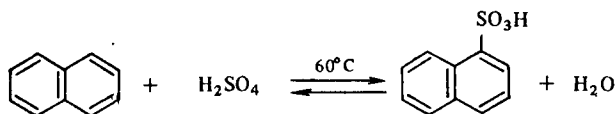
ководородом для осаждения *n*-толуолсульфокислоты. При осаждении соляной кислотой выход резко понижается.

Выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронке Шотта, тщательно отжимают и помещают в эксикатор над концентрированной серной кислотой. Одновременно в эксикатор ставят стаканчик с твердой щелочью (осторожно!) для поглощения хлороводорода. Высушивание продолжается в течение нескольких дней.

Выход 35 ... 40 г (67 ... 77% от теоретического). Т. пл. 104 ... 105°C.

*n*-Толуолсульфокислота образует бесцветные гигроскопические кристаллы моногидрата. Безводная кислота кипит при 140°C (2,66 кПа, или 20 мм рт.ст.), т. пл. 104 ... 105°C. Хорошо растворяется в воде, спирте, эфире.

### 4.3.3. $\alpha$ -Нафталинсульфокислота (натриевая соль)



**Реактивы:** нафталин — 5 г; серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) — 58,6 г (32 мл); гидроксид кальция — 7 г; карбонат натрия, 10%-ный раствор; лед.

**Посуда и оборудование:** колба трехгорлая вместимостью 100 мл; стакан вместимостью 150 ... 200 мл; термометр; чашка фарфоровая; баня водяная.

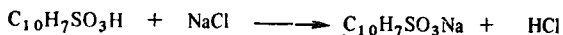
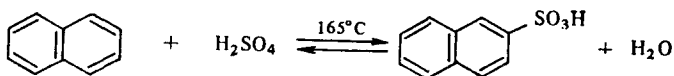
В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и термометром, загружают 32 мл концентрированной серной кислоты, которую охлаждают до 0°C. В охлажденную кислоту вносят порциями 5 г измельченного нафталина. При температуре около 0°C смесь перемешивают в колбе 2 ... 3 ч, затем ледяную баню заменяют водяной и нагревают содержимое колбы до 60°C. При этой температуре смесь выдерживают 30 мин, после чего отбирают пробу в пробирку с водой. Если нафталин не выпадает и раствор в пробирке прозрачен, реакционную массу выливают в 50 мл холодной воды, нейтрализуют 7 г гидроксида кальция до исчезновения кислой реакции по индикаторной бумаге и отделяют фильтрованием осадок сульфата кальция, который промывают небольшим количеством воды, присоединяя промывные воды к остальному фильтрату. Последний представляет собой раствор кальциевой соли  $\alpha$ -нафталинсульфокислоты. Его обрабатывают 10%-ным раствором карбоната натрия до слабощелочной реакции и переводят таким образом кальциевую соль в натриевую.

Осадок карбоната кальция отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством воды и отбрасывают. Фильтрат, содержащий натриевую соль  $\alpha$ -нафталинсульфоокислоты, выпаривают в фарфоровой чашке досуха на водяной бане.

Выход 8,5 г (95% от теоретического).

Натриевая соль  $\alpha$ -нафталинсульфоокислоты хорошо растворима в воде, ограниченно — в этиловом спирте, не плавится.

#### 4.3.4. $\beta$ -Нафталинсульфоокислота (натриевая соль)



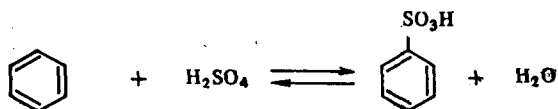
**Реактивы:** нафталин — 5 г; серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) — 6 г (3,3 мл); хлорид натрия — 8,5 г.

**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 50 мл; термометр; стакан вместимостью 100 мл.

В круглодонную колбу загружают 3,3 мл концентрированной серной кислоты и постепенно при встряхивании вносят 5 г измельченного нафталина. Колбу закрывают пробкой с боковой прорезью и термометром, опущенным в реакционную смесь, которую нагревают на песчаной бане при 160 ... 170°C в течение 4 ч. После окончания реакции немного охлажденную смесь выливают в стакан с 40 мл холодной воды. Раствор отделяют фильтрованием от непрореагировавшего нафталина и высаливают из него  $\beta$ -нафталинсульфоокислоту в виде ее труднорастворимой натриевой соли, добавляя к раствору 8,5 г хлорида натрия. Через 2 ч осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды и высушивают в сушильном шкафу при 100°C.

Выход 8 г (90% от теоретического).

#### 4.3.5. Бензолсульфоокислота (натриевая соль)



**Реактивы:** бензол — 7,8 г (9 мл); олеум (5 ... 8%-ный) — 30 г (16 мл); хлорид натрия, 30%-ный раствор.

**Посуда и оборудование:** колба трехгорлая вместимостью 50 мл; воронка капельная; стакан вместимостью 200 мл; мешалка; баня водяная.

### (Работу проводить в вытяжном шкафу!)

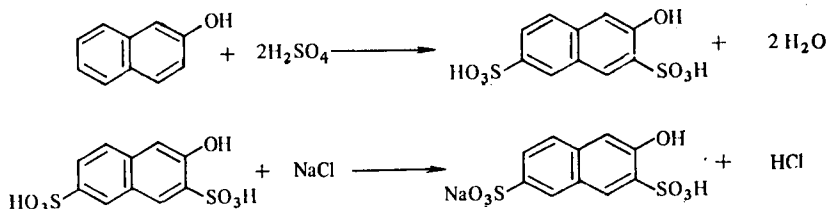
В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и капельной воронкой, загружают 30 г (16 мл) олеума, охлаждают водой и постепенно, за 10 ... 15 мин, при перемешивании мешалкой и охлаждении прибавляют по каплям 7,8 г (9 мл) бензола. После растворения всего углеводорода смесь оставляют стоять 0,5 ч. Если при стоянии на поверхности серной кислоты появятся капли бензола, то смесь снова перемешивают до полного его растворения.

После окончания реакции смесь переливают в капельную воронку, из которой медленно, при перемешивании, ее прибавляют к 100 мл насыщенного при комнатной температуре раствора хлорида натрия, находящегося в стакане, охлаждаемом льдом. Через некоторое время выделяется бензолсульфоокислый натрий. Выдержав 1 ... 2 ч, продукт реакции отфильтровывают, промывают небольшим количеством охлажденного льдом насыщенного (30%-ного) раствора хлорида натрия и сушат в сушильном шкафу при 110°C.

Выход 15 г (~80% от теоретического).

Бензолсульфоокислый натрий не плавится; загрязнен хлоридом натрия. Хорошо растворим в воде, умеренно — в этиловом спирте. Для очистки от хлорида натрия бензолсульфоокислый натрий можно перекристаллизовать из абсолютного этилового спирта.

#### 4.3.6. 2-Нафтол-3,6-дисульфокислота (мононатриевая соль)



**Реактивы:** 2-нафтол — 7,2 г; серная кислота ( $\rho = 1,84$  г/см<sup>3</sup>) — 30 г (16 мл); хлорид натрия, 20%-ный раствор.

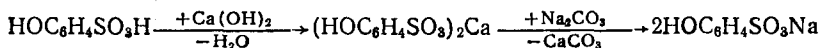
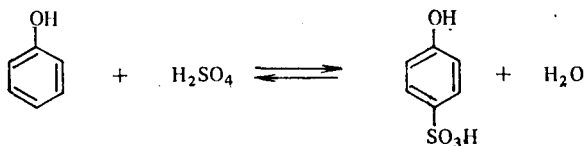
**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 50 мл; стакан фарфоровый вместимостью 150 мл; трубка стеклянная.

В круглодонную колбу помещают 16 мл концентрированной серной кислоты, нагревают ее на масляной бане до 125°C и, поддерживая эту температуру, медленно вносят 7,2 г мелко истолченного 2-нафтола. Колбу закрывают пробкой, снабженной широкой стеклянной трубкой, играющей роль обратного воздушного холодильника, и нагревают 4 ч на масляной бане при 125°C. Дают реакционной смеси остыть и выливают в 100 мл охлажденной льдом воды. При перемешивании прибавляют к раствору 30 г хлорида натрия. В осадок выпадает кислая натриевая соль 2-нафтол-3,6-дисуль-

фокислоты. Через 4...6 ч осадок отсасывают, промывают раствором хлорида натрия и сушат при 100...120°C. Продукт может быть перекристаллизован из воды.

Выход 8,5 г (52% от теоретического).

#### 4.3.7. 4-Фенолсульфокислота



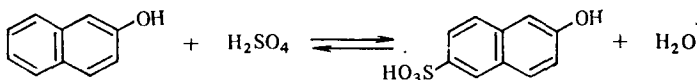
**Реактивы:** фенол 9,4 г; серная кислота ( $\rho=1,84 \text{ г/см}^3$ ) — 11 г (6 мл); гидроксид кальция — 6,5 г; карбонат натрия, 10%-ный раствор.

**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 100 мл; стакан вместимостью 200 мл; баня водяная; чашка фарфоровая.

В круглодонной колбе смешивают 9,4 г фенола с 6 мл концентрированной серной кислоты. Смесь нагревают на водяной бане до исчезновения запаха фенола. Продукт реакции выливают в 100 мл холодной воды, нейтрализуют избыток серной кислоты 6,5 г гидроксида кальция. Отфильтровав осадок сульфата кальция, фильтрат обрабатывают 10%-ным раствором карбоната натрия до слабощелочной реакции для перевода кальциевой соли фенолсульфокислоты в натриевую. Осадок карбоната кальция отделяют фильтрованием, а раствор упаривают в фарфоровой чашке до начала кристаллизации продукта. При медленном охлаждении из раствора выкристаллизовываются крупные кристаллы дигидрата натриевой соли *p*-фенолсульфокислоты.

Выход безводной соли 14,8 г (62% от теоретического).

#### 4.3.8. 2-Нафтол-6-сульфокислота



**Реактивы:** 2-нафтол — 7,2 г; серная кислота ( $\rho=1,84 \text{ г/см}^3$ ) — 15 г (8,1 мл); хлорид натрия — 15...18 г.

**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 100 мл; стакан фарфоровый вместимостью 250 мл; мешалка механическая; баня масляная.

В круглодонной колбе нагревают 8,1 мл концентрированной серной кислоты до 30...40°C и при энергичном перемешивании вносят 7,2 г хорошо измельченного 2-нафтола. Реакционную смесь выдерживают 3...4 ч при 100°C на масляной бане и выливают в 100 мл

холодной воды. Раствор отделяют фильтрованием от непрореагировавшего 2-нафтола и высаливают из фильтрата хорошо измельченным хлоридом натрия 2-нафтол-6-сульфокислоту в виде ее натриевой соли. Осадок через 1 ... 2 ч отсасывают и высушивают при 100 ... 110°C.

Выход 7 г (60 % от теоретического).

#### Вопросы и упражнения

1. Проведите сульфирование бензола: а) серной кислотой; б) оксидом серы (VI); в) эквимолярным количеством хлорсульфоновой кислоты; г) избытком хлорсульфоновой кислоты. Какие побочные продукты образуются при этом?

2. При сульфировании толуола серной кислотой при 0°C образуется 42% о-толуолсульфокислоты и 54% п-изомера. При 100°C образуется 13% о-изомера и 79% п-изомера. Объясните эти результаты.

3. Расположите приведенные ниже соединения в порядке уменьшения их активности по отношению к сульфирующему агенту ( $\text{SO}_3\text{H}^+$ ): толуол, этилбензол, бромбензол, нитробензол, анизол, нафталин. Какие продукты реакции образуются в результате моносulfирования?

4. Какие моносulfокислоты могут быть получены при сульфировании анилина, N,N-диметиланилина, хлорбензола, бензальдегида?

5. Какой параметр реакции сульфирования необходимо изменять, чтобы преимущественно получать: а)  $\alpha$ - или  $\beta$ -нафталинсульфокислоту; б)  $\alpha$ - или  $\beta$ -антрахинонсульфокислоту? Каким образом можно осуществлять взаимные превращения изомерных моносulfокислот нафталина?

6. Сульфирование ведется моногидратом. В лаборатории имеется серная кислота плотностью 1,824 г/см<sup>3</sup> и 20%-ный олеум. Рассчитайте, сколько серной кислоты и олеума требуется для получения 30 г бензолсульфокислоты, если п-сульфирование бензола 66,4.

#### 4.4. ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

Галогенированием называется реакция введения одного или нескольких атомов галогена в молекулу органического соединения. В зависимости от природы галогена различают фторирование, хлорирование, бромирование и иодирование, а в зависимости от количества вводимого галогена — моно-, ди- и полигалогенирование.

Методы введения галогена в органическое соединение могут быть разделены на две группы:

1) прямое галогенирование — замещение атома водорода галогеном, а также присоединение галогенов и галогеноводородов по месту разрыва кратных связей;

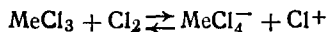
2) непрямо галогенирование — замещение атомами галогена гидроксильной группы, кислорода карбонильной группы и diazo-группы органических соединений.

#### Прямое галогенирование

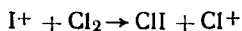
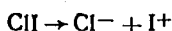
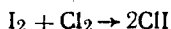
Прямое галогенирование, широко распространенный в органическом синтезе метод, открыт в 1839 г. А. А. Воскресенским, который хлорированием бензохинона получил трихлорбензохинон.

## МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

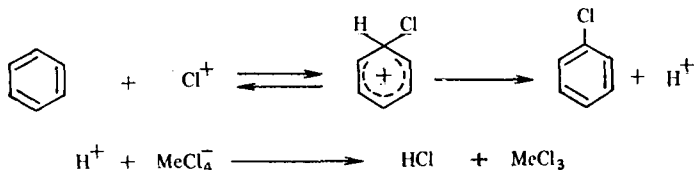
В зависимости от условий галогенирования процесс протекает по разным механизмам. Так, галогенирование ароматических углеводородов в присутствии галогенидов железа, алюминия, сурьмы, способствующих образованию галоген-катиона, протекает по электрофильному механизму замещения. На примере хлорирования схема выглядит так:



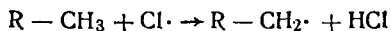
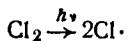
В качестве катализатора могут быть использованы серная кислота и иод:



Замещение атома водорода ядра хлором протекает через стадию образования  $\sigma$ -комплекса:



Механизм галогенирования гомологов бензола в боковую цепь и предельных углеводородов носит радикально-цепной характер. Под действием кванта света или инициаторов радикальных реакций происходит гомолитический разрыв связи в молекуле галогена с образованием соответствующих радикалов, которые далее вступают во взаимодействие с углеводородом:



По радикальному механизму протекает также присоединение галогена по месту разрыва кратных связей алифатических и ароматических соединений.

## ГАЛОГЕНИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ

Прямое галогенирование осуществляют с помощью галогенов ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ) или смешанных галогенов ( $\text{BrCl}$ ,  $\text{FeCl}$ ,  $\text{ICl}$  и т. д.).

Для получения фторароматических соединений используют реакцию замещения атомов хлора в ароматическом ядре фтором с помощью фторидов кобальта и сурьмы ( $\text{CoF}_3$ ,  $\text{SbF}_3$ ,  $\text{SbF}_5$ ).

### УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ

**Порядок прибавления реагентов.** В лабораторной практике чаще всего проводят реакции бромирования и хлорирования. В этих случаях, как правило, галогенирующий агент прибавляют к субстрату. Прибавление ведут малыми порциями с учетом равномерного выделения галогеноводорода. Это устраняет возможность бурного протекания реакции, которое может сопровождаться выбросом.

**Температура реакции.** Реакция галогенирования является экзотермической, поэтому прибавление галогена в реакционную смесь проводят при комнатной температуре. Для завершения процесса реакционную массу непродолжительное время нагревают.

**Растворители.** Если субстрат является твердым веществом, необходимым условием осуществления процесса является использование растворителей. Для этой цели применяют метиловый и этиловый спирты, хлороформ, тетрахлорид углерода, воду и др. Применение того или иного растворителя зависит от того, насколько легко субстрат вступает в реакцию галогенирования. Например, в неполярных растворителях галогены реагируют с бензолом очень медленно, в полярных, когда молекула галогена поляризуется, электрофильное замещение облегчается.

**Перемешивание.** Эффективность перемешивания определяется реакционной способностью субстрата. Трудногалогенируемые соединения, особенно при проведении реакции в гетерогенных условиях, требуют применения энергичного перемешивания. В гомогенной среде с участием катализаторов можно ограничиваться периодическим встряхиванием реакционной массы.

**Строение субстрата.** Реакция галогенирования очень чувствительна к влиянию заместителя в ядре. Донорные группы ( $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ) настолько облегчают замещение атомов водорода в ядре, что 2,4,6-трибромфенол и 2,4,6-триброманилин образуются при воздействии соответственно на фенол и анилин бромной водой при комнатной температуре. Акцепторные заместители затрудняют вхождение галогена в ядро, поэтому необходимо использовать нагревание и катализаторы.

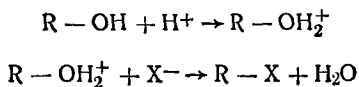
**Катализаторы реакции.** Роль катализатора в процессе галогенирования чрезвычайно велика. В зависимости от его природы замещение протекает либо по электрофильному, либо по радикальному механизму. Для введения галогена в ядро используют хлориды или бромиды железа, алюминия, сурьмы, а также серную кислоту и иод. При получении производных, содержащих атомы галогена в боковой цепи, реакцию инициируют пероксидами или светом.

## Непрямое галогенирование

Среди значительного числа методов непрямого введения галогена в органическое соединение наиболее простым является получение алкилгалогенидов из спиртов путем взаимодействия последних с галогеноводородными кислотами. Следует отметить, что в большинстве случаев используют не свободные кислоты, а их соли, которые с серной кислотой в процессе реакции образуют соответствующие галогеноводороды.

### МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Замещение гидроксильной группы спирта галогеном протекает по нуклеофильному механизму. Необходимым условием реакции является предварительная протонизация спирта:



### ГАЛОГЕНИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ

При непрямом галогенировании применяют галогеноводородные кислоты и кислородсодержащие кислоты галогенов либо их соли с щелочными металлами. Для галогенирования кислородсодержащих органических соединений используют также галогенпроизводные фосфора ( $PCl_3$ ,  $PBr_3$ ,  $PCl_5$ ,  $PBr_5$ ,  $POCl_3$  и т. д.), серы ( $SOCl_2$ ,  $SO_2Cl_2$ ), фосген  $COCl_2$ .

### УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ

**Порядок прибавления реагентов.** Использование солей галогеноводородных кислот значительно упрощает синтез алкилгалогенидов, однако необходимо создавать условия для равномерного расходования галогеноводорода, образующегося в момент реакции галогенида щелочного металла с серной кислотой. Для этого к смеси спирта и серной кислоты добавляют малыми порциями галогенид щелочного металла. Положительный результат может быть достигнут и при добавлении по каплям серной кислоты к смеси спирта и соли. Во всех случаях во избежание образования эфира серной кислоты к реакционной смеси добавляют воду, которая способствует также растворению образующегося галогеноводорода.

**Температура реакции.** Кроме увеличения скорости процесса нагревание реакционной смеси позволяет также обеспечить удаление из сферы реакции алкилгалогенида, если его температура кипения ниже  $100^\circ C$ , а в случае высококипящего продукта — отгонку воды. Галогенирование вторичных и третичных спиртов проводят при



возможно более низкой температуре во избежание образования алкенов.

**Влияние природы реагирующих компонентов.** Реакционная способность галогеноводородных кислот понижается в ряду  $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ . Иодоводородная и бромоводородная кислоты реагируют в большинстве случаев легко, тогда как хлороводородная малоактивна. Повысить реакционную способность соляной кислоты можно прибавлением хлорида цинка.

Необходимо помнить, что при реакции иодирования иодоводород может восстанавливать образовавшийся иодистый алкил до углеводорода. Особенно легко эта реакция протекает у третичных спиртов. В таких случаях используют спирт, иод и красный фосфор.

Реакционная способность спиртов понижается с возрастанием длины цепи. Скорость замещения гидроксильной группы галогеном увеличивается при переходе от первичных спиртов к третичным.

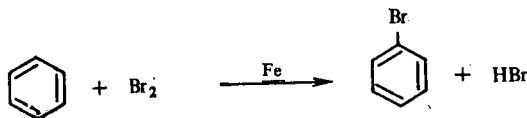
**Выделение продуктов галогенирования.** В зависимости от агрегатного состояния продуктов реакции приемы выделения их ничем не отличаются от традиционных. Во всех случаях целевые продукты многократно промывают водой, раствором соды, вновь водой до нейтральной реакции. Жидкие вещества сушат прокаленным хлоридом кальция и перегоняют. Твердые подвергают перекристаллизации.

**Меры предосторожности.** Синтезы с применением галогенов и галогеноводородов необходимо проводить только в вытяжном шкафу! В работе с бромом использование резиновых перчаток, надетых на рукава халата, обязательно! Выделяющийся в процессе прямого галогенирования галогеноводород необходимо подвергать нейтрализации содой или гидроксидами щелочных и щелочно-земельных металлов.

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ

В ИК-спектрах галогенопроизводных происходит смещение полос поглощения соседних с галогенами функциональных групп, по которым их и определяют (см., например, приложение II, п. 9, 10). В спектрах ПМР влияние галогена также сказывается на величине химического сдвига соседнего протона (приложение III, п. 41).

### 4.4.1. Бромбензол



**Реактивы:** бензол — 22 г (25 мл); бром — 37,2 г (12 мл); железные опилки — 0,5 г; хлорид кальция (безводный).

**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 200 мл; фор-

шτος двурогий; капельная воронка; делительная воронка, холодильник водяной; баня водяная; термометр.

### (Работу проводить в вытяжном шкафу!)

Круглодонную колбу снабжают двурогим форштосом, в вертикальный отвод которого вставляют капельную воронку, а в наклонный — обратный холодильник. В верхний конец холодильника вставляют изогнутую стеклянную трубку, к концу которой присоединена небольшая воронка, опущенная в стакан с водой так чтобы она не касалась жидкости.

В колбу вносят 0,5 г железных опилок, 22 г бензола и прибавляют из капельной воронки, кран которой смазан фосфорной кислотой, по каплям 37,2 г брома. Обычно реакция начинается после прибавления небольшого количества брома при легком встряхивании колбы. Как только начнется выделение бромоводорода, скорость прибавления брома можно увеличить, следя, чтобы течение реакции было равномерным и интенсивным, но не бурным. Введя весь бром, продолжают перемешивание. Если реакция к концу слишком замедлится, то для завершения ее колбу нагревают на водяной бане, постепенно повышая температуру до 60...70°C (термометр в бане). Реакция считается законченной, когда прореагирует весь бром и пары в колбе обесцветятся.

Реакционную смесь промывают в делительной воронке два раза водой и перегоняют с водяным паром (см. рис. 20). Сначала отгоняется бромбензол, а когда в холодильнике появятся кристаллы побочного продукта — *n*-дибромбензола, отгонку прекращают.

Дистиллят, содержащий бромбензол, переливают в делительную воронку и после отстаивания отделяют бромбензол, высушивают его прокаленным хлоридом кальция (см. с. 30) и перегоняют из колбы Вюрца с водяным холодильником. Фракция, кипящая при 152...158°C, представляет собой бромбензол.

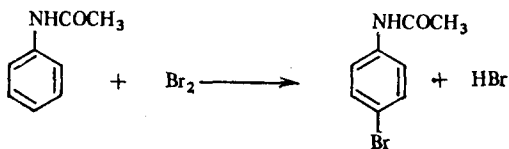
Выход 18 г (40% от теоретического).

Бромбензол — тяжелая прозрачная жидкость, плохо растворим в воде, хорошо растворим в спирте, эфире, хлороформе, бензоле. Т. кип. 156,2°C,  $\rho_4^{20} = 1,4950$ ,  $n_D^{20} = 1,5602$ .

Спектр ЯМР (в  $CCl_4$ ): мультиплет 7,27 м. д.

Хроматография: пластинки «Силуфол», система гексан — ацетон — бензол — метанол (20 : 20 : 5 : 1). Вещество вводят в ацетоне.  $R_f = 0,76$ .

#### 4.4.2. *n*-Бромацетанилд



**Реактивы:** ацетанилид — 2,5 г; бром — 4,1 г (1,3 мл); этиловый спирт.  
**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 500 мл; склянка Вульфа.

**(Работу проводить в вытяжном шкафу!)**

В круглодонную колбу наливают 250... 300 мл воды и всыпают 2,5 г измельченного ацетанилида. Колбу закрывают пробкой с двумя отверстиями, через которые вставляют две стеклянные изогнутые под прямым углом трубки. Первая трубка, короткая, соединяется с водоструйным насосом, вторая, длинная, доходящая до дна колбы, соединяется со склянкой Вульфа, в которую заливают 4,1 г брома и небольшое количество воды, так чтобы бром был покрыт слоем воды.

Собрав прибор, включают насос и пропускают струю с такой скоростью, чтобы ацетанилид в колбе энергично перемешивался. При этом необходимо следить за тем, чтобы пары брома не попали в насос. Кристаллический ацетанилид постепенно превращается в аморфный хлопьевидный *n*-бромацетанилид, и содержимое колбы окрашивается в желтовато-оранжевый цвет, который должен сохраняться при взбалтывании колбы в течение нескольких минут. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой и влажный перекристаллизовывают из спирта.

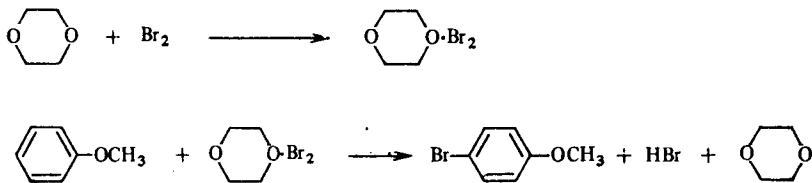
Выход 3 г (75% от теоретического).

*n*-Бромацетанилид кристаллизуется в виде белых игл, т. пл. 167... 168°C, растворяется в эфире, бензоле, хлороформе, трудно растворим в холодном спирте, нерастворим в воде.

УФ-Спектр (в этаноле) [ $\lambda_{\text{макс}}$  (lg  $\epsilon$ ): 250 нм (4,32)].

Хроматография: см. работу 4.1.1.  $R_f = 0,65$ .

#### 4.4.3. *n*-Броманизол



**Реактивы:** анизол — 10,8 г (10,9 мл); бром — 18,9 г (6,1 мл); диоксан — 10 г (9,7 мл); диэтиловый эфир — 100 мл; гидроксид натрия, 2 моль/л раствор; хлорид кальция (безводный).

**Посуда и оборудование:** колба круглодонная длинногорлая вместимостью 50 мл; стаканы вместимостью 50 и 150 мл; воронка капельная; воронка делительная; термометр; холодильник водяной; холодильник воздушный; баня водяная.

**(Работу проводить в вытяжном шкафу!)**

**Получение диоксандибромида.** В стакан вместимостью 50 мл, помещенный в ледяную баню, вносят 9,7 мл свежеперегнанного диоксана и быстро при перемешивании добавляют из капельной во-

ронки 6,1 мл брома. Полученный темно-бурый раствор выливают при перемешивании в стакан со 100 мл ледяной воды. Выпадает оранжевый кристаллический осадок, который отсасывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают на фильтре стеклянной пробкой и высушивают на пористой пластинке. Получают 25 г (85% от теоретического выхода) сухого диоксандибромид с т. пл. 60°C. Диоксандибромид летуч, его следует хранить в банке с притертой пробкой.

**Получение *n*-броманизола.** В длинногорлую круглодонную колбу вместимостью 50 мл, помещенную в водяную баню с температурой воды 15...20°C, вносят 10,9 мл анизола и при встряхивании добавляют полученный диоксандибромид, при этом выделяется бромоводород.

Реакционную смесь периодически встряхивают при комнатной температуре в течение 30 мин. Когда реакция бромирования закончится (прекратится выделение бромоводорода), смесь выливают при перемешивании в стакан с 100 мл воды. Затем *n*-броманизол экстрагируют двумя порциями эфира по 50 мл. Объединенные эфирные вытяжки промывают 2 моль/л раствором гидроксида натрия, водой и сушат свежепрокаленным хлоридом кальция. Из высушенного раствора сначала отгоняют эфир на водяной бане, а остаток перегоняют с воздушным холодильником, собирая фракцию с температурой кипения 213...223°C, а затем в вакууме — фракцию, кипящую при 99...100°C (при давлении 2,4 кПа или 18 мм рт. ст.).

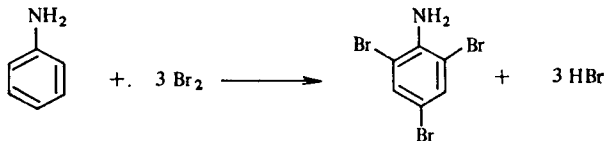
Выход 10,5 г (56% от теоретического).

*n*-Броманизол — бесцветная тяжелая жидкость с приятным запахом, нерастворим в воде, растворяется в спирте, эфире, ацетоне, хлороформе. Т. кип. 215°C, т.пл. 11,5°C,  $\rho_4^{20} = 1,4569$ ,  $n_D^{20} = 1,5605$ .

Спектр ЯМР (в  $CDCl_3$ ): дублет дублетов 7,53 и 6,87 м. д.

Хроматография: см. работу 4.4.1.  $R_f = 0,71$ .

#### 4.4.4. 2,4,6-Триброманилин



**Реактивы:** анилин свежеперегнанный — 2,55 г (2,5 мл); бром — 15 г (4,8 мл); бромид калия — 9 г; соляная кислота ( $\rho = 1,19$  г/см<sup>3</sup>); гидроксид натрия, 10%-ный раствор; этиловый спирт — 150 мл.

**Посуда и оборудование:** колба плоскодонная широкогорлая вместимостью 250 мл; стакан вместимостью 100 мл; воронка капельная; баня водяная.

**(Работу проводить в вытяжном шкафу!)**

В широкогорлой плоскодонной колбе вместимостью 250 мл растворяют 2,5 мл анилина в 75 мл воды, содержащей 2,5 мл концент-

рированной соляной кислоты. В стакане растворяют в 50 мл воды 9 г бромид калия и 4,8 мл брома при перемешивании. Полученный прозрачный раствор выливают в капельную воронку, помещенную над реакционной колбой. Постепенно, по каплям приливают его в течение 30 мин в реакционную смесь при энергичном помешивании. Реакция должна проходить при комнатной температуре. После окончания реакции окраска брома исчезает и выпадает осадок триброманилина. Его отсасывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре 10%-ным раствором гидроксида натрия, а затем большим количеством воды. Еще влажный триброманилин очищают от примесей кристаллизацией из горячего спирта (около 150 мл). Для кристаллизации спиртовой раствор помещают в ледяную баню на 1 ч, а затем осадок отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе.

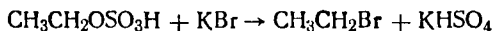
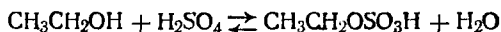
Выход 7 г (77% от теоретического).

2,4,6-Триброманилин — бесцветное кристаллическое вещество; растворим в эфире, хлороформе, трудно растворим в этиловом спирте, нерастворим в воде. Т.пл. 119... 120°C.

Спектр ЯМР (в диметилацетамиде): синглет 7,58 м. д., синглет 5,55 м. д.

Хроматография: см. работу 4.1.1.  $R_f=0,6$ .

#### 4.4.5. Бромистый этил



Реактивы: этиловый спирт — 22 г (28 мл); бромид калия — 25 г; серная кислота ( $\rho=1,84 \text{ г/см}^3$ ) — 51,5 г (28 мл).

Посуда и оборудование: колба круглодонная вместимостью 250 мл; дефлегматор; термометр; холодильник водяной; алонж; колба коническая; делительная воронка.

В круглодонную колбу помещают 28 мл концентрированной серной кислоты и быстро, охлаждая, при перемешивании приливают 28 мл этилового спирта. Теплую смесь при перемешивании и охлаждении колбы холодной водой разбавляют 20 мл ледяной воды, а затем прибавляют 25 г тонко растертого бромид калия. В реакционную колбу вставляют дефлегматор, снабженный термометром и длинным прямым водяным холодильником с алонжем. Конец алонжа на 1... 1,5 см погружают в воду со льдом, налитую в колбу-приемник, и время от времени добавляют в нее кусочки льда. Через рубашку холодильника пропускают довольно сильную струю холодной воды.

Реакционную смесь нагревают на песчаной бане при 35—50°C до прекращения выделения маслянистых капель бромистого этила, скапливающихся на дне приемника. Если реакционная смесь в кол-

бе начинает сильно пениться, то нагрев временно прекращают, а затем вновь возобновляют.

После окончания реакции содержимое приемника переливают в делительную воронку подходящего размера и после отстаивания сливают бромистый этил (нижний слой) в коническую колбу вместимостью 100 мл. Колбу хорошо охлаждают льдом с солью и при постоянном встряхивании прибавляют из капельной воронки по каплям концентрированную серную кислоту до тех пор, пока она не соберется в виде отдельного слоя под бромистым этилом. При обработке серной кислотой из бромистого этила извлекаются этиловый спирт (примесь), диэтиловый эфир (побочный продукт) и вода (происходит высушивание). Содержимое колбы переносят в сухую делительную воронку, отделяют нижний (сернокислотный) слой и отбрасывают его, а верхний слой (бромистый этил) переносят в колбу Вюрца. Перегонку сухого бромистого этила ведут на водяной бане, при этом приемник снаружи охлаждают водой со льдом. Собирают фракцию, отгоняющуюся в интервале 35...40°C (основная масса перегоняется при 38...39°C).

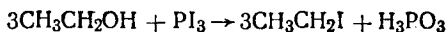
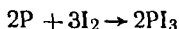
Выход 26 г (50% от теоретического).

Бромистый этил (бромэтан) — бесцветная жидкость; смешивается со спиртом, эфиром, хлороформом; умеренно растворим в воде (0,914 г в 100 мл при 20°C). Т.кип. 38,4°C,  $\rho_4^{20} = 1,4555$ ,  $n_D^{20} = 1,4239$ .

Спектр ЯМР: триплет 1,67 м. д., квартет 3,43 м. д.

Хроматография: см. работу 4.4.1.  $R_f = 0,68$ .

#### 4.4.6. Иодистый этил



**Реактивы:** этиловый спирт (абсолютный) — 19,6 г (25 мл); иод — 25 г; фосфор красный — 2,5 г; гидросульфит натрия; хлорид кальция (безводный).

**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 100 мл; холодильник; колба Вюрца вместимостью 50 мл; колба коническая вместимостью 50 мл; термометр; баня водяная; делительная воронка.

В круглодонную колбу вносят 2,5 г красного фосфора, приливают 25 мл абсолютного этилового спирта и при частом встряхивании и охлаждении холодной водой вносят в течение 10...15 мин 25 г измельченного иода. Колбу закрывают пробкой с хорошо действующим обратным холодильником, выдерживают реакционную смесь в течение 2 ч при комнатной температуре, часто встряхивая ее, после чего нагревают 2 ч на водяной бане, также периодически встряхивая. Затем смесь охлаждают, заменяют обратный холодильник нисходящим и отгоняют иодистый этил на кипящей водяной бане. В конце перегонки, когда иодистый этил начинает отгоняться

медленно, баню оставляют, колбу вытирают полотенцем и осторожно нагревают на асбестовой сетке до окончания перегонки.

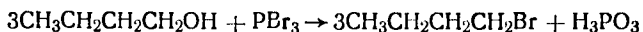
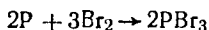
Полученный дистиллят из-за примеси иода окрашен в коричневый цвет и содержит некоторое количество спирта. Для освобождения от этих примесей сырой иодистый этил переносят в делительную воронку и промывают при встряхивании несколькими порциями воды, к которой добавляют несколько капель раствора гидросульфита натрия, а к последней порции — несколько капель раствора гидроксида натрия. Бесцветное масло сливают в коническую колбу, высушивают безводным хлоридом кальция и перегоняют из колбы Вюрца, нагревая ее на асбестовой сетке небольшим пламенем горелки.

Выход 25 г (37,6% от теоретического).

Иодистый этил (иодэтан) — тяжелая бесцветная жидкость. Растворяется в этиловом спирте, эфире, хлороформе, бензоле, в 100 мл воды при 20°C растворяется 0,4 г. Т.кип. 72,2°C,  $\rho_4^{20} = 1,9331$ ,  $n_D^{20} = 1,5168$ .

УФ-Спектр (в гептане):  $\lambda_{\text{макс}}$  (lg  $\epsilon$ ) 258 нм (2,65). Спектр ЯМР: триплет 1,9 м. д., квартет 3,2 м. д.

#### 4.4.7. Бромистый бутил



**Реактивы:** *n*-бутиловый спирт — 19 г (23 мл); фосфор красный — 4 г; бром — 31,2 г (10 мл); гидрокарбонат натрия, 10%-ный раствор; хлорид кальция (безводный).

**Посуда и оборудование:** колба двухгорлая вместимостью 150 мл; холодильник водяной; капельная воронка; установка для перегонки с водяным паром; делительная воронка; колба Вюрца; термометр.

В двухгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 4 г красного фосфора, предварительно промытого водой и высушенного над серной кислотой в эксикаторе, и 23 мл *n*-бутилового спирта. Охлаждая реакцию колбу холодной водой, постепенно, в течение 1 ч, прибавляют по каплям из капельной воронки, кран которой смазан вакуумной смазкой, 10 мл брома при частом встряхивании. После введения всего брома реакцию смесь доводят до комнатной температуры при постоянном встряхивании, а затем, нагревая на водяной бане, медленно поднимают температуру до кипения. Нагревание ведут в течение 3 ч при частом встряхивании до исчезновения паров брома.

Бромистый бутил отгоняют из этой же колбы с водяным паром, отделяют в делительной воронке от воды и промывают

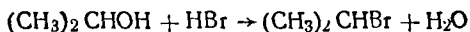
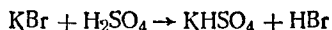
10%-ным раствором гидрокарбоната натрия, а затем водой. После высушивания препарата хлоридом кальция его перегоняют из колбы Вюрца, собирая фракцию при температуре кипения 101... 102°C.

Выход 27 г (76% от теоретического).

Бромистый бутил (1-бромбутан) — бесцветная жидкость, смешивается с этиловым спиртом и эфиром, хорошо растворяется в ацетоне, ограничено — в воде (0,061 г в 100 мл при 30°C). Т. кип. 101,6°C,  $\rho_4^{20} = 1,2990$ ,  $n_D^{20} = 1,4398$ .

Спектр ЯМР: триплет 0,8 м. д., мультиплет 1,2 м. д., триплет 3,4. Хроматография: см. п. 4.4.1.  $R_f = 0,82$ .

#### 4.4.8. Бромистый изопропил



**Реактивы:** изопропиловый спирт — 15 мл; бромид калия — 15 г; серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) — 19 мл.

**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 250 мл; прибор для перегонки с дефлегматором; воронка делительная; колба Вюрца.

В круглодонную колбу помещают 15 мл изопропилового спирта, 19 мл концентрированной серной кислоты, перемешивая и охлаждая колбу под струей холодной воды. К охлажденной до комнатной температуры смеси, продолжая перемешивание, добавляют 15 г бромида калия. Затем колбу через дефлегматор соединяют с нисходящим холодильником Либиха и реакцию смесь перегоняют до тех пор, пока в приемник не перестанут переходить маслянистые капли, опускающиеся на дно. Если реакционная смесь слишком пенится, нагревание на короткое время прекращают.

Бромистый изопропил отделяют от воды в делительной воронке и осторожно, небольшими порциями, добавляют к нему концентрированную серную кислоту до тех пор, пока она не соберется в виде отдельного слоя. Очищенный таким образом от изопропилового спирта и побочного продукта — диизопропилового эфира — изопропилбромид перегоняют из маленькой колбы Вюрца, собирая фракцию с температурой кипения 57... 61°C.

Выход 8... 10 г (30... 40% от теоретического).

Бромистый изопропил (изопропилбромид, 2-бромпропан) — бесцветная жидкость с т. кип. 59,4°C;  $\rho_4^{15} = 1,3222 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_4^{20} = 1,31 \text{ г/см}^3$ ;  $n_D^{20} = 1,4251$ ; мало растворим в воде (0,344 г в 100 мл при 12,5°C), смешивается в любых соотношениях с этиловым спиртом и диэтиловым эфиром.



#### 4.4.9. *n*-Бромтолуол



Реактивы: толуол — 10 мл; железные опилки (обезжиренные) — 0,2 г; бром — 5 мл; вод. хлорид кальция (безводный); лед; соль поваренная.

Посуда и оборудование: колба двухгорлая вместимостью 100 мл; холодильник обратный; воронка капельная; бани водяные — 2 шт.; газоотводная трубка; воронка коническая; стакан вместимостью 250 мл; воронка делительная; палочка стеклянная; прибор для перегонки с водяным паром.

(Работу проводить в вытяжном шкафу!)

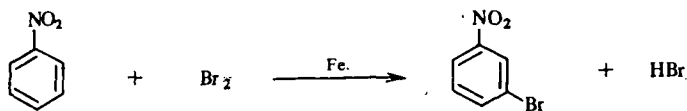
В тщательно высушенную двухгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, вносят кристаллик йода, 0,2 г предварительно обезжиренных железных опилок, 10 мл толуола и по каплям 5 мл брома. Реакция начинается через несколько минут. Ее течение регулируют, погружая колбу в горячую или холодную воду. Бромистый водород отводят из холодильника через трубку, соединенную с воронкой, опрокинутой в стакане над водой.

После окончания реакции смесь перегоняют с водяным паром до тех пор, пока не перестанет собираться на дне приемника тяжелая маслянистая жидкость. Ее отделяют с помощью делительной воронки и сушат, нагревая на водяной бане с безводным хлоридом кальция. Охладив продукт до комнатной температуры, его отделяют от затвердевшего кристаллогидрата хлорида кальция и перегоняют, собирая фракцию, кипящую около 180°C. Полученную жидкость охлаждают смесью льда с солью и слегка протирают стенки колбы стеклянной палочкой для ускорения кристаллизации. Образовавшиеся кристаллы *n*-бромтолуола отфильтровывают от маслянистой части на воронке Бюхнера.

Выход продукта 5...6 г (33...40% от теоретического).

*n*-Бромтолуол (*n*-метилбромбензол) — бесцветное кристаллическое вещество (кристаллизуется из спирта в виде ромбических кристаллов) с т. пл. 28,5°C. Т. кип. 184,5°C, практически нерастворим в воде, растворим в эфире, легко растворяется в этиловом спирте.

#### 4.4.10. *m*-Бромнитробензол



**Реактивы:** нитробензол — 12,3 г (10,3 мл); бром — 27,9 г (9 мл); железные опилки — 1,2 г; гидросульфит натрия, 36%-ный раствор — 3 мл.

**Посуда и оборудование:** колба трехгорлая вместимостью 100 мл; холодильник шариковый; холодильник Либиха; воронка капельная; термометр; баня масляная; установка для перегонки с водяным паром.

### (Работу проводить в вытяжном шкафу!)

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой с затвором, обратным шариковым холодильником и капельной воронкой, кран которой смазан вакуумной смазкой, помещают 10,3 мл нитробензола. Колбу нагревают на масляной бане до 135... 145°C и при непрерывном перемешивании три раза вносят по 0,4 г мелких железных опилок, вынимая пробку с ненаполненной капельной воронкой, и по 3 мл брома, приливая его из капельной воронки (всего 1,2 г железных опилок и 9 мл брома). Каждую новую порцию железных опилок и брома вносят в реакционную массу лишь после часового нагревания предыдущей порции. После введения всего количества брома продолжают нагревание еще 1 ч, а затем удаляют масляную баню, выливают содержимое колбы в 75 мл воды с 3 мл 36%-ного раствора гидросульфита натрия и перегоняют с водяным паром (см. рис. 20). Первые порции дистиллята, которые содержат не вступивший в реакцию нитробензол, собирают отдельно и отбрасывают.

Перегоняющиеся с паром желтые кристаллы *m*-бромнитробензола отделяют фильтрованием на воронке Бюхнера, отжимают стеклянной пробкой и высушивают между листами фильтровальной бумаги.

Выход 15 г (74% от теоретического).

*m*-Нитробромбензол (*m*-бромнитробензол) — кристаллическое вещество слабо-желтого цвета; растворим в этиловом спирте, диэтиловом эфире, бензоле. В воде растворим слабо. Т. пл. 56°C.  $\rho_4^{20} = 1,7036$ .

Хроматография: см. работу 4.4.1.  $R_f = 0,8$ .

#### 4.4.11. 2,4,6-Трибромфенол



**Реактивы:** фенол — 2,5 г; бром — 13,3 г (4,3 мл); этиловый спирт, 50%-ный.

**Посуда и оборудование:** стакан вместимостью 500 мл; воронка капельная.

В стакане растворяют 2,5 г фенола в 150 мл воды и к раствору при размешивании стеклянной палочкой приливают из капельной воронки насыщенный раствор 13,3 г брома в воде до тех пор, пока жидкость в стакане не примет не исчезающей желтой окраски.

Выпавший белый хлопьевидный осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из 50%-ного водного раствора этилового спирта.

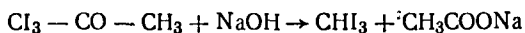
Выход 8,6 г (96% от теоретического); т. пл. 95...96°C.

2,4,6-Трибромфенол — желтоватый кристаллический продукт, растворим в спирте, эфире, хлороформе. Нерастворим в воде.

Спектр ЯМР (в диметилацетамиде): синглет 7,69 м. д., синглет 2,11 м. д.

Хроматография: см. работу 4.4.1.  $R_f=0,85$ .

#### 4.4.12. Иодоформ



Реактивы: ацетон — 4 г (5 мл); иод — 2 г; иодид калия — 4 г; гидроксид натрия, 10%-ный раствор.

Посуда и оборудование: стакан вместимостью 150 мл; воронка капельная.

В стакан помещают 4 г иодида калия, приливают 7,5 мл дистиллированной воды и после растворения соли добавляют 2 г иода. К полученному раствору приливают 17,5 мл воды. Затем в реакционную массу вводят 5 мл ацетона и при перемешивании по каплям добавляют из капельной воронки 10%-ный раствор гидроксида нат-

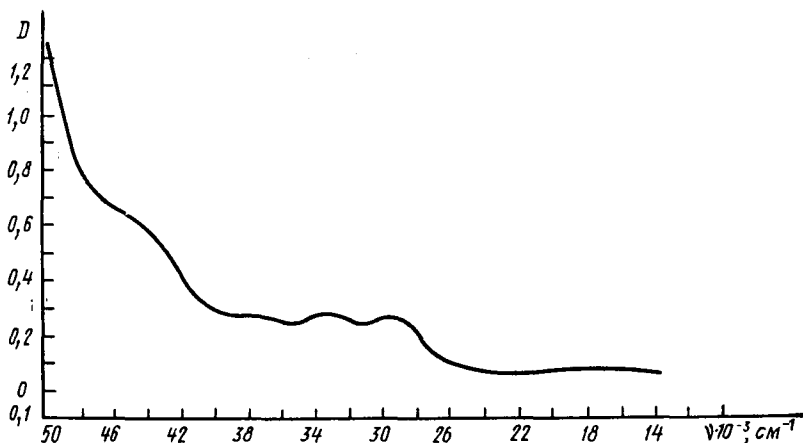


Рис. 39. УФ-Спектр иодоформа

рия до исчезновения красноватой окраски раствора (приблизительно 4,5 мл). Иодоформ, который при этом выпадает в виде желтого кристаллического осадка, через 30 мин отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством воды и высушивают на воздухе.

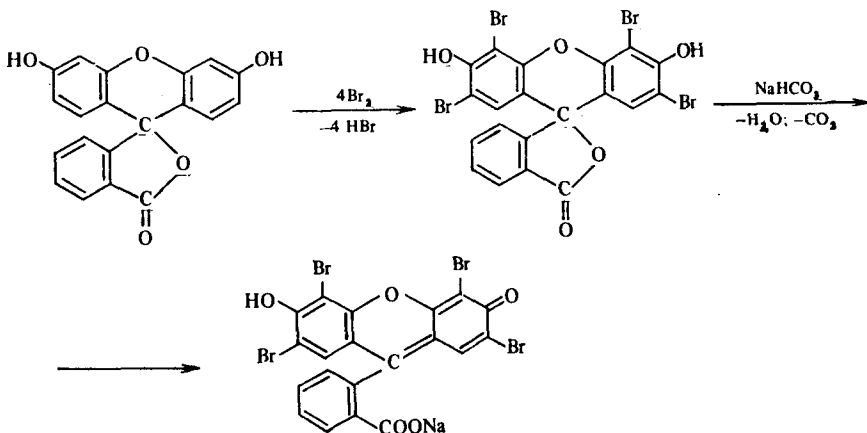
Выход 0,93 г (90% от теоретического).

Иодоформ (триодметан) — твердое кристаллическое вещество желтого цвета со специфическим запахом и т. пл. 119°C. Растворяется в этиловом спирте, диэтиловом эфире, хлороформе. В воде практически нерастворим, не перегоняется с водяным паром. Под действием света быстро гидролизруется раствором щелочи, поэтому следует избегать сильнощелочной среды в процессе синтеза.

Хроматография: см. работу 4.4.1;  $R_f=0,81$ .

УФ-Спектр — рис. 39.

#### 4.4.13. Эозин



**Реактивы:** флуоресцеин — 5 г; бром — 14 г (4,5 мл); этиловый спирт — 75 мл; карбонат натрия; диэтиловый эфир.

**Посуда и оборудование:** колба коническая вместимостью 200 мл; чашка фарфоровая; бюретка.

Взвесь 5 г мелко растертого флуоресцеина в 30 мл спирта вносят в коническую колбу и при взбалтывании прибавляют в течение 15 мин по каплям из бюретки 4,5 мл брома. Раствор оставляют на 2 ч. Кристаллический осадок отделяют фильтрованием и сушат. Для превращения эозина в натриевую соль, легко растворимую в воде, его растирают в ступке с порошком карбоната натрия (из расчета на 6 г эозина 1 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), прибавляют смесь 10 мл спирта с 20 мл воды и нагревают на водяной бане до прекращения выделения  $\text{CO}_2$ . К полученному раствору эозината натрия добавляют еще 20 мл спирта, смесь нагревают до 60 ... 70°C и фильтруют. Через несколько часов из фильтрата выделяются кристаллы натриевой соли красителя, их отсасывают, промывают на фильтре небольшим объемом смеси спирта и эфира (1 : 1) и сушат при 45 ... 50°C.

Выход 7 ... 8 г (68 ... 78% от теоретического).

Эозин (2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеин) — порошок красно-коричневого цвета. Растворяется в воде и этиловом спирте. При нагревании разлагается без плавления.

Хроматография: см. работу 4.4.1. Вещество вводится в спирте.  $R_f = 0,66$ .

### Вопросы и упражнения

1. Напишите уравнения реакций бромирования (в присутствии катализатора) следующих соединений: а) толуола; б) этилбензола; в) *m*-ксилола; г) нитробензола; д) хлорбензола. Какие положения занимает атом брома по отношению к уже имеющимся в ядре заместителям? Назовите полученные соединения.

2. Хлорирование бензола до хлорбензола в дихлорэтаноле или тетрахлористом углероде протекает значительно медленнее, чем в уксусной кислоте. Дайте этому объяснение.

3. Какой должна быть последовательность реакций для получения из бензола *m*-бромнитробензола?

4. С помощью каких реагентов можно из бутилового спирта получить хлористый бутил? Укажите наиболее удобный метод получения.

5. Какие соединения получают при действии бромоводорода на 1-бутен, 2-бутен, 1,3-бутадиен и изопрен?

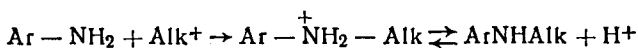
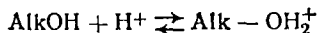
6. Какой из изомерных ксилолов легче бромруется на холоду в присутствии катализатора?

## 4.5. АЛКИЛИРОВАНИЕ

Реакциями алкилирования называют реакции, включающие замену атома водорода органического соединения алкильным радикалом. В зависимости от того, при каком атоме в молекуле происходит замещение водорода, различают N-, O- и C-алкилирование.

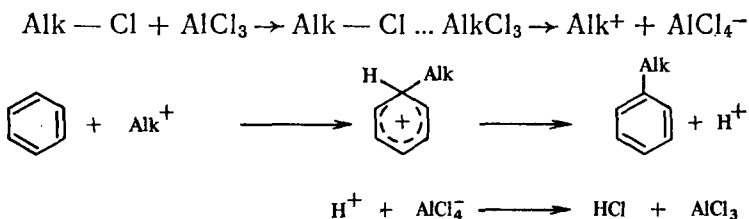
### МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Независимо от природы реакционного центра субстрата и его строения, а также от строения алкилирующего агента во всех случаях процессы протекают по электрофильному механизму. На примере алкилирования аминов спиртами (в присутствии сильной минеральной кислоты) схема выглядит так:



По аналогичному механизму протекает алкилирование гидроксипроизводных с образованием соответствующих алкиловых эфиров.

Механизм C-алкилирования ароматического ядра включает участие катализаторов, способствующих образованию карбокатионов:



## АЛКИЛИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ

В синтезе алкилпроизводных широко используются одно-, двух- и многоатомные спирты алифатического ряда, а также жирно-ароматические спирты и фенолы. Не меньшее значение приобрели галогеналкилы и галогенарилы.

В случае малой реакционной способности субстратов применяют диалкилсульфаты — алкиловые эфиры серной кислоты  $(\text{Alk})_2\text{SO}_4$ . Более удобны в работе по сравнению с диалкилсульфатами метиловые эфиры бензол- и толуолсульфокислот ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OCH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_3$ ), которые совершенно безвредны. В качестве мягкого алкилирующего средства используют диазометан. Его преимущество в том, что побочный продукт реакции — азот — легко удаляется из реакционной смеси. Для получения С-алкилпроизводных применяются также и непредельные углеводороды.

## УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ

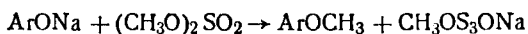
**Алкилирование аминов.** Реакция алкилирования спиртами в обычных условиях протекает очень медленно. Поэтому процесс проводят при нагревании и повышенном давлении. В зависимости от природы алкилируемого субстрата и катализатора время и температура, при которых осуществляется алкилирование, могут быть разными. Существенное влияние оказывает катализатор — галогеноводородные кислоты. Так, с бромоводородной кислотой скорость реакции выше, чем с хлороводородной. В присутствии иодоводородной кислоты она возрастает еще больше.

Значительное влияние на ход реакции оказывает соотношение амина и кислоты, которое может меняться от 20 : 1 до 1 : 1. Хлороводород вводят в реакцию в виде гидрохлорида амина. При использовании серной кислоты ее количество составляет 0,05... 0,3 моль на моль амина. Выделяющуюся в процессе реакции воду удаляют азеотропной отгонкой или водоотнимающими средствами.

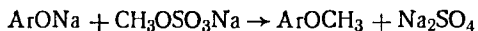
Алкилирование аминогруппы может быть достигнуто также обработкой амина галогеналкилами. Их применение представляет интерес для введения таких алкильных групп, галогенопроизводные которых более доступны и легче вступают во взаимодействие с аминами, чем соответствующие спирты. Применение простейших гало-

геналкилов, например, хлористого этила, реализуется в тех случаях, когда амины не могут быть алкилированы спиртами. Выделяющийся в процессе реакции галогеноводород иногда связывают избытком амина, но чаще всего добавлением к реакционной массе гидроксидов щелочных и щелочно-земельных металлов, карбонатов натрия и кальция. Температура реакции обычно не превышает 100°C, поэтому синтезы проводят в колбе с обратным холодильником. С низкокипящими галогеналкилами реакции проводят в автоклавах.

**Алкилирование спиртов и фенолов.** Алкилирование гидроксигруппы действием спирта и минеральной кислоты имеет ограниченное применение, преимущественно для соединений нафталинового и антраценового рядов. В бензольном ряду спиртом в кислой среде могут быть алкилированы резорцин и особенно легко флороглюцин. Для алкилирования и, в частности, для метилирования гидроксисоединений широко используют диметилсульфат и метиловые эфиры бензол- и *n*-толуолсульфокислот. Процесс проводят, как правило, с избытком щелочи:



Образующаяся сначала натриевая соль монометилового эфира серной кислоты при длительном нагревании до 100... 110° С метилирует вторую молекулу гидроксипроизводного:



Перспективными алкилирующими агентами, особенно для фенолов, оказались галогеналкилы. В этом случае лучше всего для реакции использовать феноляты натрия или калия.

**Алкилирование ароматических углеводов.** Для алкилирования этих соединений используются те же реагенты, что и для аминов и спиртов. В случае применения в качестве алкилирующих агентов спиртов реакция протекает лишь с участием кислот. Хорошие результаты достигаются в синтезах с высшими алифатическими спиртами, главным образом с третичными. В процессе реакции происходит изомеризация радикала спирта, поэтому таким способом нельзя ввести в ядро заместители с нормальной цепью. Первичные спирты изомеризуются во вторичные, а вторичные — в третичные.

Как правило, при алкилировании ароматических углеводов спиртами в присутствии серной кислоты последнюю нагревают до 70... 80°C и к ней при перемешивании медленно, в течение 3... 5 ч, приливают смесь ароматического углеводорода и спирта.

**Меры предосторожности.** Особое внимание при проведении реакции алкилирования обращают на правила работы с диметилсульфатом. Последний, являясь ядовитым продуктом, требует проведения синтеза в вытяжном шкафу с опущенной дверцей и использования резиновых перчаток для защиты рук. Работу с галогено-

водородами также проводят в вытяжном шкафу, соблюдая все правила работы с кислотами.

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Для идентификации продуктов алкилирования можно использовать как ИК-спектры (приложение II, п. 1, 5, 7, 16), так и спектры ЯМР (приложение III, п. 6, 14—19).

### 4.5.1. Анизол



**Реактивы:** фенол — 7,5 г; диметилсульфат — 14,6 г (11 мл); гидроксид натрия, 2 н. раствор — 60 мл; диэтиловый эфир — 150 мл; карбонат натрия (безводный).

**Посуда и оборудование:** колба трехгорлая вместимостью 100 мл; термометр; холодильник водяной; баня водяная; капельная воронка; делительная воронка.

**(Работу проводить в вытяжном шкафу!)**

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, загружают 7,5 г фенола, растворенного в 25 мл воды, и 42,5 мл 2 н. раствора гидроксида натрия. Затем при работающей мешалке из капельной воронки вводят 11 мл диметилсульфата. Сразу же начинается разогревание реакционной массы. Капельную воронку заменяют термометром и реакцию далее ведут при перемешивании и температуре 40 ... 50°C, для чего применяют охлаждение водяной баней. После прекращения реакции, о чем судят по падению температуры ниже 40°C, реакционную смесь нагревают в течение 30 мин на кипящей водяной бане при постоянном перемешивании.

К охлажденной реакционной массе добавляют 18,5 мл 2 н. раствора гидроксида натрия до щелочной реакции для гидролиза избыточного количества диметилсульфата. Продукт реакции переносят в делительную воронку и экстрагируют в два приема эфиром (по 75 мл каждый раз). Эфирный экстракт сушат безводным карбонатом натрия и фильтруют. Эфир отгоняют на водяной бане из небольшой колбы Вюрца, добавляя эфирную вытяжку по мере отгонки из капельной воронки. Затем капельную воронку заменяют термометром и перегоняют анизол, собирая фракцию с т. кип. 153 ... 155°C.

Выход 6,4 г (75% от теоретического).

Анизол (метилловый эфир фенола) — бесцветная жидкость с т. кип. 155°C; в воде нерастворим, легко растворяется в этиловом

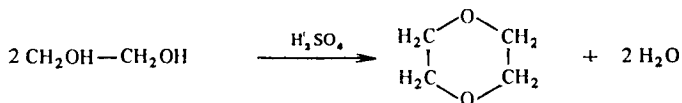


спирте, эфире, бензоле;  $\rho_4^{20} = 0,9954$ ,  $n_D^{20} = 1,51791$ .

ИК-Спектр — см. рис. 33.

Хроматография: пластинки «Силуфол», система петролейный эфир—этилацетат—ледяная уксусная кислота (17:2:1).  $R_f = 0,42$ .

#### 4.5.2. 1,4-Диоксан



Реактивы: этиленгликоль — 25 г (22,5 мл); серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) — 4 г; карбонат калия (безводный); гидроксид калия; натрий металлический.

Посуда и оборудование: колба круглодонная вместимостью 150 мл; дефлегматор; термометр; холодильник водяной; колба Вюрца; делительная воронка.

**(Работу проводить в вытяжном шкафу!)**

В круглодонную колбу, снабженную дефлегматором с термометром и нисходящим холодильником, помещают 22,5 мл этиленгликоля и 2,4 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое осторожно нагревают до кипения на горелке с асбестовой сеткой. Через некоторое время начинается отгонка продукта реакции в интервале  $84 \dots 102^\circ\text{C}$ . Отгонку следует вести медленно, причем нагревание заканчивают, как только реакционная масса начнет сильно чернеть и вспениваться при температуре  $102^\circ\text{C}$ . К дистилляту добавляют кристаллический карбонат калия до образования двух слоев. Верхний слой, представляющий собой диоксан, отделяют в делительной воронке и сушат сначала прокаленным карбонатом калия, а затем гидроксидом калия для удаления образующегося в побочной реакции уксусного альдегида (именно он обуславливает коричневый цвет продукта). Высушенный продукт перегоняют из колбы Вюрца над маленьким кусочком металлического натрия, собирая фракцию с температурой кипения  $100 \dots 103^\circ\text{C}$ .

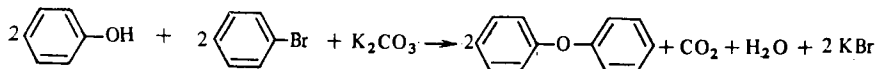
Выход 10 г (56,5% от теоретического).

1,4-Диоксан — бесцветная жидкость, смешивается с водой, этиловым спиртом, диэтиловым эфиром. Т. кип.  $101,3^\circ\text{C}$ , т. пл.  $11,7^\circ\text{C}$ ,  $\rho_4^{20} = 1,0337$ ,  $n_D^{20} = 1,4224$ .

Спектр ЯМР: синглет 3,56 м. д.

Хроматография: см. работу 4.5.1.  $R_f = 0,4$ .

#### 4.5.3. Дифениловый эфир



**Реактивы:** фенол — 10 г; бромбензол — 9,3 г (6,3 мл); карбонат калия (прокаленный) — 8,9 г; медь (свежеприготовленный порошок) — 0,12 г; гидроксид натрия, 10%-ный раствор; этиловый спирт 50%-ный — 50 мл.

**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 100 мл; холодильник воздушный; термометр; установка для перегонки с водяным паром; баня масляная.

**(Работу проводить в вытяжном шкафу!)**

В круглодонную колбу, снабженную обратным воздушным холодильником, загружают 10 г фенола, 9,3 г бромбензола, 8,9 г прокаленного карбоната калия, 0,12 г свежеприготовленного медного порошка. Смесь нагревают на масляной бане при 210°C (термометр в бане) в течение 2 ч. Затем содержимое колбы охлаждают и добавляют 10%-ный раствор гидроксида натрия до щелочной реакции. При этом происходит связывание не вступившего в реакцию фенола.

Дифениловый эфир отгоняют из реакционной смеси с водяным паром (см. рис. 20). Вначале перегоняется в виде эмульсии непрореагировавший бромбензол, затем, когда в холодильнике начнут появляться кристаллы дифенилового эфира, меняют приемник. Полученный продукт реакции отфильтровывают на воронке Бюхнера и сразу перекристаллизовывают из 50%-ного этилового спирта.

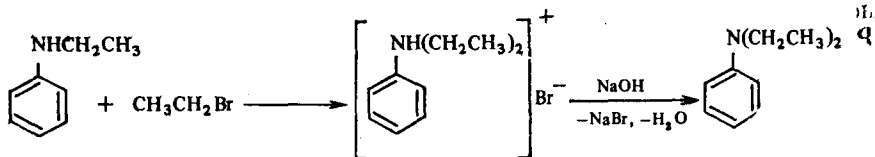
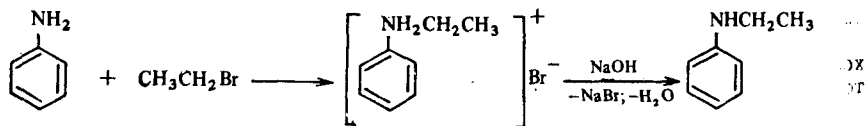
Выход 7,6 г (75,5% от теоретического).

Дифениловый эфир (дифенилоксид, фениловый эфир фенола) — бесцветные кристаллы с запахом герани. Хорошо растворяется в бензоле, уксусной кислоте, эфире, трудно — в воде. Т. пл. 27... 28°C, т. кип. 259°C,  $\rho_4^{20} = 1,1480$ .

УФ-Спектр (в циклогексане) [ $\lambda_{\text{макс}}$  (lg  $\epsilon$ ): 255 нм (4,04), 272 нм (3,30), 278 нм (3,26)].

Хроматография: см. работу 4.5.1.  $R_f = 0,51$ .

**4.5.4. Диэтиланилин**



**Реактивы:** анилин — 10 г (9,8 мл); бромистый этил — 30 г (21 мл); гидроксид натрия — 13,3 г.

**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 100 мл; холодильник шариковый; холодильник воздушный; делительная воронка; колба Вюрца; термометр.

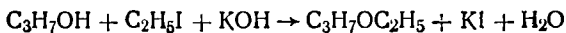
В круглодонной колбе, снабженной обратным шариковым холодильником, кипятят на газовой горелке с асбестовой сеткой 9,8 мл свежеперегнанного анилина с 10,5 мл бромистого этила в течение 2 ч, пока реакционная масса не затвердеет. К охлаждаемой на водяной бане массе, содержащей бромистый этилфенил-аммоний, небольшими порциями при размешивании приливают раствор 6,65 г гидроксида натрия в 20 мл воды. Образовавшийся этиланилин отделяют в делительной воронке (верхний слой) и снова переносят в реакционную колбу. Добавляют 10,5 мл бромистого этила и кипятят до затвердевания реакционной массы. Полученную соль — бромистый диэтилфенил-аммоний — растворяют в воде, раствор переливают в стакан и кипятят в вытяжном шкафу в течение нескольких минут для удаления не вступившего в реакцию бромистого этила. Затем раствор охлаждают и при размешивании добавляют к нему небольшими порциями раствор 6,65 г гидроксида натрия в 20 мл воды. Синтезированный диэтиланилин отделяют в делительной воронке (верхний слой), высушивают твердым гидроксидом калия, фильтруют и перегоняют из колбы Вюрца, собирая фракцию с т. кип. 214...216°C.

Выход 10 г (62,4% от теоретического).

Диэтиланилин (N-фенилдиэтиламин) — маслянистая жидкость желтоватого цвета. Легко растворяется в эфире, этиловом спирте, трудно — в воде. Т. кип. 215,5°C,  $\rho_4^{20} = 0,9351$ ,  $n_D^{22,3} = 1,54105$ .

Хроматография: см. работу 4.1.1.  $R_f = 0,62$ .

#### 4.5.5. Этилпропиловый эфир



**Реактивы:** *n*-пропиловый спирт — 25 г (31 мл); иодистый этил — 52,5 г (27 мл); гидроксид калия — 22,5 г; натрий металлический.

**Посуда и оборудование:** колба трехгорлая вместимостью 100 мл; мешалка; холодильник водяной; капельная воронка; прибор для перегонки с дефлегматором.

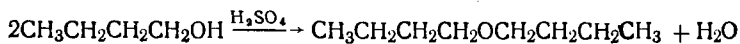
В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, растворяют при нагревании на водяной бане 22,5 г растертого в ступке гидроксида калия (**Осторожно! Работать в защитных очках!**) в 31 мл *n*-пропилового спирта. Затем колбу охлаждают до комнатной температуры и постепенно, в течение 1 ч при перемешивании добавляют по каплям 27 мл иодистого этила, допуская лишь незначительный разогрев реакционной массы (30...40°C). После введения всего иодистого этила капельную воронку заменяют термометром и нагревание с перемешиванием на водяной бане при 30...40°C ведут еще в течение 1 ч. На-

блюдается выпадение осадка иодида калия. По окончании реакции термометр и мешалку удаляют, два отверстия колбы закрывают пробками, обратный холодильник заменяют нисходящим и, нагревая колбу на горелке с асбестовой сеткой, отгоняют этилпропиловый эфир и не вступивший в реакцию *n*-пропиловый спирт. Затем дистиллят переносят в круглодонную колбу, вводят небольшой кусочек металлического натрия и осторожно кипятят с обратным холодильником до тех пор, пока блестящая поверхность вновь добавляемых кусочков натрия не перестанет изменяться. После этого собирают прибор для перегонки с небольшим дефлегматором и перегоняют этилпропиловый эфир над металлическим натрием. Отбирают фракцию с т. кип. 60 ... 65°C.

Выход 12,5 г (42% от теоретического).

Этилпропиловый эфир (1-этоксипропан) — бесцветная жидкость. Смешивается с этиловым спиртом и эфиром, в воде нерастворим, т. кип. 61 ... 64°C,  $\rho_4^{20} = 0,7386$ ,  $n_D^{20} = 1,36948$ .

#### 4.5.6. Дибутиловый эфир



**Реактивы:** *n*-бутиловый спирт — 24,3 г (30 мл); серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) — 3,4 мл; гидроксид натрия, 10%-ный раствор; хлорид кальция (безводный); хлорид натрия, насыщенный раствор; натрий металлический.

**Посуда и оборудование:** колбы круглодонные вместимостью 100 мл — 2 шт.; двурогий форштос; капельная воронка; холодильник водяной; «ловушка» для воды; масляная баня; дефлегматор; делительная воронка.

В круглодонную колбу, соединенную с помощью двуроного форштоса с капельной воронкой и «ловушкой» для воды, снабженной обратным холодильником, вносят 30 мл *n*-бутилового спирта и при перемешивании добавляют 3,4 мл концентрированной серной кислоты. В колбу опускают «кипелки» и медленно нагревают на масляной бане до слабого кипения. При температуре 91°C отгоняется тройная смесь: *n*-бутиловый спирт — вода — дибутиловый эфир. Дистиллят по мере накопления сливают из ловушки в мерный цилиндр, верхний слой, представляющий собой смесь спирта с эфиром, медленно возвращают в реакционную колбу через капельную воронку, а нижний — воду — собирают. Такой процесс многократно повторяют, пока не соберется вода в количестве, рассчитанном по уравнению реакции. Добавление спирто-эфирной смеси из капельной воронки и отбор воды нужно производить медленно, не допуская перегревания и осмоления реакционной массы. После окончания реакции (примерно через 3 ч) содержимое колбы охлаждают, к нему осторожно приливают 20 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия и всю смесь переносят в делительную воронку. Там ее промывают несколько раз 10%-ным

раствором гидроксида натрия, затем водой и насыщенным водным раствором хлорида натрия (около 20 мл).

Продукт реакции сушат прокаленным хлоридом кальция, затем фильтруют и перегоняют из круглодонной колбы с небольшим дефлегматором. Сначала собирают фракцию с т. кип. до 135°C, ее отбрасывают, а в колбу вносят небольшой (с полгорошины) кусочек металлического натрия и отгоняют дибутиловый эфир, собирая фракцию с т. кип. 140...145°C. Перегонку нельзя вести досуха, так как простые эфиры с кислородом воздуха образуют пероксиды, которые при нагревании взрываются.

Выход 12 г (55% от теоретического).

Дибутиловый эфир (1-бутоксибутан) — бесцветная жидкость, смешивается с этиловым спиртом, диэтиловым эфиром, в воде не растворяется. Т. кип. 142,4°C,  $\rho_4^{20} = 0,6788$ ,  $n_D^{20} = 1,4010$ .

ИК-спектр — рис. 40.

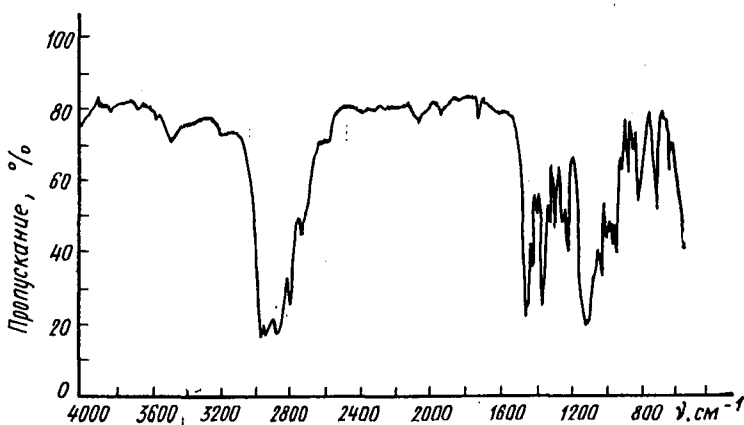
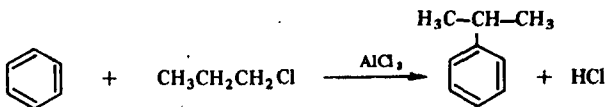


Рис. 40. ИК-Спектр дибутилового эфира

#### 4.5.7. Изопропилбензол



Реактивы: бензол — 100 мл; хлористый пропи́л — 8,9 г (10 мл); хлорид алюминия (безводный) — 2 г; гидроксид натрия, 10%-ный раствор; соляная кислота, 10%-ная; хлорид кальция (безводный); лед.

Посуда и оборудование: колба круглодонная вместимостью 300 мл; стакан вместимостью 200 мл; форштос двурогий; капельная воронка; делительная воронка; колба Вюрца вместимостью 100 мл; прямой и обратный водяные холодильники; прямой воздушный холодильник; хлоркальциевая трубка (2 шт.); термометр; баня водяная.

### (Работу проводить в вытяжном шкафу!)

Круглодонную колбу соединяют при помощи двурогого фортоса с капельной воронкой и обратным холодильником. Капельную воронку и холодильник закрывают хлоркальциевыми трубками. К наружному концу хлоркальциевой трубки, закрывающей холодильник, присоединяют стеклянную трубку, опущенную в колбу или стакан с водой для поглощения хлороводорода. Конец трубки должен находиться на расстоянии 1 см от поверхности воды. В колбу вносят 80 мл сухого бензола, 2 г безводного измельченного хлорида алюминия и нагревают, содержимое на водяной бане до 80°C (термометр в бане). Все операции с безводным хлоридом алюминия необходимо проводить по возможности быстро, так как он чрезвычайно гигроскопичен, с водой реагирует со взрывом!

В капельную воронку наливают 10 мл хлористого пропила, 20 мл бензола, перемешивают и по каплям вносят этот раствор в нагретую реакционную массу. После прибавления всего количества хлористого пропила колбу выдерживают в бане при 80°C до прекращения выделения хлороводорода (контроль по смоченной в воде индикаторной бумаге). Затем реакционную смесь выливают в стакан со льдом и 10%-ным раствором соляной кислоты, переносят в делительную воронку, отделяют верхний слой, представляющий собой раствор изопропилбензола в бензоле, промывают его 10%-ным раствором гидроксида натрия, потом водой до нейтральной реакции и сушат прокаленным хлоридом кальция. Высушенный раствор перегоняют из колбы Вюрца, отгоняя сначала бензол с водяным холодильником, а затем изопропилбензол с воздушным холодильником, собирая фракцию с т. кип. 151...153°C.

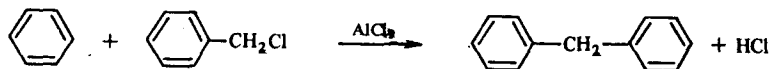
Выход 10 г (73,5% от теоретической).

Изопропилбензол (кумол) — бесцветная жидкость, смешивается с эфиром, этиловым спиртом, ацетоном, хлороформом, бензолом. Температура кипения его 152,4°C,  $\rho_4^{20} = 0,8618$ ,  $n_D^{20} = 1,4913$ , легко воспламеняется, т. всп. 38°C.

Спектр ЯМР: дублет 1,2 м. д., мультиплет 1,8 м. д., синглет 7,1.

Хроматография: на полосках слоя кремниевой кислоты с 5% крахмала, растворитель — *n*-гексан, не содержащий бензола.  $R_f = 0,62$ .

#### 4.5.8. Дифенилметан



Реактивы: бензол — 50 мл; хлористый бензил — 12,3 г (12 мл); хлорид алюминия (безводный) — 5 г; гидроксид натрия, 5%-ный раствор; соляная кислота ( $\rho = 1,19$  г/см<sup>3</sup>); лед.

**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 250 мл; колба Вюрца с длинной трубкой; водяной холодильник; форштос двурогий; воронка капельная; воронка делительная; обратный холодильник; баня ледяная; хлоркальциевые трубки — 2 шт.

**(Работу проводить в вытяжном шкафу!)**

Круглодонную колбу соединяют при помощи двурогого форштоса с капельной воронкой и обратным холодильником. Капельную воронку и холодильник закрывают хлоркальциевыми трубками. К наружному концу хлоркальциевой трубки, закрывающей холодильник, присоединяют стеклянную трубку, опущенную в колбу или стакан с водой для поглощения хлороводорода так, чтобы конец трубки находился на расстоянии 1 см от поверхности воды. В колбу вносят 50 мл сухого бензола и 5 г безводного растертого хлорида алюминия.

**(Все операции с безводным хлоридом алюминия необходимо проводить по возможности быстро, так как он чрезвычайно гигроскопичен, с водой реагирует со взрывом!).**

В капельную воронку наливают 12 мл хлористого бензила.

**(Осторожно! Хлористый бензил обладает слезоточивым действием, раздражает дыхательные пути!)**

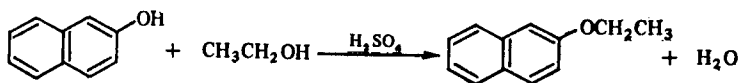
Затем в реакционную колбу, охлаждаемую в водяной бане со льдом, при встряхивании вводят по каплям хлористый бензил. Во время реакции бурно выделяется хлороводород. Когда его выделение прекратится, смесь выдерживают при охлаждении в течение 15 мин. Затем в колбу вносят 40 г измельченного льда и подкисляют смесь концентрированной соляной кислотой до кислой реакции по индикаторной бумаге, после чего ее переносят в делительную воронку, где отделяют верхний бензольный слой с растворенным в нем дифенилметаном. Экстракт промывают 5%-ным раствором гидроксида натрия, затем водой до нейтральной реакции. Бензольный раствор сушат безводным хлоридом кальция, переносят в колбу Вюрца с длинной отводной трубкой и отгоняют сначала бензол с водяным холодильником, а затем, удалив холодильник, перегоняют продукт реакции, используя в качестве воздушного холодильника длинную отводную трубку колбы Вюрца. Собирают фракцию с т. кип. 255... 265°C.

Выход около 10 г (61% от теоретического).

Дифенилметан — бесцветное кристаллическое вещество с цитрусовым запахом, в воде не растворяется, хорошо растворим в спирте, эфире, хлороформе, бензоле. Т. кип. 262°C, 145°C при 2,9 кПа (22 мм рт. ст.). Т. пл. 27°C,  $\rho_4^{20} = 1,0060$ ,  $n_D^{20} = 1,5788$ .

Спектр ЯМР (в диметилацетамиде): мультиплет 7,08, синглет 3,82.

#### 4.5.9. Этиловый эфир $\beta$ -нафтола



**Реактивы:** β-нафтол — 6,2 г; этиловый спирт (абсолютный) — 5,5 г (7 мл); серная кислота ( $\rho=1,84$  г/см<sup>3</sup>) — 1,4 мл; гидроксид натрия, 5%-ный раствор; этиловый спирт для перекристаллизации.

**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 50 мл; холодильник водяной; баня водяная.

В круглодонную колбу, снабженную обратным водяным холодильником, вносят 7 мл абсолютного этилового спирта и 6,2 г β-нафтола. Затем при перемешивании осторожно добавляют 1,4 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое нагревают на кипящей водяной бане в течение 3,5 ч при периодическом перемешивании. После завершения реакции смесь выливают в стакан с

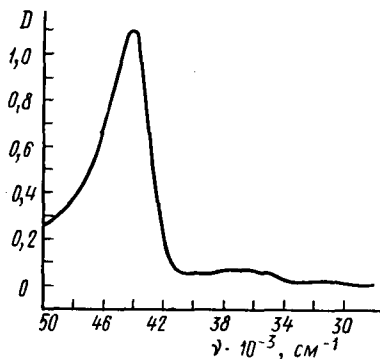


Рис. 41. УФ-Спектр этилового эфира β-нафтола в системе этанол—вода

30 мл 5%-ного раствора гидроксида натрия. Смесь перемешивают стеклянной палочкой до тех пор, пока продукт не затвердеет. Избыток раствора щелочи с непрореагировавшим β-нафтолом сливают декантацией. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и на фильтре промывают раствором щелочи, а затем водой до нейтральной реакции промытых вод. Очистку производят перекристаллизацией из этилового спирта, сушат на воздухе.

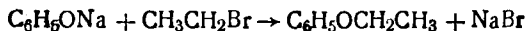
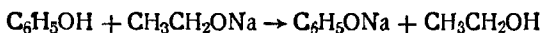
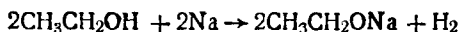
Выход 6 г (81% от теоретического).

Этиловый эфир β-нафтола (2-нафтилэтиловый эфир, 2-этокси-нафталин, бромелия, новый неролин) — твердое вещество, имеющее вид бесцветных пластинок; растворим в эфире, петролейном эфире, сероуглероде, толуоле, ксилоле, умеренно — в этиловом спирте, нерастворим в воде. Очень сильно разбавленные растворы этилового эфира β-нафтола имеют приятный запах, напоминающий запах цветов померанца и акации. Т. пл. 37,5°C, т. кип. 275... 282°C,  $\rho_4^{25}=1,0606$ .

УФ-Спектр — рис. 41.

Хроматография: см. работу 4.5.1.  $R_f=0,56$ .

#### 4.5.10. Фенетол



**Реактивы:** фенол — 14,1 г; бромистый этил — 21 г (14,4 мл); этиловый спирт (абсолютный) — 60 мл; натрий металлический — 3,4 г; гидроксид натрия, 50%-ный раствор; диэтиловый эфир; хлорид кальция (безводный).



**Посуда и оборудование:** колба трехгорлая вместимостью 200 мл; колба Вюрца вместимостью 100 мл; холодильник водяной прямой и обратный; воронка капельная; баня водяная; воронка делительная; мешалка; термометр; хлор-кальциевая трубка.

**(Работу проводить в защитных очках и резиновых перчатках!)**

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, закрытым сверху хлор-кальциевой трубкой, помещают 45 мл абсолютного этилового спирта. Затем через третье горло колбы, приоткрывая пробку, вносят 3,4 г металлического натрия в виде мелко нарезанных кусочков. К полученному раствору этилата натрия приливают раствор 14,1 г фенола в 15 мл абсолютного этилового спирта. После этого к колбе присоединяют капельную воронку и через нее постепенно, по каплям и при перемешивании, вносят 21 г бромистого этила. Реакционную массу выдерживают при температуре бани около 70°C в течение 4 ч до тех пор, пока раствор не перестанет показывать щелочную реакцию по индикаторной бумаге. По окончании реакции обратный холодильник заменяют нисходящим и отгоняют этиловый спирт и не вступивший в реакцию бромистый этил. Колбу охлаждают и вносят 15 мл 50%-ного раствора гидроксида натрия для связывания не вступившего в реакцию фенола.

Фенетол несколько раз экстрагируют небольшими порциями эфира в делительной воронке. Эфирные вытяжки объединяют и сушат безводным хлоридом кальция. Высушенный раствор отфильтровывают от хлорида кальция в колбу Вюрца, отгоняют сначала на водяной бане эфир, а затем на газовой горелке с асбестовой сеткой — фенетол, собирая фракцию с т. кип. 169... 174°C.

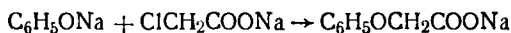
Выход 13,5 г (73,7% от теоретического).

Фенетол — бесцветная жидкость с приятным запахом, смешивается с этиловым спиртом и диэтиловым эфиром, в воде нерастворим. Т. кип. 172°C,  $\rho_4^{20} = 0,9666$ ,  $n_D^{20} = 1,5076$ .

УФ-Спектр [ $\lambda_{\text{макс}}$  (lg  $\epsilon$ ): 269 нм (3,18)].

Хроматография: см. работу 4.5.1.  $R_f = 0,3$ .

#### 4.5.11. Феноксикусусная кислота



**Реактивы:** фенол — 3 г; хлоруксусная кислота — 7,2 г; гидроксид натрия, 25%-ный раствор — 30 мл; соляная кислота 10%-ная — 18 мл; карбонат натрия, 10%-ный раствор — 40 мл; соляная кислота ( $\rho = 1,19$  г/см<sup>3</sup>); диэтиловый эфир — 32 мл.

**Посуда и оборудование:** круглодонная колба вместимостью 200 мл; обратный воздушный холодильник; делительная воронка вместимостью 250 мл; стакан вместимостью 500 мл; водяная баня.

В колбе, снабженной обратным воздушным холодильником, смешивают 3 г фенола, 30 мл 25%-ного раствора гидроксида натрия и 7,2 г хлоруксусной кислоты. (Осторожно, хлоруксусная кислота вызывает ожоги кожи!) Смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 1 ч, а затем охлаждают, подкисляют 18 мл 10%-ной соляной кислоты до pH 3...5 (по конго красному) и экстрагируют дважды эфиром порциями по 16 мл. Эфирные вытяжки

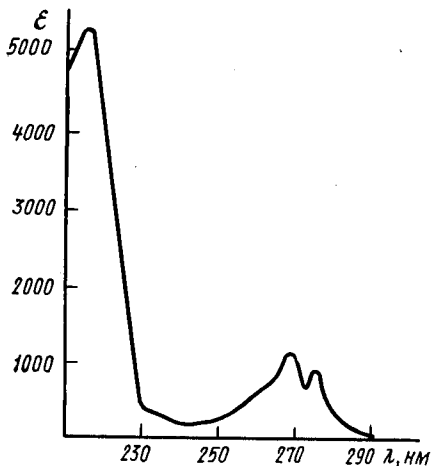


Рис. 42. УФ-Спектр феноксиуксусной кислоты

Слабо растворяется в воде (1,2 г в 100 мл при 10°C), растворяется в этиловом спирте, диэтиловом эфире, бензоле, уксусной кислоте.

УФ-Спектр — рис. 42.

Хроматография: бумага типа «быстрая», система изопропиловый спирт — раствор аммиака (25%-ный) — вода (6:1:1). Проявление: нагреванием в сушильном шкафу при 140...150°C в течение 30 мин, в результате появляется желтое пятно.  $R_f = 0,58$ .

### Вопросы и упражнения

1. Расположите в порядке увеличения реакционной способности следующие алкилирующие агенты: метилхлорид, изопропилхлорид, бензилхлорид, этилхлорид и *трет*-бутилхлорид.
2. Какие углеводороды образуются при действии на бензол хлористого пропила в присутствии хлорида алюминия (следует учитывать, что катализатор вызывает изомеризацию пропильного радикала)?
3. Какие продукты образуются при нагревании смеси этилового и *n*-пропилового спиртов с серной кислотой?
4. Напишите уравнения реакций алкилирования бромистым метилом аммиака, метиламина, этиламина, пропиламина, анилина, *N*-метиланилина, *n*-нитроанилина. Расположите их в ряд по легкости метилирования.

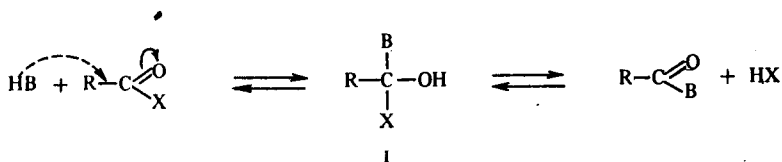
## 4.6. АЦИЛИРОВАНИЕ

Замена атома водорода амино- или гидроксигруппы остатком кислородсодержащей минеральной, карбоновой или сульфокислоты называется ацилированием.

Метод ацилирования применяется для двух различных целей. В одних случаях введенная ацильная группа сохраняется до образования конечного продукта. В других — ацилирование осуществляется для защиты амино- или гидроксигруппы с освобождением их от ацила после использования ацилированного продукта в каких-либо реакциях.

### МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Ацилирование спиртов (фенолов) и аминов протекает по механизму нуклеофильного замещения. Строго установлено, что в этой реакции роль субстратов выполняют ацилирующие агенты, а их взаимодействие с нуклеофилами протекает через стадию образования тетраэдрического промежуточного соединения (I):

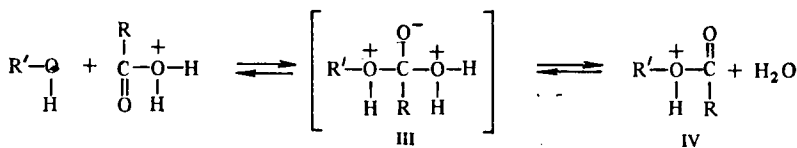


(здесь  $\text{B}=\text{OR}'$ ,  $\text{NHR}'$ ;  $\text{X}=\text{OH}$ ,  $\text{Hal}$ ,  $\text{OCOR}$ ,  $\text{OR}$ ).

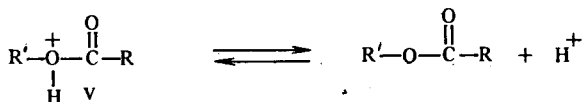
Реакции, катализируемые кислотами, протекают с образованием аналогичных промежуточных продуктов. Например, в процессе этерификации реакционноспособной частицей является соединение (II):



которое, присоединяя молекулу спирта, образует комплекс (III) с последующим отщеплением воды:



Катион IV, регенерируя катализатор, дает молекулу сложного эфира (V):



### АЦИЛИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ

В практике ацилирования наиболее широкое применение получили кислоты, среди которых особое значение имеют муравьиная, уксусная, щавелевая, реже бензойная. По сравнению с карбоновыми кислотами их ангидриды являются значительно более активными реагентами. Чаще всего применяются уксусный и фталевый ангидриды, а из неорганических — оксид серы (VI). Большое значение в реакциях ацилирования приобрели галогенангидриды, в частности хлорангидриды: хлористый ацетил  $\text{CH}_3\text{COCl}$ , хлористый бензоил  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  и ряд его замещенных, содержащих в ядре нитрогруппы, атомы хлора и другие заместители, а также изо- и терефталойлхлориды  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COCl})_2$ , хлорсульфоновая кислота  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ , фосген  $\text{COCl}_2$ , хлористый оксалил  $(\text{COCl})_2$ .

Из эфиров значительное применение получили эфиры  $\beta$ -кетокрбонновых кислот, например ацетоуксусный эфир  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  и его аналоги. В последнее время известное применение нашел кетен  $\text{CH}_2=\text{CO}$ .

### УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ

**Влияние строения реагентов.** Скорость реакции ацилирования спиртов и аминов в значительной степени зависит от природы ацилирующего агента. Карбоновые кислоты менее реакционноспособны вследствие того, что карбонильная группа, будучи связана с гидроксильной в составе карбоксила, в значительной степени стабилизируется.

Химическая активность ацилирующего агента увеличивается по мере возрастания положительного заряда  $\delta^+$  атома углерода, непосредственно вступающего в связь с нуклеофильным атомом кислорода или азота. Таким образом, по ацилирующей способности функциональные производные карбоновых кислот и сами кислоты можно расположить в следующий ряд:

галогенангидриды > ангидриды > кислоты > сложные эфиры

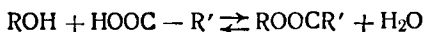
галогенангидриды > ангидриды > кислоты > сложные эфиры

Образование сложных эфиров и амидов в реакции ацилирования в значительной степени зависит от нуклеофильности спиртов и аминов. Последние во всех случаях проявляют большую реакционную способность, чем спирты.

Сильное влияние на процесс этерификации оказывают пространственные факторы. С увеличением объема радикала в спирте скорость этерификации понижается. При переходе от первичных спиртов к третичным резко падает также выход эфиров.

Реакционная способность аминов при ацилировании, которое правильнее следовало бы называть амидированием, так как в роли атакующего нуклеофильного агента выступает амин, растет по мере увеличения их основности, но падает с ростом разветвленности углеводородного радикала. Нуклеофильность ароматических реагентов увеличивается при наличии в ядре донорных заместителей и уменьшается под влиянием акцепторных.

**Соотношение реагентов.** Учитывая, что реакция этерификации



является равновесной, для того чтобы сдвинуть ее вправо, применяют избыток одного из исходных веществ. Обычно используют 5...10-кратное количество более дешевого компонента — спирта.

При ацилировании аминов кислотами для полного превращения их в амиды применяют избыток кислоты и отгоняют образующуюся воду. В случае взаимодействия аминов с галогенангтридами и ангидридами кислот (реакции практически необратимы) соотношение реагентов берется близким к теоретическому.

**Температура реакции.** Реакция этерификации при комнатной температуре протекает чрезвычайно медленно. Например, при смешении эквимольных количеств этилового спирта и уксусной кислоты для достижения равновесных концентраций требуется при этих условиях почти 16 лет, а при 155°C процесс заканчивается через несколько часов. Для сдвига равновесия в сторону образования сложного эфира прибегают к отгонке последнего, если его температура кипения не очень высока. В противном случае удобнее в процессе реакции отгонять воду.

При проведении реакции амидирования из реакционной смеси всегда удаляют воду, так как большинство амидов представляют собой высококипящие жидкости или хорошо кристаллизующиеся вещества.

**Катализаторы.** Увеличение скорости реакции этерификации достигается применением катализаторов — минеральных кислот. Чаще всего используется концентрированная серная кислота, а также галогеноводороды (хлороводород и бромводород).

Количество катализатора может быть различным в зависимости от природы реагирующих компонентов. Известно, например, что для получения уксусноэтилового эфира достаточно добавить в реакционную смесь 0,01% серной кислоты.

В реакциях амидирования амины, взятые в избытке, выполняют роль катализаторов основного характера. В качестве нуклеофильных катализаторов применяют третичные амины, гетероцик-

лические азотсодержащие соединения типа пиридина, N-алкил-имидазола и др.

**Растворители.** Если реагенты являются жидкими веществами, то ацилирование проводят без использования растворителей. В том случае, когда одно из реагирующих соединений представляет собой твердое вещество, реакцию ведут в избытке второго компонента.

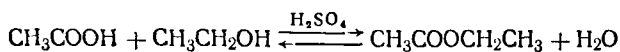
Иногда для осуществления азеотропной отгонки воды добавляют хлороформ, четыреххлористый углерод, бензол и т. п. Если же и субстрат, и нуклеофильный агент — твердые вещества, то реакцию проводят в диоксане, бензоле и других растворителях, которые не вступают во взаимодействие с ацилирующим агентом.

**Меры предосторожности.** При получении низкокипящих эфиров синтез необходимо проводить в водяной бане при полном отсутствии источников открытого огня.

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Идентификацию ацилированных соединений можно проводить по полосам поглощения карбонильных, сульфоксидных и других аналогичных групп введенных ацилов в ИК-спектрах, а также по химическим сдвигам протонов, входящих в состав ацильных групп, либо протонов, оставшихся после ацилирования при атомах азота или углерода, в спектрах ЯМР. Необходимые для этого данные можно получить в приложении II (п. п. 12, 14) и приложении III (п. п. 18, 19, 20, 26, 28, 34).

### 4.6.1. Уксусноэтиловый эфир



**Реактивы:** уксусная кислота (ледяная) — 21 г (20 мл); этиловый спирт — 18 г (23 мл); серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) — 4,6 г; карбонат натрия; хлорид кальция, насыщенный раствор; хлорид кальция безводный.

**Посуда и оборудование:** колбы Вюрца вместимостью 150 мл — 2 шт.; капельная воронка; делительная воронка; холодильник прямой; термометр; баня водяная; баня масляная.

В колбу Вюрца, снабженную капельной воронкой и соединенную с нисходящим водяным холодильником, помещают 3 мл этилового спирта и 2,5 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое нагревают на масляной бане до  $140^\circ\text{C}$  (термометр в бане) и после достижения этой температуры из капельной воронки начинают медленно приливать смесь 20 мл ледяной уксусной кислоты и 20 мл этилового спирта с такой же скоростью, с какой отгоняется образующийся уксусноэтиловый эфир.

После окончания отгонки этилацетата его переносят в делительную воронку и промывают насыщенным раствором карбоната

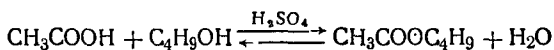
натрия для удаления непрореагировавшей уксусной кислоты, контролируя индикаторной бумагой. Эфирный слой отделяют и встряхивают его с насыщенным раствором хлорида кальция для удаления непрореагировавшего спирта (с первичными спиртами хлорид кальция образует кристаллическое молекулярное соединение  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , нерастворимое в уксусноэтиловом эфире, но растворимое в воде). После разделения слоев в делительной воронке эфирный слой отделяют, сушат безводным хлоридом кальция и перегоняют из колбы Вюрца на водяной бане, собирая фракцию, кипящую при 75...79°C.

Выход 20 г (65% от теоретического).

Уксусноэтиловый эфир (этиловый эфир уксусной кислоты, этилацетат) — бесцветная жидкость с приятным запахом. Смешивается со многими органическими растворителями: этиловым спиртом, диэтиловым эфиром, бензолом, хлороформом, ограниченно растворяется в воде (при 20°C образует 8,5%-ный раствор). Т. кип. 77,15°C,  $\rho_4^{20} = 0,9010$ ,  $n_D^{20} = 1,3724$ .

Спектр ЯМР: триплет 2,8 м. д., синглет 2,1 м. д., квинтет 4,0 м. д.

#### 4.6.2. Уксусноэтиловый эфир



**Реактивы:** уксусная кислота (ледяная) — 21 г (20 мл); *n*-бутиловый спирт — 25 г (31 мл); серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) — 3,7 г (2 мл); хлорид кальция безводный; гидрокарбонат натрия, 5%-ный раствор.

**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 100 мл; капельная воронка; делительная воронка; холодильник водяной; «ловушка» для воды; колба Вюрца; термометр; двурогий форштос; баня песчаная.

В круглодонную колбу, соединенную посредством двурогого форштоса с капельной воронкой и обратным холодильником через «ловушку» для воды, помещают 20 мл ледяной уксусной кислоты, 31 мл *n*-бутилового спирта и 2 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое нагревают до кипения на песчаной бане. Выделяющаяся при реакции вода отгоняется с бутиловым спиртом в виде азеотропной смеси и попадает в «ловушку». По мере накопления жидкость из «ловушки» сливают в небольшой мерный цилиндр, верхний слой (бутиловый спирт) через капельную воронку возвращают в реакционную колбу. Реакция считается законченной, когда выделится все количество воды, рассчитанное по уравнению реакции, или когда слой воды в «ловушке» перестанет изменяться.

Полученный эфир промывают в делительной воронке сначала водой, затем раствором гидрокарбоната натрия до нейтральной реакции по индикаторной бумажке и вновь водой. Отделив эфир от водного слоя, его высушивают прокаленным хлоридом кальция

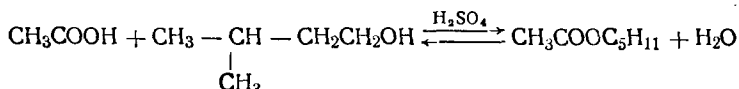
и перегоняют из колбы Вюрца, собирая фракцию, кипящую при 124 ... 126°C.

Выход 27 г (70% от теоретического).

Уксуснобутиловый эфир (бутиловый эфир уксусной кислоты, бутилацетат) — бесцветная жидкость с эфирным запахом, смешивается с этиловым спиртом и диэтиловым эфиром, в воде растворяется слабо (1 г в 100 мл при 25°C). Т. кип. 124 ... 126°C,  $\rho_4^{20} = 0,8820$ ,  $n_D^{20} = 1,3941$ .

ИК-Спектр:  $\nu_{C=O} = 1735 \text{ см}^{-1}$ .

#### 4.6.3. Уксусноизоамиловый эфир



**Реактивы:** уксусная кислота (ледяная) — 15,7 г (15 мл); изоамиловый спирт — 23,5 г (29 мл); серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) — 1,84 г; карбонат натрия, 5%-ный раствор; хлорид кальция (безводный).

**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 100 мл; капельная воронка; делительная воронка; холодильник водяной; «ловушка» для воды; двурогий форштос; баня масляная или песчаная; термометр; колба Вюрца; дефлегматор.

В круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой, «ловушкой» и обратным холодильником, помещают смесь 15 мл ледяной уксусной кислоты, 29 мл изоамилового спирта и 1 мл серной кислоты. Эту смесь кипятят на масляной или песчаной бане. Постепенно в «ловушке» собирается вода. Реакцию считают законченной, когда выделится количество воды, примерно равное рассчитанному по уравнению реакции.

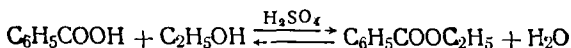
Полученный эфир переносят в делительную воронку, промывают водой, 5%-ным раствором карбоната натрия до нейтральной реакции и сушат безводным хлоридом кальция. Затем продукт перегоняют из колбы, снабженной дефлегматором. Основная фракция отгоняется при 138 ... 142°C.

Выход 21 г (61,7% от теоретического).

Уксусноизоамиловый эфир (изоамилацетат, изоамиловый эфир уксусной кислоты, изопентиловый эфир уксусной кислоты, уксусноизопентиловый эфир) — бесцветная жидкость с фруктовым запахом, смешивается с этиловым спиртом, диэтиловым эфиром, хлороформом, трудно растворяется в воде (0,31 г в 100 мл). Т. кип. 142°C,  $\rho_4^{20} = 0,8720$ ,  $n_D^{20} = 1,4053$ .

ИК-Спектр:  $\nu_{C=O} = 1740 \text{ см}^{-1}$ .

#### 4.6.4. Бензойноэтиловый эфир



**Реактивы:** бензойная кислота — 15 г; этиловый спирт (абсолютный) — 39 г (50 мл); серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) — 2,8 г (1,5 мл); диэтиловый эфир;



карбонат натрия, 5%-ный раствор; сульфат натрия (безводный).

**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 150 мл; холодильник водяной; делительная воронка; колба Вюрца; термометр; хлоркальциевая трубка; баня водяная.

В круглодонную колбу помещают 15 г бензойной кислоты, 50 мл абсолютного этилового спирта, 1,5 мл концентрированной серной кислоты. Колбу закрывают пробкой с обратным холодильником, к которому присоединена хлоркальциевая трубка, и кипятят на водяной бане в течение 4 ч. После окончания реакции избыток этилового спирта отгоняют, остаток переносят в делительную воронку со 100 мл воды. Бензойноэтиловый эфир извлекают тремя порциями эфира по 20 мл. Эфирный экстракт промывают 5%-ным раствором карбоната натрия для удаления бензойной кислоты, затем водой и сушат безводным сульфатом натрия. Эфир отгоняют на водяной бане из колбы Вюрца, а остаток перегоняют на газовой горелке с асбестовой сеткой, собирая фракцию с т. кип. 210...212°C.

Выход 15 г (83% от теоретического).

Бензойноэтиловый эфир (этиловый эфир бензойной кислоты, этилбензоат) — бесцветная жидкость, растворяется в этиловом спирте, диэтиловом эфире, хлороформе, мало растворим в воде (0,08 г в 100 мл). Т. кип. 212,6°C,  $\rho_4^{20} = 1,0470$ ,  $n_D^{17,3} = 1,5068$ .

Спектр ЯМР (в  $CCl_4$ ) мультиплет 7,97 м. д., мультиплет 7,36 м. д., квартет 4,28 м. д., триплет 1,33 м. д.

#### 4.6.5. Ацетанилид



**Реактивы:** анилин свежеперегнанный — 4,4 г (4,5 мл); уксусный ангидрид — 6,5 г (6,0 мл).

**Посуда и оборудование:** колба коническая вместимостью 100 мл; холодильник воздушный; термометр; баня водяная.

В конической колбе смешивают 4,5 мл анилина и 20 мл воды. К полученной эмульсии приливают 6 мл уксусного ангидрида. Колбу закрывают пробкой с воздушным холодильником и нагревают на водяной бане (температура воды 70...80°C), время от времени энергично встряхивая реакционную смесь. Как только содержимое колбы полностью перейдет в жидкое состояние, на что требуется около 10 мин, колбу охлаждают сначала на воздухе, а затем в бане с ледяной водой. Выделившийся ацетанилид отсасывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре небольшим количеством ледяной воды и сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги или в сушильном шкафу при температуре 50...60°C. Продукт можно перекристаллизовать из неболь-

шого количества воды или из 50%-ного этилового спирта.

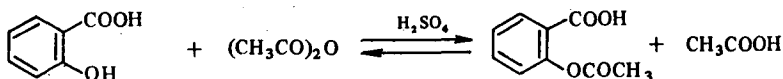
Выход 5,5 г (69% от теоретического).

Ацетанилид (N-фенилацетамид, антифебрин, N-ацетиланилин, фениламид уксусной кислоты) — бесцветное кристаллическое вещество без запаха. Из воды кристаллизуется в виде ромбических листочков. Растворяется в диэтиловом эфире, хлороформе, этиловом спирте (36,9 г в 100 мл), умеренно растворим в воде (0,56 г в 100 мл при 25°C и 3,5 г в 100 мл при 80°C). Т. п. 114°C.

Спектр ЯМР: синглет 2,0 м. д., мультиплет 7,3 м. д., синглет 7,1 м. д.

Хроматография: см. работу 4.1.1.  $R_f=0,52$ .

#### 4.6.6. Ацетилсалициловая кислота



**Реактивы:** салициловая кислота — 5 г; уксусный ангидрид — 4,6 г (4,3 мл); серная кислота ( $\rho=1,84$  г/см<sup>3</sup>); толуол.

**Посуда и оборудование:** колба коническая вместимостью 50 мл; холодильник водяной; баня водяная; термометр.

В конической колбе, снабженной обратным холодильником, растворяют 5 г салициловой кислоты в 4,3 мл уксусного ангидрида при слабом нагревании и прибавляют 3 капли концентрированной серной кислоты. Смесь нагревают 1 ч на водяной бане при 60°C (термометр в бане). Затем температуру повышают до 90...95°C и продолжают нагревание еще 1 ч. Реакционную смесь охлаждают при помешивании. Закристаллизовавшийся продукт отфильтровывают, промывают ледяной водой, хорошо отжимают и промывают небольшим количеством холодного толуола. Получаются бесцветные игольчатые кристаллы.

Выход 5,7 г (87% от теоретического).

Ацетилсалициловая кислота (аспирин) — бесцветное кристаллическое вещество, растворяется в этиловом спирте (20 г в 100 мл 90%-ного спирта), диэтиловом эфире (3,57 г в 100 мл), трудно — в воде (0,25 г в 100 мл). Т. пл. 136,5°C.

УФ-Спектр — рис. 43.

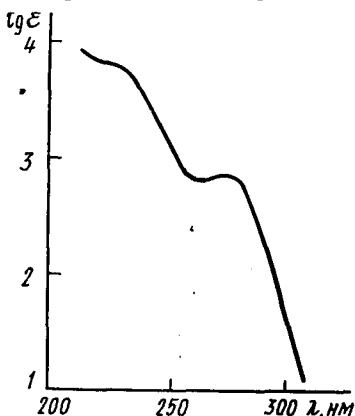
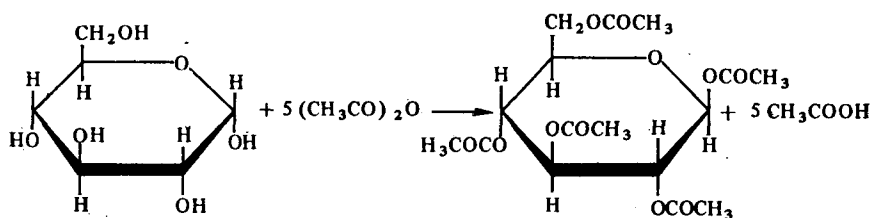


Рис. 43. УФ-Спектр ацетилсалициловой кислоты

#### 4.6.7. $\beta$ -Пентаацетилглюкоза



**Реактивы:**  $\alpha$ -*D*-глюкоза (безводная) — 5 г; уксусный ангидрид — 32,4 г (30 мл); ацетат натрия (безводный) — 2,5 г; этиловый спирт — 50 мл; лед.

**Посуда и оборудование:** фарфоровая ступка; колба круглодонная вместимостью 100 мл; холодильник водяной; хлоркальциевая трубка; стакан вместимостью 300 мл; баня водяная.

В фарфоровой ступке растирают 5 г безводной глюкозы и 2,5 г безводного ацетата натрия. Эту смесь загружают в круглодонную колбу, туда же приливают 30 мл уксусного ангидрида. Содержимое тщательно перемешивают, закрывают пробкой с обратным холодильником, верхний конец которого закрыт хлоркальциевой трубкой, и нагревают на кипящей водяной бане в течение 2 ч. После окончания реакции (смесь должна быть прозрачной) содержимое колбы выливают в стакан с 200 мл воды со льдом. Выпавший осадок пентаацетилглюкозы растирают в стакане стеклянной палочкой под водой, избыток уксусного ангидрида при этом гидролизуется. Через 1 ч продукт реакции отфильтровывают на воронке Бюхнера, хорошо отжимают, промывают водой и сырой перекристаллизовывают из 50 мл этилового спирта.

Выход 7,5 г (69% от теоретического).

$\beta$ -Пентаацетилглюкоза (пентаацетил- $\beta$ -*D*-глюкопираноза) — бесцветное кристаллическое вещество. Ограниченно растворится в воде (0,09 г в 100 мл при 18°C), этиловом спирте (0,82 г в 100 мл при 19°C), диэтиловом эфире (2,1 г в 100 мл при 15°C). Т. пл. 131°C. ИК-Спектр — рис. 44.

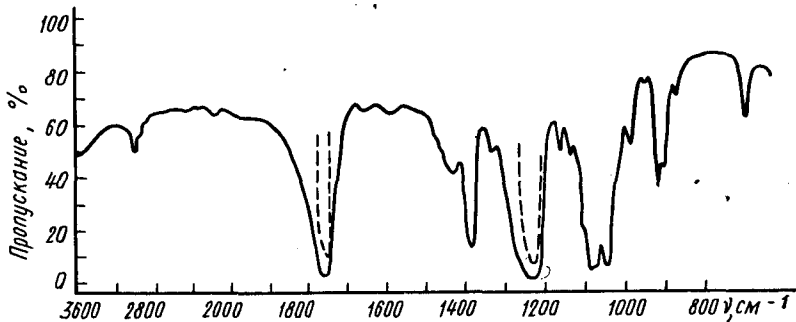
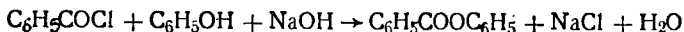


Рис. 44. ИК-Спектр  $\beta$ -пентаацетилглюкозы

#### 4.6.8. Фенилбензоат



Реактивы: хлористый бензоил — 10,9 г (9,1 мл); фенол — 5 г; гидроксид натрия — 8,3 г; этиловый спирт — 20 мл.

Посуда и оборудование: колба коническая вместимостью 200 мл.

(Работу проводить в вытяжном шкафу в защитных очках и перчатках!)

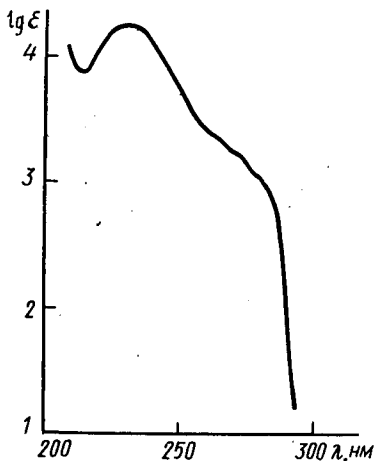


Рис. 45. УФ-Спектр фенилбензоата

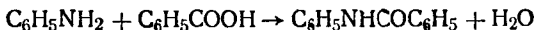
В конической колбе растворяют 5 г фенола, помещая его в заранее приготовленный раствор 8,3 г гидроксида натрия в 80 мл воды. После полного растворения фенола при энергичном встряхивании постепенно приливают 9,1 мл хлористого бензоила. Смесь продолжают периодически в течение 0,5 ч встряхивать. Выпавший осадок фенилбензоата отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают холодной водой до нейтральной реакции по индикаторной бумажке. Сырой продукт очищают перекристаллизацией из 20 мл этилового спирта. Выход 5,6 г (53% от теоретического).

Фенилбензоат (фениловый эфир бензойной кислоты) — бесцветное кристаллическое вещество; растворяется в этиловом спирте и диэтиловом эфире, трудно растворим в воде. Т. пл. 70°C,  $\rho_4^{31} = 1,2350$ .

УФ-Спектр — рис. 45.

Хроматография: см. работу 4.5.1.  $R_f = 0,28$ .

#### 4.6.9. Бензанилид



Реактивы: анилин (свежеперегнаный) — 7,2 г (7 мл); бензойная кислота — 8,9 г; соляная кислота, 1 н. — 100 мл; гидроксид натрия, 1 н. раствор — 100 мл; активированный уголь; этиловый спирт.

Посуда и оборудование: колба круглодонная вместимостью 50 мл; холодильник водяной; стакан вместимостью 100 мл; чашка фарфоровая; колба плоскодонная; ступка фарфоровая; баня масляная; термометр.

В круглодонной колбе, снабженной прямым водяным холодильником и погруженной в масляную баню, нагревают смесь 4,9 мл анилина и 8,9 г бензойной кислоты до 180...190°C (термометр в бане). Эту температуру поддерживают до прекращения

отгонки анилина и воды. Затем температуру повышают до 225°C и поддерживают на этом уровне до окончания перегонки. Колбу охлаждают, убрав масляную баню, добавляют еще 2,2 г (2,1 мл) анилина и повторяют нагревание, как описано выше (при 180... 190, а затем при 225°C), после чего содержимое колбы еще горячим выливают в фарфоровую чашку.

После затвердевания полученный продукт растирают в ступке, переносят в стакан и хорошо перемешивают с 50 мл 1 н. раствора соляной кислоты. После отстаивания раствор декантируют, а осадок еще раз обрабатывают таким же количеством кислоты. При этом избыток анилина переходит в фильтрат, таким образом от него отмывают твердый бензанилид. Далее продукт реакции промывают водой, дважды по 50 мл 1 н. раствором гидроксида натрия (для удаления не вступившей в реакцию бензойной кислоты) и снова несколько раз водой.

Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат на бумаге сначала на воздухе, затем в сушильном шкафу при 100°C. Полученный бензанилид очищают перекристаллизацией из этилового спирта с небольшим количеством активированного угля.

Выход перекристаллизованного бензанилида 5,5 г (51% от теоретического) из расчета на бензойную кислоту.

Бензанилид (анилид бензойной кислоты) — бесцветные кристаллы с т. пл. 163°C; растворим в спирте, особенно легко — в горячем диэтиловом эфире, бензоле, нерастворим в воде.

УФ-Спектр — рис. 46.

Хроматография: см. работу 4.1.1.  $R_f = 0,77$ .

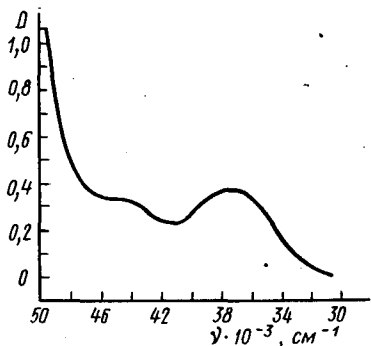
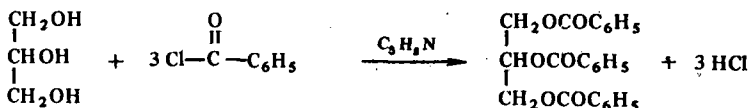


Рис. 46. УФ-Спектр бензанилида в этаноле

#### 4.6.10. Глицеринтрибензоат



Реактивы: глицерин (безводный) — 1,8 г (1,5 мл); пиридин (абсолютный) — 7,84 г (8 мл); бензоил хлористый — 8,4 г (6,8 мл); этиловый спирт, 70%-ный — 15 мл; соляная кислота, 5%-ная — 30 мл.

Посуда и оборудование: колба коническая вместимостью 50 мл; баня водяная — 2 шт.; воронка Шотта.

(Работу проводить в вытяжном шкафу!)

В коническую колбу помещают 8 мл абсолютного пиридина и 1,5 мл безводного глицерина. Смесь охлаждают в бане с холодной водой. Медленно, небольшими частями, приливают 6,8 мл

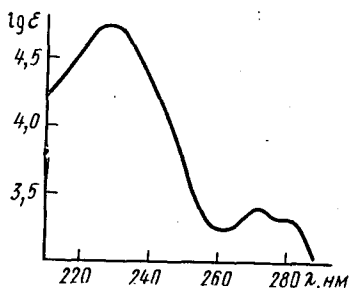


Рис. 47. УФ-Спектр глицеринтрибензоата в изопропанолe

хлористого бензоила. Реакционную массу оставляют стоять на 1 ч, а затем подогревают до 50 ... 60°C на горячей водяной бане. После этого ее снова охлаждают в бане с холодной водой и разбавляют 30 мл 5%-ной соляной кислотой. С густого маслообразного трибензоата глицерина декантируют воду, промывают трижды холодной водой по 25 мл, каждый раз декантируя ее. Полученный маслообразный продукт растворяют при нагревании в 15 мл 70%-ного этанола. После сильного охлаждения кристаллы трибензоата глицерина

отсасывают на воронке с пористой пластинкой.

Выход высушенного на воздухе продукта 4,5 г (57% от теоретического).

Глицеринтрибензоат (трибензоин) — кристаллическое вещество с т. пл. 76,5°C; легко растворим в эфире, растворим в горячем спирте, не растворяется в воде.

УФ-Спектр — рис. 47.

Хроматография: бумага типа «быстрая», система метанол — вода (1 : 1). Проявление парами иода.  $R_f = 0,52$ .

#### 4.6.11. Глицеринтриацетат



Реактивы: глицерин (безводный) — 7,2 г (5,7 мл); уксусный ангидрид — 23,8 г (22 мл); хлорид цинка — 1 г; карбонат калия; бензол — 30 мл; хлорид кальция безводный.

Посуда и оборудование: колба круглодонная вместимостью 50 мл; стакан вместимостью 500 мл; холодильник обратный; хлоркальциевая трубка; делительная воронка вместимостью 250 мл; колба Вюрца; прибор для перегонки в вакууме.

В колбе с обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой, нагревают до кипения смесь 22 мл уксусного ангидрида

и 1 г безводного хлорида цинка. Сняв хлоркальциевую трубку, через холодильник прибавляют по каплям 5,7 мл глицерина. Реакционную массу выдерживают при температуре кипения 1 ч, после чего выливают в стакан с 50 мл воды. Во избежание выброса в результате вспенивания в стакан очень осторожно добавляют избыток карбоната калия до прекращения выделения углекислого газа и исчезновения запаха уксусного ангидрида.

Выделившийся триацетат экстрагируют 30 мл бензола в делительной воронке. Бензольную вытяжку сушат прокаленным хлоридом кальция и после отгонки бензола триацетат перегоняют в вакууме водоструйного насоса.

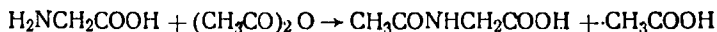
Выход 9,6 г (56% от теоретического).

Глицеринтриацетат (триацетин) — бесцветная жидкость с т. кип. 259°C (172°C при 5,3 кПа),  $\rho_4^{30} = 1,161$ ,  $n_D^{20} = 1,4306$ .

УФ-Спектр — рис. 48.

Хроматография: бумага типа «быстрая», система бензол — гексан (1:1). Проявление: опрыскивают 0,5 н. раствором солянокислого гидроксилamina в спирте, добавляя щелочь до pH 10 и нагревают до 110°C. После охлаждения опрыскивают 2%-ным раствором хлорида железа (III) в 1 н. соляной кислоте.  $R_f = 0,74$ .

#### 4.6.12. Ацетилглицин



Реактивы: глицин — 3,7 г; уксусный ангидрид — 10 г (9,5 мл).

Посуда и оборудование: стакан вместимостью 100 мл; мешалка.

В стакан, снабженный механической мешалкой, помещают 3,7 г глицина и 15 мл воды. После почти полного растворения глицина прибавляют 9,5 мл уксусного ангидрида, энергично размешивают в течение 30 мин и оставляют на ночь в холодильнике. Выпавший осадок отсасывают, промывают 5 мл холодной воды и сушат в сушильном шкафу при 100...110°C.

Выход 3,5 г (60% от теоретического).

Ацетилглицин (ацетуровая кислота, ацетамидоуксусная кислота) — бесцветные иголки (перекристаллизованный из воды) с т.пл. 206°C, слабо растворяется в воде (2,17 г в 100 мл воды при 15°C), уксусной кислоте, хлороформе, растворяется в этиловом спирте, нерастворим в диэтиловом эфире.

УФ-Спектр — рис. 49.

Хроматография: бумага типа «быстрая», система *n*-бутиловый

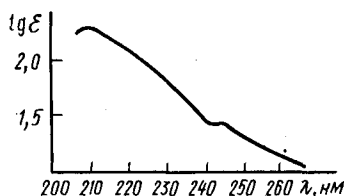


Рис. 48. УФ-Спектр глицеринтриацетата в изопропанолe

спирт — уксусная кислота — вода (4 : 1 : 5). Проявление нингидрином.  $R_f = 0,67$ .

### Вопросы и упражнения

1. Расположите в ряд по силе ацилирующего действия следующие соединения: уксусная кислота, этилацетат, хлористый ацетил, ацетамид, уксусный ангидрид.

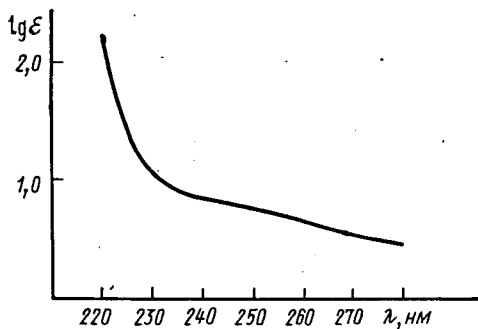


Рис. 49. УФ-Спектр ацетилглицина

имущественно получается в этих условиях?

5. Какие из приведенных ниже спиртов: метиловый, трет-бутиловый, этиловый, изопропиловый, *n*-пропиловый будут легче, а какие труднее ацилироваться уксусным ангидридом?

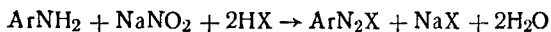
2. Относительные скорости реакции алкилбензолов с бензоилхлоридом в присутствии хлорида алюминия при 25°C равны: бензол — 1, толуол — 110, *p*-ксилол — 140, *o*-ксилол — 1120, *m*-ксилол — 3940. Объясните приведенные данные.

3. Какие соединения можно получить при действии хлористого ацетила на бензол, фенол, анилин? Напишите уравнения реакций с указанием условий их проведения.

4. *p*-Анизидин (*p*-аминоанизол) ацилируется в бензоле эквимолярной смесью хлорангидридов *p*-метоксибензойной и *p*-нитробензойной кислот. Какое производное пре-

## 4.7. ДИАЗОТИРОВАНИЕ И РЕАКЦИИ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

Реакции, сопровождающиеся введением в органическую молекулу азогруппы  $\text{—N=N—}$ , один из атомов азота которой присоединяется к органическому радикалу, а второй — к аниону кислоты, относят к диазотированию:



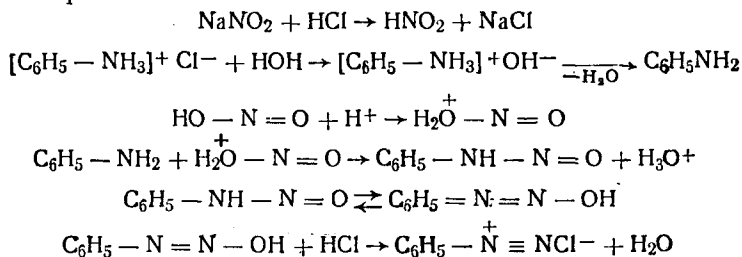
Открытие реакций диазотирования принадлежит Гриссу, который, будучи еще студентом, в 1858 г. осуществил диазотирование ароматических аминов азотистой кислотой.

Особое значение в органической химии приобрели ароматические диазосоединения, хотя в последнее время в синтезе и анализе органических соединений используются также диазосоединения алифатического ряда. Реакции диазотирования применяют для введения в ароматическое кольцо различных заместителей, а также для получения азокрасителей. Так как азотистая кислота в свободном состоянии чрезвычайно неустойчива, то для реакции используют нитрит натрия и минеральную кислоту. Взаимодействие последних приводит к образованию азотистой кислоты, которая сразу расходуется в реакции диазотирования.



## МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Образующаяся в избытке кислоты соль амина, подвергаясь в водном растворе частичному гидролизу, превращается в свободный амин, который взаимодействует с азотистой кислотой в момент ее образования:

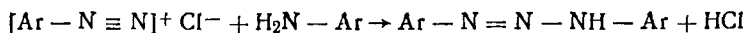


Приведенный механизм подтверждается следующими экспериментальными данными. Амины со слабыми основными свойствами диазотируются с большей скоростью (большая концентрация амина за счет гидролиза). Ароматические амины, имеющие в ядре (особенно в *o*- и *p*-положении) заместители второго рода, диазотируются быстрее, чем незамещенные, и дают более прочные соли диазония. Действие заместителей первого рода противоположно.

Следует отметить, что диазотирование очень слабоосновных аминов, например таких, как 2,4,6-тринитроанилин, приходится проводить в концентрированной серной кислоте.

## УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ

**Кислотность среды.** Из стехиометрии реакции видно, что на 1 моль амина необходимо 2 моль кислоты. Однако для проведения реакции обычно берут от 2,5 до 4 моль. Избыток кислоты необходим для предотвращения образования побочных продуктов в результате взаимодействия хлористого арилдиазония со свободным амином:



Кислотность среды постоянно контролируют с помощью индикаторной бумаги (конго красный).

**Концентрация кислоты.** Реакцию диазотирования проводят в разбавленных растворах кислот, так как это позволяет обеспечить гомогенность среды. В концентрированных растворах соли арилдиазония, особенно сульфаты, выпадают в осадок. Учитывая это, наиболее часто для реакции используют солянокислые соли.

Концентрация кислоты должна соответствовать основности диазотируемого амина. Для аминов типа анилина применяют 2,5... 3 моль минеральной кислоты на 1 моль амина и нитрита натрия,

менее основные амины требуют более высокой концентрации кислоты.

**Количество азотистой кислоты.** Для диазотирования количество нитрита натрия берут с таким расчетом, чтобы молярное отношение образующейся азотистой кислоты к амину было близким к единице. Избыток азотистой кислоты приводит к образованию побочных нитрозосоединений.

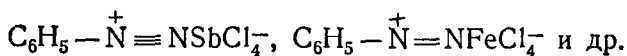
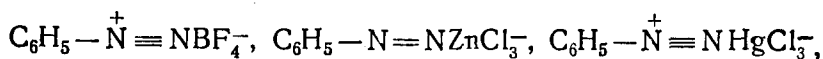
**Температура реакции.** Вследствие малой стабильности азотистой кислоты реакцию диазотирования проводят при охлаждении (0... 5°C). В отдельных случаях диазотирования взаимодействие амина и азотистой кислоты проводится при температуре 30... 40°C.

**Порядок прибавления реагентов.** Обычно реакцию диазотирования проводят следующим образом. Амин растворяют в разбавленной минеральной кислоте и к полученному раствору соли амина при охлаждении (около 0°C) и перемешивании прибавляют охлажденный 20... 25%-ный раствор соли азотистой кислоты в воде. Конец диазотирования определяют по иодкрахмальной бумаге: после нанесения капли раствора на бумаге должно появиться темно-синее окрашивание. Реакционный раствор должен иметь слегка желтую окраску и быть прозрачным. Вспенивание раствора указывает на то, что идет разложение азотистой кислоты. Появление окраски раствора или образование окрашенного осадка свидетельствует о протекании побочной реакции образования азокрасителей.

Чтобы исключить следующую за диазотированием реакцию азосочетания, процесс иногда осуществляют в другом порядке: амин растворяют в воде с нитритом и этот раствор постепенно приливают к охлажденной льдом соляной кислоте. Таким образом, амин находится все время до своего полного превращения в соль диазония в присутствии очень большого избытка минеральной кислоты, что затрудняет азосочетание.

**Время реакции и перемешивание.** Диазотирование проводят медленно в течение 1... 3 ч. Перемешивание и медленное прибавление реагентов необходимо, чтобы регулировать скорость экзотермической реакции, так как выделяющаяся теплота может привести к разложению азотистой кислоты.

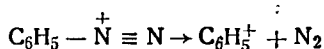
**Выделение продуктов.** Соли арилдиазония с простыми анионами недостаточно стабильны и их обычно, не выделяя, подвергают дальнейшим превращениям. Однако из водного раствора диазосоединения можно высадить в виде комплексной соли добавлением соответствующих комплексообразователей (солей или кислот):



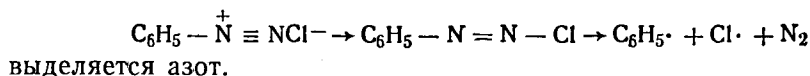
Для получения хлористого арилдиазония в твердом виде солянокислую соль амина растворяют в спирте и диазотируют сложным эфиром азотистой кислоты, а целевой продукт осаждают диэтиловым эфиром.

### РЕАКЦИЯ ДИАЗСОЕДИНЕНИЙ С ВЫДЕЛЕНИЕМ АЗОТА

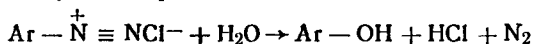
Дiazосоединения широко используются, особенно в лабораторной практике, для синтеза производных ароматических соединений. При этом диазогруппа замещается различными атомами или группами. Во всех случаях независимо от механизма распада — гетеролитического



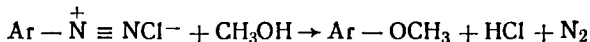
или гомолитического



Среди наиболее распространенных синтезов такого типа следует отметить получение фенолов



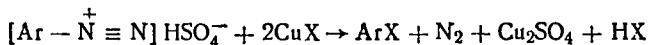
простых эфиров



углеводородов

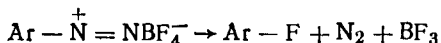


Кроме приведенных примеров осуществляются также синтезы по реакции Зандмейера



где X = Cl, Br, CN, SCN и др.

Интересным превращением diaзосоединений является синтез фторпроизводных при нагревании сухого борфторида diaзония:



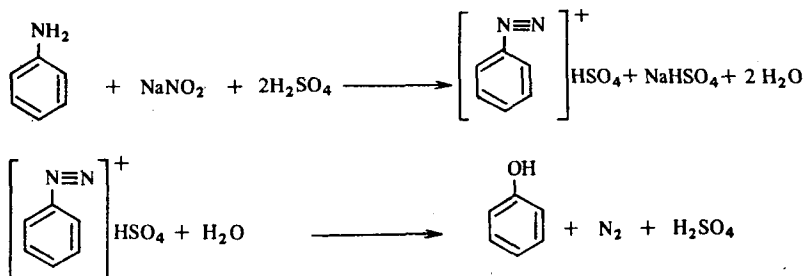
Некоторые из указанных реакций нашли промышленное применение.

### ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Идентификацию солей diaзония проводят по положению колебательной полосы поглощения группы  $\text{C} - \overset{+}{\text{N}} \equiv \text{N}$  — в их ИК-спектрах (см. приложение II, п. 16).

Идентификацию продуктов превращения diaзосоединений проводят по ИК-спектрам соответствующих классов органических веществ, приведенным в приложении II (фенолы — п. 6, простые эфиры — п. 7, ароматические углеводороды — п. 5 и т. д.), и спектрам ЯМР, приведенным в приложении III (п. п. 2, 4, 18, 40).

#### 4.7.1. Фенол



**Реактивы:** анилин (свежеперегнаный) — 14,5 г (14,2 мл); нитрит натрия — 10,5 г; серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) — 27,6 г (15 мл); диэтиловый эфир; хлорид кальция (безводный); хлорид натрия; лед — 100 г.

**Посуда и оборудование:** стакан вместимостью 500 мл; капельная воронка; мешалка; делительная воронка; установка для перегонки с водяным паром; баня водяная; колба Вюрца вместимостью 50 мл.

В стакан, снабженный механической мешалкой, капельной воронкой и термометром, наливают 75 мл воды и при перемешивании 15 мл концентрированной серной кислоты. Затем, не охлаждая раствор, к нему добавляют 14,2 мл свежеперегнанного анилина. К полученному раствору добавляют 100 г льда, стакан снаружи также охлаждают водой со льдом до температуры  $0 \dots +5^\circ\text{C}$ . При этом гидросульфат анилина частично выпадает в осадок.

К охлажденному раствору из капельной воронки при перемешивании постепенно приливают раствор 10,5 г нитрита натрия в 45 мл воды. После прибавления основной части нитрита натрия делают пробу с иодкрахмальной бумагой на присутствие свободной азотистой кислоты. К концу реакции процесс идет медленно, поэтому прежде чем производить пробу, нужно выждать несколько минут. Реакцию диазотирования можно считать законченной, если по истечении 5 мин после прибавления нитрита натрия в реакционной смеси обнаруживается свободная азотистая кислота (сине окрашивание иодкрахмальной бумаги).

Находящийся в водном растворе гидросульфат фенилдиазония постепенно разлагается водой с выделением азота и образованием фенола. Для ускорения разложения содержимое стакана переносят в круглодонную колбу вместимостью 500 мл и нагревают на слабо кипящей водяной бане до прекращения выделения азота. Фенол отгоняют с водяным паром из этой же колбы. Отгонку

ведут до тех пор, пока проба погона не перестанет давать осадка с бромной водой, т. е. до отрицательной реакции на фенол.

Отогнав полностью фенол, дистиллят насыщают хлоридом натрия и несколько раз извлекают из него фенол диэтиловым эфиром. Эфирный экстракт сушат хлоридом кальция, эфир отгоняют на водяной бане, а фенол перегоняют на горелке с асбестовой сеткой из маленькой колбы Вюрца с воздушным холодильником. Собирают фракцию с т. кип. 179... 183°C.

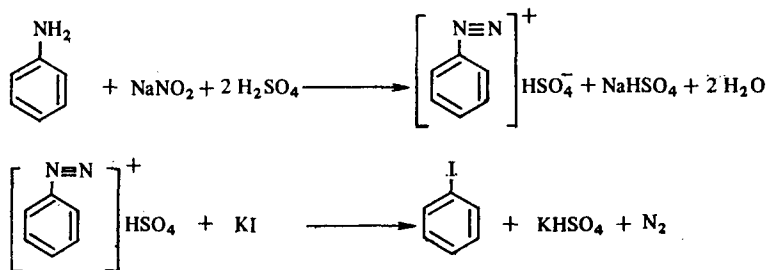
Выход 9 г (65% от теоретического).

Фенол — бесцветное кристаллическое вещество, розовеющее на воздухе. Легко растворим в спирте, эфире, хлороформе. Т. пл. 40,9°C, т. кип. 181,2°C,  $\rho_4^{25} = 1,0710$ ,  $n_D^{45} = 1,5403$ .

Спектр ЯМР (в  $\text{CDCl}_3$ ): мультиплет 7,64 м. д.

Хроматография: пластинки «Силуфол», система метанол — бензол — ледяная уксусная кислота (8:45:4), растворитель — ацетон;  $R_f = 0,91$ .

#### 4.7.2. Иодбензол



**Реактивы:** анилин — 10 г (9,9 мл); серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) — 20,2 г; нитрит натрия — 7,7 г; иодид калия — 29 г; гидроксид натрия, 10%-ный раствор — 32 мл; хлорид кальция (безводный); мочевины сухой.

**Посуда и оборудование:** стакан фарфоровый; капельная воронка; термометр; мешалка; холодильник шариковый; установка для перегонки с водяным паром; делительная воронка; колба Вюрца; круглодонная колба вместимостью 1 л.

В фарфоровый стакан, снабженный капельной воронкой и термометром, помещают 9,9 мл анилина, 11 мл концентрированной серной кислоты, растворенных в 65 мл воды. Смесь охлаждают до 0°C и из капельной воронки постепенно вносят 7,7 г нитрита натрия, растворенного в 45 мл воды. Температура во время диазотирования не должна превышать +5°C. После введения всего нитрита натрия смесь перемешивают при охлаждении еще 1 ч, после чего избыток азотистой кислоты удаляют добавлением сухой мочевины (до прекращения выделения газов). Затем к раствору диазосоединений осторожно приливают раствор 29 г иодида калия в 35 мл воды и смесь оставляют при той же температуре в течение 1 ч. Затем содержимое стакана переносят в круглодон-

ную колбу с обратным шариковым холодильником и нагревают на водяной бане до прекращения выделения азота. Смесь подщелачивают 32 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия, отгоняют иодбензол из этой же колбы с водяным паром, отделяют в делительной воронке от воды, сушат прокаленным хлоридом кальция и перегоняют из колбы Вюрца. Собирают фракцию с т. кип. 189... 190°C.

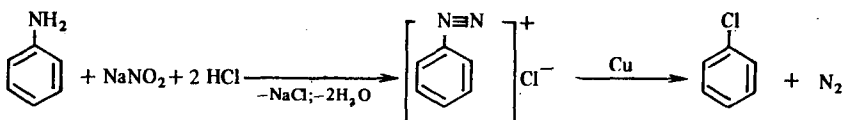
Выход 21,5 г (98% от теоретического).

Иодбензол — бесцветная жидкость, не растворяется в воде, но хорошо растворяется в спирте, эфире, хлороформе. Т. пл. —31°C, т. кип. 188,5°C,  $\rho_4^{15} = 1,8383$ ,  $n_D^{18} = 1,6213$ .

УФ-Спектр (в гептане): [ $\lambda_{\text{макс}}$  (lg  $\epsilon$ ): 257 нм (2,8), спектр ЯМР (в  $\text{CDCl}_3$ ): мультиплет 7,57; 7,41; 7,34 м. д.

Хроматография: см. работу 4.4.1.  $R_f = 0,78$ .

### 4.7.3. Хлорбензол



**Реактивы:** анилин — 15 г (14,7 мл); соляная кислота ( $\rho = 1,19$  г/см<sup>3</sup>) — 52,5 мл; нитрит натрия — 11,2 г; медь (порошок) — 10 г; диэтиловый эфир — 40 мл; хлорид кальция (безводный).

**Посуда и оборудование:** фарфоровый стакан вместимостью 400 мл; мешалка; капельная воронка; установка для перегонки с водяным паром; баня водяная; колба круглодонная вместимостью 1 л; колба Вюрца.

В фарфоровый стакан помещают 14,7-мл анилина, прибавляют 25 мл воды и при перемешивании 52,5 мл концентрированной соляной кислоты. Образовавшуюся соль анилина охлаждают до 5°C и прибавляют к ней по каплям раствор 11,2 г нитрита натрия в 25 мл воды. Конец диазотирования определяют по иодкрахмальной бумаге (см. работу 4.7.1). По окончании диазотирования смесь продолжают выдерживать в ледяной бане, прибавляя небольшими порциями 2 г порошкообразной меди. Начинается сильное выделение азота. После значительного замедления реакции, когда выделение азота станет слабым, ледяную баню убирают и при перемешивании вносят еще 8 г меди. После этого содержимое стакана переносят в круглодонную литровую колбу и из нее с водяным паром отгоняют хлорбензол. Затем дистиллят охлаждают и полученный хлорбензол извлекают дважды диэтиловым эфиром (по 20 мл). Эфирные вытяжки объединяют и сушат хлоридом кальция. Эфир отгоняют на водяной бане, а хлорбензол перегоняют из колбы Вюрца, собирая фракцию с т. кип. 127... 131°C.

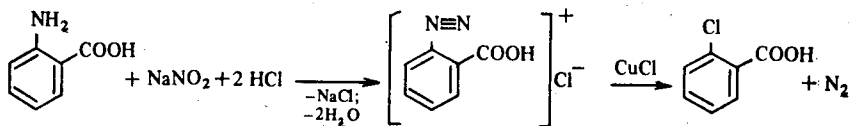
Выход 11 г (60,7% от теоретического).

Хлорбензол — бесцветная жидкость, хорошо растворяется в спирте, эфире, хлороформе, бензоле, ограниченно — в воде. Т. кип.  $132^{\circ}\text{C}$ ,  $\rho_4^{20} = 1,1066$ ,  $n_D^{20} = 1,5248$ .

Спектр ЯМР (в  $\text{CCl}_4$ ): мультиплет 7,27 м. д.

Получение медного порошка. 50 г медного купороса растворяют в 175 мл горячей воды, охлаждают до комнатной температуры и при перемешивании вносят в раствор небольшими порциями 17,5 г цинковой пыли до полного обесцвечивания раствора. Выпавший медный порошок промывают водой и затем 5%-ным раствором соляной кислоты до прекращения выделения водорода. Затем раствор отделяют от меди фильтрованием, порошок промывают на фильтре водой и сохраняют в виде пасты.

#### 4.7.4. *o*-Хлорбензойная кислота



**Реактивы:** анраниловая кислота (*o*-аминобензойная) — 7 г; нитрит натрия — 4 г; соляная кислота ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ) — 25 мл; соляная кислота, 10%-ный раствор; хлорид меди (I), раствор в  $\text{HCl}$  (конц.) — 25 мл; карбонат натрия, 10%-ный раствор; лед — 10 г.

**Посуда и оборудование:** стакан фарфоровый вместимостью 250 мл; стакан химический вместимостью 250 мл; колба коническая вместимостью 300 мл; мешалка; капельная воронка; термометр; баня ледяная.

В фарфоровом стакане, снабженном мешалкой, капельной воронкой и термометром, получают соль анраниловой кислоты, суспендируя ее в смеси 20 мл воды, 25 мл концентрированной соляной кислоты и 10 г измельченного льда. Стакан помещают в баню со льдом и солью. При перемешивании и температуре не выше  $5^{\circ}\text{C}$  прикапывают раствор 4 г нитрита натрия в 20 мл воды. Окончание диазотирования определяют по иодкрахмальной бумаге (см. работу 4.7.1).

Для разложения диазосоединения отдельно в стакане охлаждают 25 мл раствора хлорида меди (I) в концентрированной соляной кислоте. Полученный раствор *o*-карбоксифенилдиазоний хлорида медленно, при перемешивании, приливают к охлажденной суспензии хлорида меди (I). При этом происходит бурное выделение азота. Выпавший осадок *o*-хлорбензойной кислоты отфильтровывают, промывают холодной водой и переосаждают, растворяя в 10%-ном растворе карбоната натрия с последующим высаждением 10%-ным раствором соляной кислоты до красной реакции по индикаторной бумаге.

Выход 5 г (62,5% от теоретического).

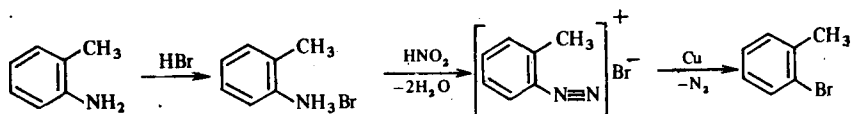
*o*-Хлорбензойная кислота — бесцветное кристаллическое веще-

ство. Растворима в горячей воде, хорошо растворяется в спирте, эфире, щелочах. Т. п. 141...142°C, возгоняется;  $\rho_4^{20} = 1,5440$ .

УФ-Спектр (в воде) [ $\lambda_{\text{макс}}$  (lg  $\epsilon$ ): 229 нм (3,78), 280 нм (2,94).

**Приготовление хлорида меди (I).** В колбе вместимостью 300 мл готовят раствор 31 г кристаллического медного купороса и 8 г хлорида натрия в 100 мл горячей воды. При тщательном перемешивании постепенно прибавляют раствор 6,3 г гидросульфита натрия и 4,3 г гидроксида натрия в 50 мл воды. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, после чего растворяют в 50 мл концентрированной соляной кислоты. Полученный раствор хлорида меди (I) хранят в хорошо закрытой склянке.

#### 4.7.5. *o*-Бромтолуол



**Реактивы:** *o*-толуидин — 23,7 г; бромоводородная кислота, 40%-ная — 133,3 мл; нитрит натрия — 15,3 г; медь (порошок) — 0,7 г; гидроксид натрия — 1,3 г; серная кислота ( $\rho = 1,84$  г/см<sup>3</sup>) — 3,3 (1,8 мл); хлорид кальция (безводный).

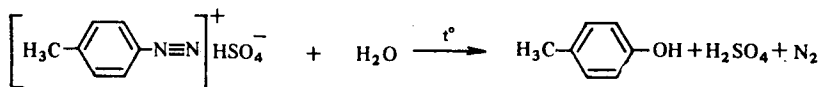
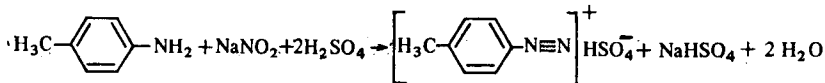
**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 500 мл; холодильник шариковый; термометр; установка для перегонки с водяным паром; делительная воронка; баня водяная; установка для дробной перегонки.

В круглодонной колбе растворяют 23,7 г *o*-толуидина в 133,3 мл 40%-ной бромоводородной кислоты. Полученный раствор гидроксида *o*-толуидина охлаждают до 10°C и прибавляют к нему порциями 15,3 г нитрита натрия. После прибавления каждой порции колбу закрывают корковой пробкой и взбалтывают до исчезновения бурых паров. Реакцию диазотирования проводят при температуре не выше 10°C. После ее окончания прибавляют 0,7 г свежеприготовленного порошка меди (см. работу 4.7.3), соединяют колбу с шариковым холодильником и осторожно нагревают на водяной бане до начала выделения азота. Реакцию разложения соли диазония ведут медленно, при необходимости охлаждая содержимое ледяной водой. Процесс заканчивают, нагревая смесь на водяной бане в течение 30 мин. Образовавшийся *o*-бромтолуол из этой же колбы перегоняют с водяным паром. Дистиллят подщелачивают 1,3 г гидроксида натрия для удаления образующегося в побочной реакции *o*-крезола, после чего *o*-бромтолуол отделяют в делительной воронке от воды. Полученный продукт взбалтывают с 3,3 г (1,8 мл) концентрированной серной кислоты, промывают водой, сушат безводным хлоридом кальция и перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 178...181°C.



Выход 17 г (45% от теоретического).  
*o*-Бромтолуол — бесцветная жидкость с т. кип. 181,7°C,  $\rho_4^{20} = 1,4222$ ,  $n_D^{20} = 1,5608$ . В воде не растворяется, легко растворим в бензоле, спирте, эфире.

#### 4.7.6. *n*-Крезол



**Реактивы:** *n*-толуидин — 15 г; серная кислота ( $\rho = 1,84$  г/см<sup>3</sup>) — 25,7 г (14 мл); нитрит натрия — 10,4 г; диэтиловый эфир; лед, хлорид кальция (безводный); лед — 100 г.

**Посуда и оборудование:** стакан вместимостью 500 мл; мешалка; термометр; капельная воронка; установка для перегонки с водяным паром; баня водяная; установка для дробной перегонки.

В стакане, снабженном термометром, мешалкой и капельной воронкой, смешивают 14 мл концентрированной серной кислоты со 100 мл воды (приливают кислоту в воду!) и добавляют 15 г *n*-толуидина. Образовавшийся раствор сернокислой соли *n*-толуидина охлаждают снаружи ледяной водой, кроме того, прибавляют в стакан 100 г измельченного льда. К охлажденному раствору из капельной воронки при перемешивании и температуре не выше 5°C постепенно приливают раствор 10,4 г нитрита натрия в 40 мл воды. Далее поступают так, как при получении фенола из анилина (см. работу 4.7.1). Полученный *n*-крезол перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 195 ... 200°C.

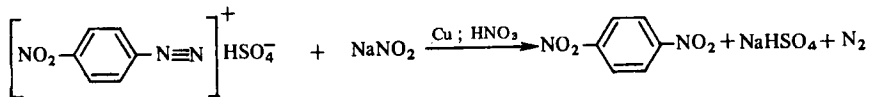
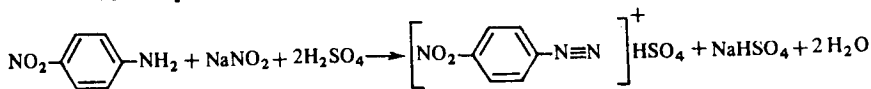
Выход 6,9 г (45% от теоретического).

*n*-Крезол — бесцветное кристаллическое вещество, растворим в органических растворителях, в воде. Т. кип. 202,5°C, т. пл. 36°C.

Спектр ЯМР (в CDCl<sub>3</sub>) дублет дублетов 6,84 и 7,03 м. д.

Хроматография: см. работу 4.7.1.  $R_f = 0,68$ .

#### 4.7.7. *n*-Динитробензол



**Реактивы:** *n*-нитроанилин — 3,5 г; нитрит натрия — 11,5 г; медь (порошок) — 7 г; серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) — 6 мл; азотная кислота ( $\rho = 1,39 \text{ г/см}^3$ ).

**Посуда и оборудование:** стакан вместимостью 300 мл; мешалка механическая; баня водяная; термометр; установка для перегонки с водяным паром.

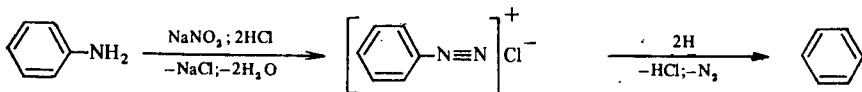
**(Работу проводить в вытяжном шкафу!)**

В стакане растворяют 11,5 г нитрита натрия в 30 мл воды, добавляют 7 г порошкообразной меди (см. работу 4.7.3) и нагревают смесь при перемещивании до  $60^\circ\text{C}$  на водяной бане. Затем небольшими порциями при энергичном перемешивании приливают раствор 3,5 г *n*-нитроанилина в разбавленной серной кислоте (6 мл концентрированной кислоты и 30 мл воды). *n*-Нитроанилин должен полностью раствориться в кислоте. При добавлении каждой порции раствора *n*-нитроанилина реакционная смесь вспенивается. Прибавление ведут в течение 2,5...3 ч, поддерживая температуру  $60...70^\circ\text{C}$ . Затем, продолжая перемешивать, реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, подкисляют азотной кислотой до начала выделения газов и перегоняют с водяным паром, собирая 1,5...2 л дистиллята. После охлаждения из дистиллята выпадают кристаллы *n*-динитробензола, которые отсасывают на воронке Бюхнера.

Выход продукта 2...2,5 г (47...59% от теоретического).

*n*-Динитробензол — кристаллическое вещество; труднорастворим в горячей воде, растворим в бензоле, при нагревании — в спирте и эфире. Т. пл.  $173...174^\circ\text{C}$ .

#### 4.7.8. Бензол



**Реактивы:** анилин — 18,6 г (18,2 мл); соляная кислота ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ) — 60 мл; нитрит натрия — 14,4 г; хлорид олова (II), гидрат — 54 г; гидроксид натрия — 70 г; хлорид кальция (безводный); лед.

**Посуда и оборудование:** стакан фарфоровый вместимостью 500 мл; капельная воронка; колба круглодонная вместимостью 750 мл; мешалка; установка для перегонки с водяным паром; термометр; делительная воронка; баня водяная; установка для дробной перегонки.

В фарфоровом стакане, снабженном мешалкой, капельной воронкой и термометром, растворяют 18,6 г анилина в смеси 60 мл концентрированной соляной кислоты и 100 мл воды. Раствор охлаждают в ледяной бане до  $0^\circ\text{C}$  (при необходимости маленькие кусочки льда вносят и в стакан). К охлажденному раствору гидрохлорида анилина медленно прибавляют из капельной воронки 14,4 г нитрита натрия в 60 мл воды. После прибавления всего нитрита натрия раствор должен давать реакцию на иодокрахмальную бумагу и иметь кислую реакцию по индикаторной бумаге (подроб-

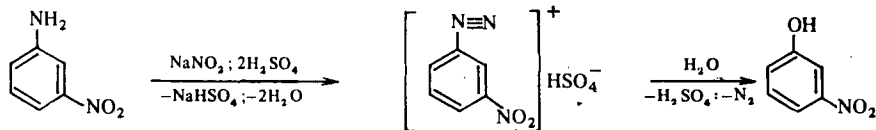
ности проведения реакции diazотирования см. работу 4.7.1). К диазораствору осторожно, при охлаждении, приливают раствор, полученный смешением 54 г  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 60 мл воды и 70 г гидроксида натрия в 140 мл воды. Скорость прибавления этого раствора регулируют в зависимости от интенсивности выделения азота. Затем содержимое стакана переносят в круглодонную колбу и образовавшийся бензол отгоняют с водяным паром. Воду отделяют в делительной воронке, бензол сушат прокаленным хлоридом кальция и перегоняют из колбы Вюрца.

Выход 4,2 г (27% от теоретического).

Бензол — бесцветная жидкость с т. кип.  $80^\circ\text{C}$ ,  $\rho_4^{20} = 0,8790$ ,  $n_D^{20} = 1,50165$ .

УФ-Спектр [ $\lambda_{\text{макс}}$  (lg  $\epsilon$ ): 184 нм (4,78) (в *n*-гептане). Спектр ЯМР (в  $\text{CCl}_4$ ): синглет 7,24 м. д.

#### 4.7.9. *m*-Нитрофенол



**Реактивы:** *m*-нитроанилин — 5 г; нитрит натрия — 25 г; серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) — 60,7 г (33 мл); соляная кислота (1 : 1); лед — 20 г.

**Посуда и оборудование:** стакан фарфоровый вместимостью 300 мл; мешалка; термометр; воронка капельная; колба круглодонная вместимостью 300 мл; баня водяная.

В фарфоровый стакан, снабженный мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают 5 г *m*-нитроанилина и при энергичном перемешивании прибавляют раствор 8 мл концентрированной серной кислоты в 20 мл воды. В полученную массу вносят 20 г измельченного льда. После доведения температуры до  $0...5^\circ\text{C}$  из капельной воронки прибавляют охлажденный раствор 2,5 г нитрита натрия в 10 мл воды. Окончание реакции устанавливают по иодкрахмальной бумаге (см. работу 4.7.1).

Разложение соли *m*-нитрофенилдиазония производят в круглодонной колбе. Для этого в нее помещают 20 мл воды, добавляют 25 мл концентрированной серной кислоты, полученный раствор доводят до кипения и прибавляют к нему раствор гидросульфата *m*-нитрофенилдиазония. Содержимое колбы кипятят несколько минут, затем охлаждают в бане с ледяной водой. Выпавший *m*-нитрофенол отфильтровывают и перекристаллизовывают из горячей разбавленной (1 : 1) соляной кислоты.

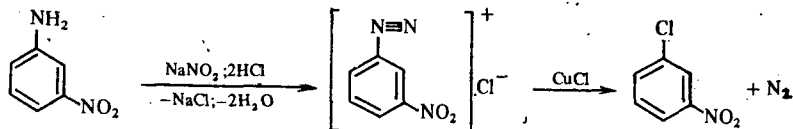
Выход 3 г (59,6% от теоретического).

*m*-Нитрофенол — желтое кристаллическое вещество. Ограниченно растворяется в воде, хорошо растворяется в спирте, эфире, бензоле. Т. пл.  $97^\circ\text{C}$ ,  $\rho_4^{20} = 1,4790$ .

УФ-Спектр: а) в 0,1 моль/л водном растворе NaOH [ $\lambda_{\text{макс}}$  (lg  $\epsilon$ ): 240 нм (3,9), 293 нм (3,6), 385 нм (3,2); б) в 0,1 моль/л водном растворе HClO<sub>4</sub>: 280 нм (3,75), 340 нм (3,2).

Хроматография: см. работу 4.1.1.  $R_f=0,71$ .

#### 4.7.10. *m*-Хлорнитробензол



**Реактивы:** *m*-нитроанилин — 14 г; соляная кислота ( $\rho=1,19$  г/см<sup>3</sup>) — 47,6 г (40 мл); нитрит натрия — 7 г; медный купорос — 30 г; хлорид натрия (безводный) — 10 г; гидросульфит натрия — 5 г; гидроксид натрия — 2,5 г; бензол — 50 мл.

**Посуда и оборудование:** стакан вместимостью 150 мл; колба круглодонная вместимостью 500 мл; колба коническая вместимостью 300 мл; холодильник водяной; термометр; делительная воронка, капельная воронка; баня водяная; установка для перегонки.

В стакане, снабженном механической мешалкой, капельной воронкой и термометром растворяют при нагревании 14 г *m*-нитроанилина в 40 мл соляной кислоты, смешанной с 25 мл воды. Полученный раствор охлаждают в бане со льдом и диазотируют, медленно приливая из капельной воронки при температуре не выше 1°C раствор 7 г нитрита натрия в 18 мл воды. Параллельно с диазотированием в круглодонной колбе готовят раствор хлорида меди (I) в концентрированной соляной кислоте (см. работу 4.7.4).

После завершения диазотирования (контроль по иодкрахмальной бумаге) отфильтровывают выделившиеся хлопья и фильтрат приливают при 25...30°C в круглодонную колбу с раствором CuCl. Полученный осадок разлагают путем нагревания на водяной бане с обратным холодильником до окончания выделения азота. После охлаждения жидкость сливают с осадка декантацией, остаток растворяют в 50 мл бензола и промывают водным раствором щелочи, а затем водой в делительной воронке. Бензольный раствор сушат хлоридом кальция, отгоняют бензол, а *m*-хлорнитробензол перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 124...125°C (при 1 кПа или 8 мм рт. ст.).

Выход 10 г (62,6% от теоретического).

*m*-Хлорнитробензол — слабо-желтые кристаллы, нерастворим в воде, легко растворяется в спирте, эфире, бензоле, т. пл. 44,4°C, т. кип. 235...236°C.

УФ-Спектр [ $\lambda_{\text{макс}}$  (lg  $\epsilon$ ): 264 нм (3,85)].

#### Вопросы и упражнения

1. Напишите уравнения реакций диазотирования *p*-толуидина, *m*-нитроани-

лина, *p*-хлоранилина, сульфаниловой кислоты нитритом натрия в растворе соляной кислоты и амилнитритом в кислой среде.

2. Почему диазотирование аминов, обладающих очень слабыми основными свойствами, ведут в концентрированной серной кислоте?

3. Если при диазотировании анилина взять недостаточное количество нитрита натрия или минеральной кислоты, то наблюдается образование желтого осадка. Напишите уравнение реакции и назовите образовавшееся вещество.

4. Получите хлористый *p*-нитрофенилдиазоний и напишите для него реакции со следующими соединениями: метиловым спиртом, этиловым спиртом, цианидом калия, цианидом меди (I), нитритом натрия и оксидом меди (II), роданидами калия и меди.

5. Получите *p*-нитрофенол из анилина.

6. Расположите соли производных фенилдиазония  $p\text{-RC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{Cl}^-$  (здесь  $\text{R}=\text{NO}_2, \text{CN}, \text{COOC}_2\text{H}_5, \text{CH}_3\text{OCH}_3, \text{Cl}$ ) в порядке убывания их реакционной способности по отношению к кипящему этанолу.

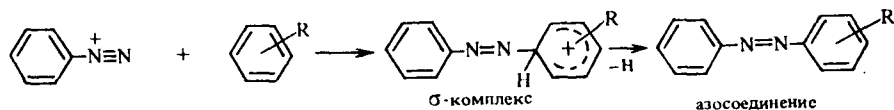
## 4.8. АЗОСОЧЕТАНИЕ

Взаимодействие диазосоединений с ароматическими аминами и фенолами, сопровождающееся образованием веществ, содержащих азогруппу  $\text{—N=N—}$ , связанную с двумя ароматическими радикалами, называют азосочетанием.

Диазосоединения получили название диазосоставляющей реакции азосочетания, а амины или фенолы — азосоставляющей.

### МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Установлено, что реакция азосочетания протекает по механизму электрофильного замещения, в котором атакующим агентом выступает ион диазония ( $\text{Ar—N}^+\equiv\text{N}$ ), а субстратом — ароматические системы, содержащие в *p*- или *o*-положении заместители  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHAlk}$ ,  $\text{NHAr}$ ,  $\text{N(Alk)}_2$ ,  $\text{NHSO}_3\text{H}$ ,  $\text{NHNO}_2$ ,  $\text{OH}$  и в некоторых случаях  $\text{OAlk}$ :



Вследствие небольшой активности ионов диазония реакция протекает направленно с образованием *p*- или *o*-изомеров. Электроноакцепторные заместители в диазониевом ионе повышают его реакционную способность, а электронодонорные группы понижают ее.

Азосоединения содержат наряду с хромофорной азогруппой ауксохромные группы азосоставляющей, вследствие чего они являются красителями.

### УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ

Для осуществления реакции азосочетания готовят два компонента: диазосоединение и азосоставляющий реагент. Раствор диазосоединения получают с соблюдением всех правил (см. раздел

4.7). Чрезвычайно важным фактором является рН среды. В зависимости от природы азосоставляющего компонента создают слабнокислую среду для аминопроизводных и слабощелочную для соединений, содержащих гидрокси-, карбокси- и сульфогруппы. Этот прием необходим, чтобы перевести азокомпонент в раствор и, таким образом, провести сочетание в гомогенных условиях.

Как правило, для получения азосоединений охлажденный раствор соли диазона постепенно, при энергичном перемешивании, прибавляют к охлажденному раствору азокомпонента. Если диазосоединение нестабильно, порядок прибавления реагентов обратный.

Азосочетание часто проводят без охлаждения компонентов, особенно в тех случаях, когда диазосоединение является стабильным и мало реакционноспособным, как, например, диазосоединения нафталина.

Для повышения скорости реакции сочетания на практике прибегают также к увеличению концентрации реагентов.

Реакцию сочетания осуществляют с таким расчетом, чтобы в реакционной смеси всегда был избыток азосоставляющей. За ходом этого процесса следят по пробе «на вытек». Ее проводят следующим образом: на фильтровальную бумагу наносят каплю реакционной массы, к которой добавляют раствор натриевой соли 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты (R-соль). Отсутствие окраски (образования красителя) указывает на то, что условия сочетания выдержаны.

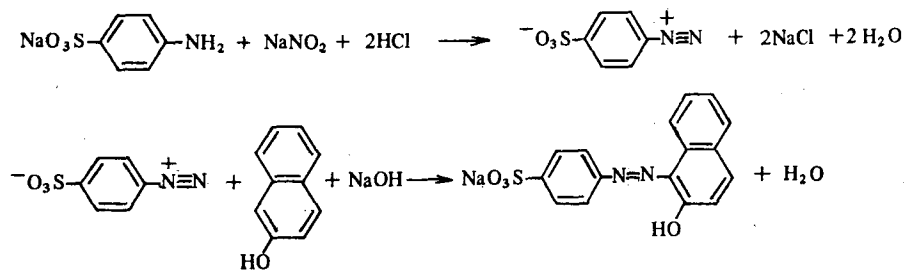
**Выделение азокрасителей.** Если краситель мелкодисперсный, то прибегают к высаливанию: в реакционную смесь добавляют хлорид натрия из расчета 200 г на 1 л раствора. Этот способ используется также и в том случае, когда краситель хорошо растворим. При наличии в азосоединениях солеобразных групп, придающих продукту хорошую растворимость в воде, для выделения красителя в реакционную смесь добавляют кислоту.

**Меры предосторожности** в работе такие же, как и в других синтетах с использованием кислот.

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Идентификацию красителей осуществляют обычно по их индивидуальным спектрам поглощения в видимой области.

### 4.8.1. β-Нафтоловый оранжевый



**Реактивы:** сульфаниловая кислота — 2,5 г; нитрит натрия — 1 г;  $\beta$ -нафтол — 2 г; гидроксид натрия, 2 н. раствор; соляная кислота, 4 н.; хлорид натрия 12 г.

**Посуда и оборудование:** стаканы вместимостью 100 мл — 2 шт.; термометр.

В стакане растворяют 2,5 г сульфаниловой кислоты в 65 мл 2 н. раствора гидроксида натрия и к полученному раствору соли прибавляют раствор 1 г нитрита натрия в 12 мл воды. Затем реакционную смесь охлаждают до  $10^{\circ}\text{C}$  и при перемешивании постепенно вносят в стакан 4 н. раствор соляной кислоты до прекращения образования осадка. Полученную взвесь *n*-диазобензолсульфокислоты при комнатной температуре быстро, при перемешивании, при-

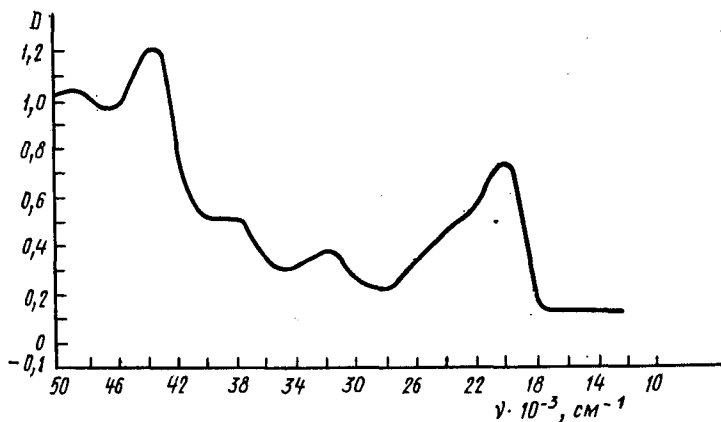


Рис. 50. УФ-Спектр  $\beta$ -нафтолового оранжевого в этаноле

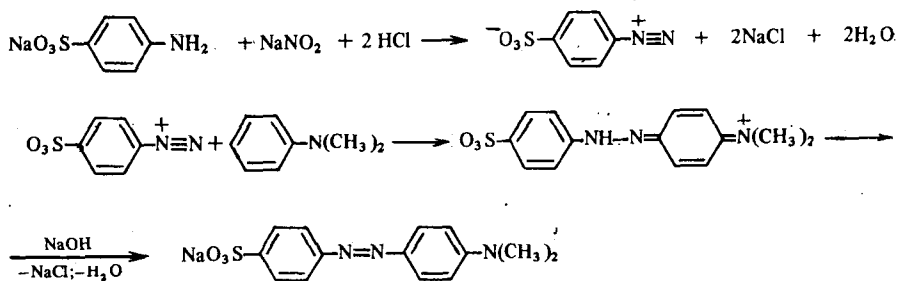
ливают к щелочному раствору  $\beta$ -нафтола (2 г в 25 мл 2 н. гидроксида натрия). Через несколько минут начинается кристаллизация оранжево-желтых листочков красителя (натриевой соли). Для уменьшения растворимости красителя прибавляют 12 г хлорида натрия. Смесь охлаждают и фильтруют. Продукт реакции на фильтре промывают холодной водой.

Выход 4 г (79% от теоретического).

$\beta$ -Нафтоловый оранжевый [кислотный оранжевый, *n*-(2-гидрокси-1-нафтилазо)бензолсульфокислый натрий] — кристаллическое вещество ярко-оранжевого цвета. Хорошо растворяется в воде.

УФ-Спектр — рис. 50.

### 4.8.2. Метилловый оранжевый



**Реактивы:** сульфаниловая кислота — 2,5 г; диметиланилин (свежеперегнаный) — 2,5 г; нитрит натрия — 1 г; соляная кислота, 1 н.; соляная кислота, 2 н.; гидроксид натрия, 2 н. раствор.

**Посуда и оборудование:** стаканы вместимостью 50 мл — 2 шт.; баня со льдом; термометр.

В небольшом стакане растворяют 2,5 г диметиланилина в 25 мл 1 н. соляной кислоты и охлаждают до 0...5°C (раствор № 1). В другом стакане растворяют 2,5 г сульфаниловой кислоты в 6 мл 2 н. раствора гидроксида натрия. К нему прибавляют 1 г нитрита натрия, растворенного в 12 мл воды. Полученную смесь охлаждают льдом и к ней приливают при перемешивании 6 мл 2 н. соляной кислоты (раствор № 2). Затем к раствору № 1 приливают раствор

№ 2 и добавляют 2 н. раствор гидроксида натрия до щелочной реакции. Натриевая соль красителя выделяется в виде оранжево-желтых листочков. После 1,5... 2 ч стояния краситель отфильтровывают и перекристаллизовывают из небольшого количества воды.

**Выход 4 г (95% от теоретического).**

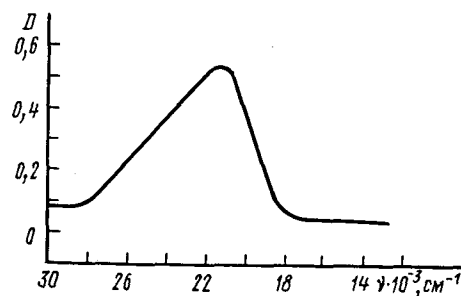


Рис. 51. УФ-Спектр метилового оранжевого в водном растворе этанола

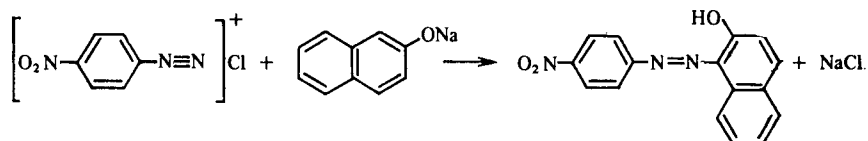
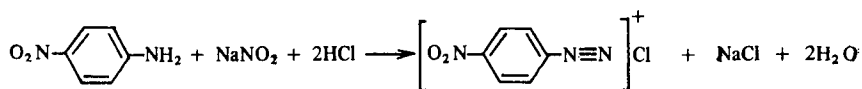
**Метилловый оранжевый** [гелиантин, 1-(*p*-диметиламинофенилазо-4-бензолсульфоокислый натрий)] — кристаллическое вещество оранжевого цвета. Хорошо растворим в воде, в спирте не растворим. Является кислотно-основным индикатором: в щелочной среде имеет желтую окраску, в нейтральной — оранжевую, а в кислой — красную.

УФ-Спектр — рис. 51.

**Хроматография:** пластинки «Силуфол», система этилацетат — метанол — водный раствор аммиака (5 н.) (6 : 3 : 1).  $R_f = 0,67$ .



### 4.8.3. *p*-Нитроанилиновый красный



**Реактивы:** *p*-нитроанилин — 1 г; нитрит натрия — 0,6 г;  $\beta$ -нафтол — 1 г; ацетат натрия — 2 г; соляная кислота, 6 н.; гидроксид натрия, 8 н. раствор; хлорид натрия, 20%-ный раствор.

**Посуда и оборудование:** стаканы вместимостью 100 мл — 2 шт.; термометр; баня со льдом; колба Бунзена; воронка Бюхнера.

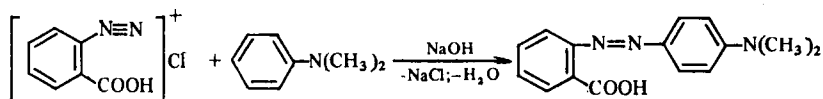
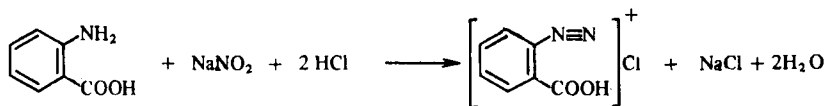
В стакане растворяют 1 г *p*-нитроанилина в 9 мл горячей воды, содержащей 1,5 мл 6 н. раствора соляной кислоты. Смесь охлаждают и добавляют еще 1,5 мл 6 н. раствора соляной кислоты и 5 мл воды. К полученному раствору соли (гидрохлорида *p*-нитроанилина) при 0°C добавляют по каплям раствор 0,6 г нитрита натрия в 4 мл воды. Если при этом выпадает осадок, то добавляют еще немного 6 н. соляной кислоты до его полного растворения. Окончание реакции устанавливают по иодкрахмальной бумаге, как описано в разделе 4.7.1. Реакционную смесь выдерживают в течение 30 мин и добавляют раствор 2 г ацетата натрия в 7 мл воды.

В другом стакане растворяют 1 г  $\beta$ -нафтола в 4 мл 8 н. раствора гидроксида натрия. Затем добавляют 50 мл горячей воды, полученную смесь охлаждают и при перемешивании вносят в приготовленный ранее раствор соли арилдиазония. Через 30 мин выпавший осадок отфильтровывают, промывают 20%-ным раствором хлорида натрия, затем холодной водой и сушат на воздухе.

Выход 2 г (98% от теоретического).

*p*-Нитроанилиновый красный [натриевая соль 1-(*p*-нитрофенилазо)-2-гидроксинафталина] — красное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде.

### 4.8.4. Метилловый красный



**Реактивы:** антралиловая кислота — 2 г; гидроксид натрия, 8%-ный раствор — 6 мл; нитрит натрия — 1 г; соляная кислота, 8%-ная — 6 мл; диметиланилин — 1,5 г; соляная кислота, 4%-ная — 12 мл.

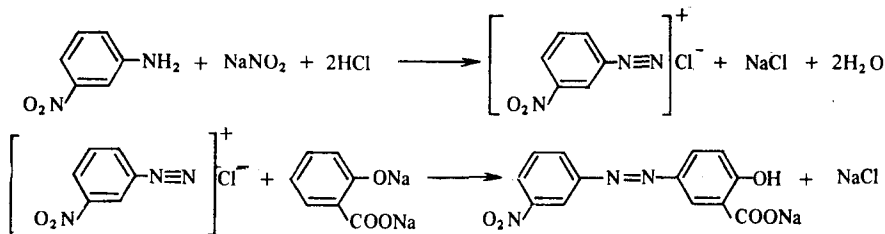
**Посуда и оборудование:** стаканы вместимостью 50 мл — 2 шт.; стакан фарфоровый вместимостью 100 мл; термометр; баня со льдом.

В стакан помещают 6 мл 8%-ного раствора гидроксида натрия и растворяют в нем 2 г антралиловой кислоты, а затем прибавляют раствор 1 г нитрита натрия в 12 мл воды. Полученную смесь охлаждают льдом и приливают к 6 мл 8%-ной соляной кислоты, находящейся в другом стакане. Температура при этом не должна повышаться более чем до 5°C. Диазосоль перемешивают 5... 10 мин и при перемешивании же вносят его в фарфоровый стакан с охлажденным раствором 1,5 г диметиланилина в 12 мл 4%-ной соляной кислоты. Примерно через 1 ч раствор нейтрализуют гидроксидом натрия или содой. Затем краситель выделяют в виде натриевой соли путем высаливания хлоридом натрия. Полученный продукт отфильтровывают и сушат на фильтровальной бумаге при температуре около 40°C.

Выход 2,5 г (69% от теоретического).

Метилловый красный [*n*-(2-карбоксифенилазо)диметиланилин, *n*-диметиламиноазобензол-*o*-карбоновая кислота] — красное твердое вещество. Трудно растворим в воде, растворяется в кипящем спирте. Является кислотно-основным индикатором.

#### 4.8.5. Ализариновый желтый



**Реактивы:** *m*-нитроанилин — 2,5 г; соляная кислота ( $\rho=1,19 \text{ г/см}^3$ ) — 10,1 г (8,5 мл); нитрит натрия — 1,5 г; салициловая кислота — 2,5 г; карбонат натрия — 7,5 г; хлорид натрия, 10%-ный раствор.

**Посуда и оборудование:** стакан вместимостью 100 мл; стакан фарфоровый вместимостью 200 мл; воронка капельная; мешалка; термометр; баня ледяная.

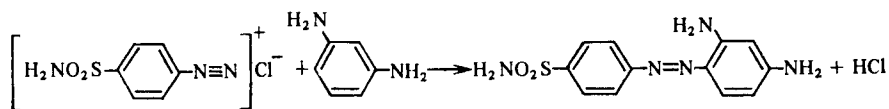
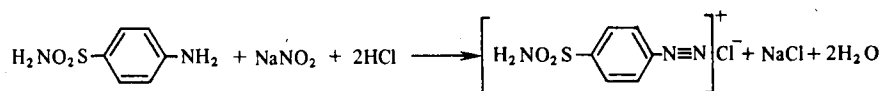
В стакане растворяют 2,5 г *m*-нитроанилина в разбавленной соляной кислоте (8,5 мл концентрированной HCl в 40 мл воды). Для полного растворения содержимое можно слегка нагреть. Охладив полученную смесь до 0°C, ее диазотируют, добавляя по каплям из капельной воронки раствор 1,5 г нитрита натрия в 5 мл воды. Тем-

температура при этом не должна быть выше 5°C. Диазораствор при хорошем размешивании приливают к находящемуся в фарфоровом стакане при 0°C раствору 2,5 г салициловой кислоты и 7,5 г карбоната натрия в 40 мл воды. Желтый осадок красителя отфильтровывают, слегка промывают 10%-ным раствором хлорида натрия и сушат при 40...50°C.

Выход 2,5 г (около 45% от теоретического).

Ализариновый желтый (3-карбокси-3'-нитро-4-гидроксиазобензол) — желтый азокраситель, в виде натриевой соли хорошо растворим в воде.

#### 4.8.6. Красный стрептоцид



**Реактивы:** сульфаниламид — 4,3 г; *m*-фенилендиамин — 3 г; нитрит натрия — 1,8 г; соляная кислота ( $\rho=1,19 \text{ г/см}^3$ ) — 9 мл; аммиак, 25%-ный раствор; этиловый спирт; лед.

**Посуда и оборудование:** стакан фарфоровый вместимостью 100 мл; колба круглодонная вместимостью 100 мл; воронки капельные — 2 шт.; механическая мешалка; термометр.

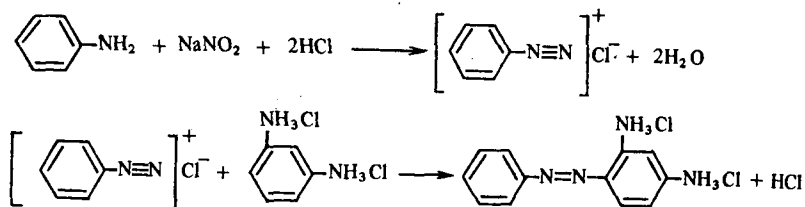
В фарфоровый стакан, снабженный мешалкой и термометром, помещают 6,5 мл соляной кислоты, 4,3 г сульфаниламида (белого стрептоцида), 30 мл воды и 12...15 г льда. При 0°C и энергичном размешивании приливают по каплям раствор 1,8 г нитрита натрия в 4 мл воды (пробы на иодкрахмальную бумагу и конго красный), после чего перемешивание продолжают еще 30 мин.

Одновременно с приготовлением диазораствора готовят раствор солянокислого *m*-фенилендиамина. Для этого в круглодонную колбу, снабженную мешалкой и двумя капельными воронками, помещают 3 г *m*-фенилендиамина, 2,5 мл концентрированной соляной кислоты, 15 мл воды и 5 г льда. К этому раствору прибавляют 1 мл 25%-ного раствора аммиака. В полученный таким образом раствор приливают по каплям диазораствор и одновременно из другой капельной воронки раствор аммиака в таком количестве, чтобы реакция среды все время оставалась слабокислой (по конго красному). Температура в ходе реакции не должна превышать 3°C. После введения всего диазораствора к реакционной смеси прибавляют

12,5%-ный раствор аммиака до нейтральной реакции и перемешивают 2 ч. Образовавшийся продукт отсасывают и перекристаллизовывают из 10-кратного количества горячей воды, для чего раствор кипятят 10 мин и отделяют фильтрованием от смолы. Фильтрат подкисляют соляной кислотой до слабокислой реакции. Выпавший темно-красный осадок отсасывают, промывают небольшим количеством холодной воды, затем спиртом и сушат при 80°C.

Выход около 6 г (85% от теоретического). Т. п. 242...251°C.

#### 4.8.7. Хризоидин



**Реактивы:** анилин — 2,5 г; соляная кислота ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ) — 9,5 г (8 мл); соляная кислота, 10%-ная — 35 мл; *m*-фенилендиамин — 3,15 г; нитрит натрия 2 г; ацетат натрия; хлорид натрия — 35 г.

**Посуда и оборудование:** стакан фарфоровый вместимостью 500 мл — 2 шт.; стакан вместимостью 150 мл; капельная воронка; термометр; баня ледяная.

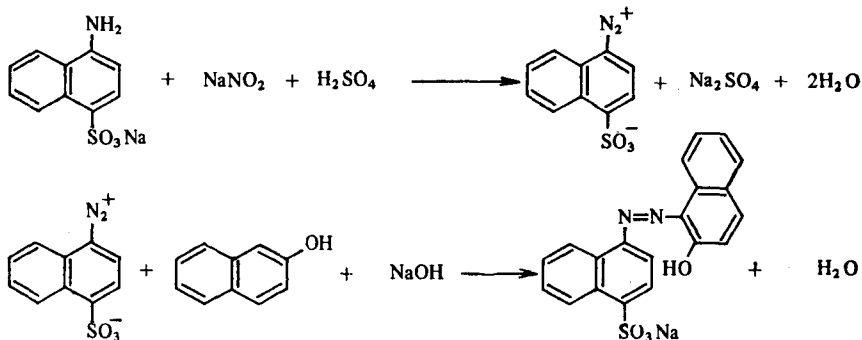
В фарфоровом стакане в смеси 8 мл соляной кислоты ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ) и 175 мл воды растворяют 2,5 г анилина. Раствор охлаждают до 0...3°C на ледяной бане, а также внеся в него 100 г льда и при помешивании осторожно из капельной воронки приливают раствор 2 г нитрита натрия в 125 мл воды (трубка капельной воронки должна быть погружена в жидкость).

В другом стакане готовят при охлаждении до 2...3°C раствор 3,15 г *m*-фенилендиамина в 35 мл 10%-ной соляной кислоты и к нему приливают полученный ранее раствор диазосоединения. Жидкость при этом окрашивается в слабый красно-оранжевый цвет и начинается выделение кристаллов красителя.

После 15 мин размешивания в стакан медленно по каплям прибавляют раствор ацетата натрия до слабокислой реакции. Тотчас же начинается интенсивное образование красителя, и через 2 ч азосочетание заканчивается. Смесь нагревают до кипения, фильтруют и к фильтрату добавляют 35 г чистого хлорида натрия. Высоленный краситель хризоидин (4-фенилазо-1,3-диаминобензол) отделяют фильтрованием и сушат при 50 ... 60°C.

Выход 5 г (68% от теоретического).

#### 4.8.8. Красный прочный



**Реактивы:** нафтионат натрия — 5,6 г; нитрит натрия — 1,7 г; β-нафтол — 3,8 г; серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) — 3 мл; гидроксид натрия — 2,7 г.

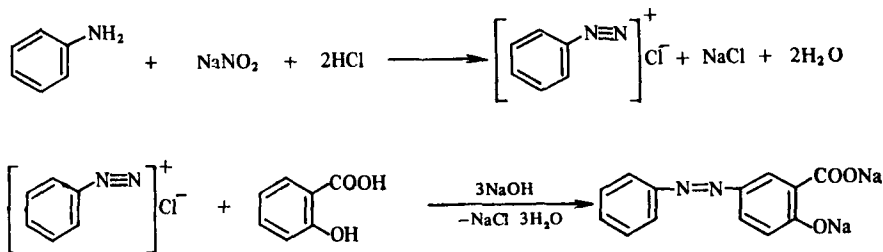
**Посуда и оборудование:** колба коническая вместимостью 200 мл; стакан вместимостью 500 мл; стакан вместимостью 500 мл; мешалка механическая; термометр; баня водяная.

В конической колбе, снабженной механической мешалкой и термометром, растворяют 5,6 г нафтионата натрия и 1,7 г нитрита натрия в 75 мл воды. Реакционную смесь охлаждают в бане с ледяной водой до 0°C и при перемешивании медленно добавляют разбавленный раствор серной кислоты (3 мл концентрированной кислоты в 25 мл воды). Diazosоединение выделяется в виде светло-желтых кристаллов. Окончание реакции контролируется пробой по иодкрахмальной бумаге. Обычно она протекает несколько часов.

После окончания диазотирования реакционную массу приливают при размешивании к находящемуся в стакане и охлажденному до 0°C щелочному раствору β-нафтола (3,8 г β-нафтола и 2,7 г гидроксида натрия в 100 мл воды). Через 2 ч к загустевшей массе темно-красного цвета добавляют 100 мл воды, подогревают до растворения и фильтруют. При медленном охлаждении из фильтрата выделяется кристаллический осадок красителя. Его отсасывают и сушат при 30...40°C.

Выход 4...5 г (47...59% от теоретического).

#### 4.8.9. Фенилазосалициловая кислота



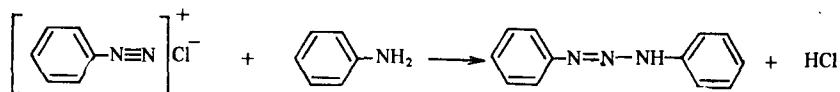
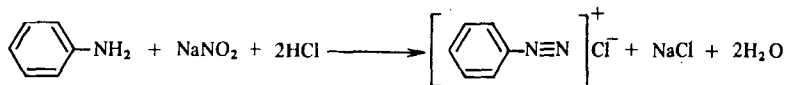
**Реактивы:** анилин — 9,3 г (9,1 мл); соляная кислота (1:1) — 45 мл; нитрит натрия — 7 г; салициловая кислота — 13,8 г; гидроксид натрия, 36%-ный раствор — 16,5 мл; карбонат натрия — 3 г.

**Посуда и оборудование:** стакан вместимостью 200 мл — 2 шт.; мешалка механическая; термометр; баня водяная.

В стакане, снабженном мешалкой и термометром, растворяют 9,1 мл анилина в 45 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты. Раствор охлаждают в бане с ледяной водой до 0°C. При перемешивании медленно приливают к нему охлажденный раствор 7 г нитрита натрия в 20 мл воды. Окончание реакции диазотирования контролируют по иодкрахмальной бумаге. Через 10 мин после окончания реакции избыток соляной кислоты нейтрализуют осторожным внесением 2 г карбоната натрия, после чего раствор должен давать слабокислую реакцию по конго красному. Полученный раствор диазосоединения при перемешивании постепенно приливают к охлажденному до 0°C раствору 13,8 г салициловой кислоты в 16,5 мл 36%-ного раствора гидроксида натрия и 35 мл воды, к которому добавлен 1 г карбоната натрия. Через 2 ч выпавший краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера.

Выход 12...13 г (42...45% от теоретического).

#### 4.8.10. Диазоаминобензол



**Реактивы:** анилин — 4,7 г (4,6 мл); нитрит натрия — 1,75 г; соляная кислота (1:5) — 30 мл; ацетат натрия — 12,5 г; этиловый спирт.

**Посуда и оборудование:** стаканы вместимостью 200, 100 и 50 мл; мешалка механическая; баня водяная.

В стакане вместимостью 200 мл растворяют 4,6 мл анилина в 30 мл соляной кислоты. В раствор, охлаждаемый ледяной водой, добавляют 25 г льда и постепенно при перемешивании приливают раствор 1,75 г нитрита натрия в небольшом количестве воды. Температура реакционной смеси не должна подниматься выше 5°C. После окончания реакции, которое определяют по иодкрахмальной бумаге, реакционную смесь оставляют на 15 мин при охлаждении и затем к ней добавляют раствор 12,5 г ацетата натрия в 50 мл воды. Выпавший осадок диазоаминобензола отсасывают, промывают водой, отжимают и перекристаллизовывают из этилового спирта.

Выход продукта 4,6 г (90% от теоретического).

Диазоаминобензол — кристаллическое вещество оранжевого цвета, нерастворим в воде, растворяется в горячем спирте, эфире, бензоле, Т. пл. 98°C.

### Вопросы и упражнения

1. Какие соединения получают при взаимодействии следующих веществ: а) сернокислого бензолдиазония и диэтиланилина; б) хлористого *p*-толуолдиазония и *o*-толуидина; в) хлористого *p*-нитробензолдиазония и *p*-нитроанилина; г) хлористого *o*-хлорбензолдиазония и *o*-крезола?

2. В какой среде следует проводить азосочетание солей диазония с фенолами и с аминами?

3. Какие диазо- и азосоставляющие нужно использовать для получения следующих азокрасителей: метиловый оранжевый, *p*-нитроанилиновый красный, метиловый красный,  $\beta$ -нафтоловый оранжевый?

4. Какой из трех изомерных фенилендиаминов обладает наибольшей склонностью к реакции азосочетания?

5. Какие азосоединения относятся к азокрасителям? Что такое диазо- и азосоставляющая красителя?

## 4.9. ВОССТАНОВЛЕНИЕ

Реакции, состоящие в присоединении электронов атомами или ионами, т. е. сопровождающиеся понижением степени окисления, называют восстановлением.

В органической химии, однако, по традиции эти широко распространенные процессы связывают с присоединением водорода к молекуле органического соединения. Если присоединение водорода приводит к частичному или полному насыщению кратных связей, то такие реакции называют *гидрированием*, а удаление кислорода из органических молекул (*элиминирование*) — собственно *восстановлением*. Тип реакций, в которых имеет место расщепление простых связей водородом, называют *гидрогенолизом*.

### ВОССТАНОВИТЕЛИ

Восстановление осуществляют различными по характеру веществами: водородом в присутствии катализаторов (гидрогенизация и дегидрогенизация); действием металлов в присутствии соединений, содержащих подвижный атом водорода; электролитически; соединениями, способными изменять степень окисления одного из своих атомов; действием доноров гидрид-ионов.

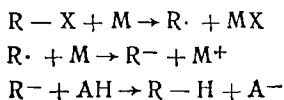
Наиболее распространенным восстановителем является водород в момент выделения (атомарный водород), а также молекулярный водород в присутствии катализаторов (никель Ренея, платиновая чернь, палладий на угле и др.). Для восстановления карбонильных соединений используют гидриды металлов ( $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$  и др.). Процесс протекает мягко с высокими выходами продуктов восстановления. Кроме гидридов металлов для этой цели применяют также амальгамы ( $\text{Al/Hg}$ ,  $\text{Zn/Hg}$ ,  $\text{Na/Hg}$ ).

Группу восстановителей, содержащих серу в степени окисления  $-2$  ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{NaHS}$ ,  $\text{NH}_4\text{HS}$ ), используют главным образом для восстановления в динитросоединениях одной из нитрогрупп.

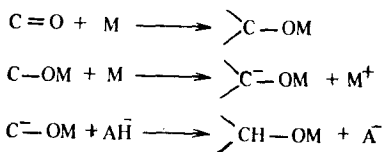
В лабораторной практике чаще всего в качестве восстановителей применяют металлы ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Fe}$ ) в кислой, щелочной и нейтральной средах. Более энергичным восстанавливающим действием по сравнению с индивидуальными металлами обладают их пары:  $\text{Zn} - \text{Cu}$ ,  $\text{Fe} - \text{Cu}$ ,  $\text{Na} - \text{K}$ .

### МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

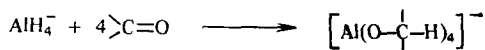
**Восстановление гидрокси-, оксо- и карбоксигрупп.** Механизм восстановления водородом в момент выделения зависит от природы металла и характера среды, т. е. от значения восстановительного потенциала металла в данной среде. В присутствии донора водорода  $\text{AH}$ , по-видимому, протекают следующие элементарные акты процесса восстановления:



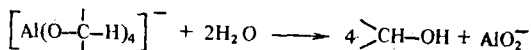
или



В отличие от этих радикальных реакций восстановление комплексами гидридами ( $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$  и др.) является ионным процессом, в который последовательно вступают все гидридные атомы водорода:



Этот комплексный алкогольат после гидролитического расщепления приводит к соответствующему карбинолу:



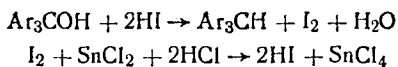
По аналогичному механизму протекает и реакция восстановления карбоновых кислот.

В основе восстановления карбонильных соединений алкогольатами алюминия или магния (реакция Меервейна—Понндорфа—Верлея) и окислительно-восстановительного диспропорционирования



альдегидов (реакция Канинциаро) также лежит переход гидрид-иона от восстановителя к восстанавливаемому соединению.

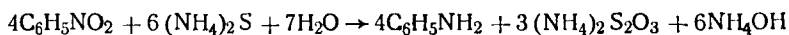
**Спирты алифатического и жирноароматического рядов** восстанавливаются до соответствующих углеводов. В качестве восстановителей используют амальгаму натрия, цинк в кислой среде. Эффективным реагентом, особенно для восстановления вторичных и третичных карбинолов, является иодоводородная кислота в смеси с хлоридом олова (II), например:



**Альдегиды и кетоны** восстанавливаются соответственно до первичных и вторичных спиртов. При более энергичном восстановлении возможно образование углеводов:

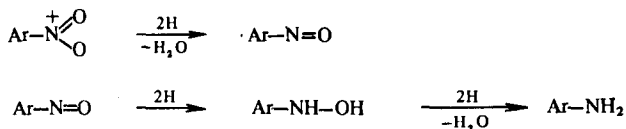


**Восстановление нитрогруппы.** Открытая в 1842 г. Н. Н. Зинин реакция восстановления нитробензола сульфидом аммония до анилина



позволила впоследствии получить целый класс ароматических аминов, а на их основе новые классы красителей, фармацевтических препаратов и других ценных продуктов.

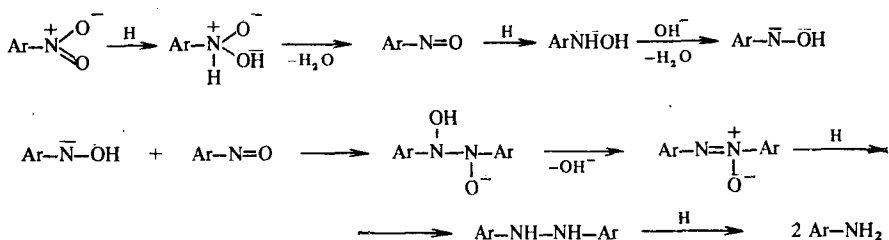
Восстановление нитросоединений при действии соединений элементов, находящихся в состоянии низшей степени окисления ( $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  и др.), также связано с переходом электронов к органической молекуле. В зависимости от pH среды, в которой происходит восстановление, образуются различные промежуточные продукты, однако конечным всегда получается амин. Так, доказано, что в кислой среде нитросоединение восстанавливается до нитрозосоединения, однако вследствие его высокой реакционной способности последнее уловить во время восстановления не удается:



В нейтральном растворе взаимодействие нитросоединения, например, с цинковой пылью и хлоридом аммония в воде приводит сначала к образованию производного гидроксилamina. Превращение последнего в продукты дальнейшего восстановления происходит настолько медленно, что его можно выделить в свободном виде из реакционной среды.

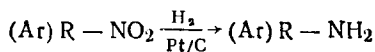
Восстановление ароматических нитросоединений в щелочной среде протекает с образованием промежуточного нитрозопроизвод-

ного и арилгидроксиламина, которые в реакционной смеси взаимодействуют друг с другом. Механизм этой сложной реакции может быть представлен следующей схемой:



Разнообразие методов восстановления нитросоединений позволяет получать не только конечные продукты — амины, но и важные для синтезов промежуточные соединения.

Наиболее легко и гладко протекает реакция каталитического восстановления водородом в присутствии платины или никеля Ре-нея под давлением:



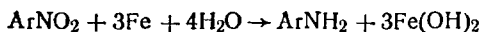
Применяют также и другие катализаторы, такие, как палладий на угле, родий на оксиде алюминия и сульфид платины на угле. Последний менее чувствителен к отравлению и не вызывает гидрогенолиза галогена в ядре.

При восстановлении нитросоединений металлами (Zn, Sn, Fe) в присутствии кислоты идет следующая реакция:

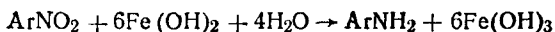


Цинк обладает мощным восстанавливающим действием, но оно используется не полностью, так как этот металл быстро реагирует с кислотой. В связи с этим нужно всегда брать избыток цинка.

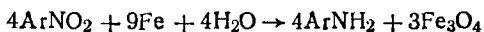
Один из наиболее старых методов — восстановление по Бешану — включает использование железных стружек или порошка и каталитического количества кислоты. Обычно обезжиренное железо обрабатывают концентрированной соляной кислотой и высушивают. Протравленный таким образом порошок является активным реагентом. Механизм этой реакции изучен детально и включает восстановление железом:



а также гидроксидом железа (II):



Суммарный процесс можно выразить следующим уравнением:



В нейтральном или слабокислом растворе, например при взаимодействии нитросоединений с цинковой пылью в водном растворе хлорида аммония, образуется производное гидросиламина.

В щелочной среде, как видно из приведенной выше схемы, играют определенную роль реакции, приводящие к образованию гидразосоединений. Последние широко используются для так называемой бензидиновой перегруппировки при получении различных диаминов дифенильного ряда.

**Меры предосторожности.** Вследствие большого разнообразия используемых методов восстановления в каждом конкретном случае предусматриваются соответствующие меры безопасной работы (см. с. 12—15).

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Идентификацию продуктов восстановления, которые могут относиться к разным классам органических соединений, проводят по полосам поглощения в ИК-спектрах (приложение II) и химсдвигам протонов в спектрах ЯМР (приложение III) соответствующих функциональных групп. Например, идентификацию аминов проводят по полосам поглощения симметричных и антисимметричных колебаний аминогрупп в ИК-спектрах соединений (приложение II, п. 16), а также по химическим сдвигам протонов, связанных с азотом, в спектрах ЯМР (приложение III, п. п. 5, 20).

### 4.9.1. *m*-Нитроанилин



**Реактивы:** *m*-динитробензол — 5 г; сульфид натрия — 12,5 г.

**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 100 мл; мешалка механическая; термометр; баня водяная.

**(Работу проводить в вытяжном шкафу!)**

В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой и термометром, наливают 25 мл воды и нагревают на водяной бане до 85°C. Затем осторожно, при энергичном перемешивании, всыпают 5 г измельченного динитробензола, чтобы получилась тонкая взвесь. Постепенно, не прекращая перемешивания, приливают раствор 12,5 г сульфида натрия в 10 мл воды. Окончание реакции частичного восстановления *m*-динитробензола определяют, помещая каплю смеси на фильтровальную бумагу, смоченную раствором сульфата меди. Если образующееся черное пятно сульфида меди не исчезает в течение 20 с, реакцию заканчивают. Реакционную смесь охлаждают и оставляют на ночь. Выпавшие кристаллы *m*-нитро-

анилина отсасывают на воронке Бюхнера и перекристаллизовывают из воды.

Выход около 2,5 г (60% от теоретического).

*m*-Нитроанилин (1-амино-3-нитробензол) — твердое вещество,

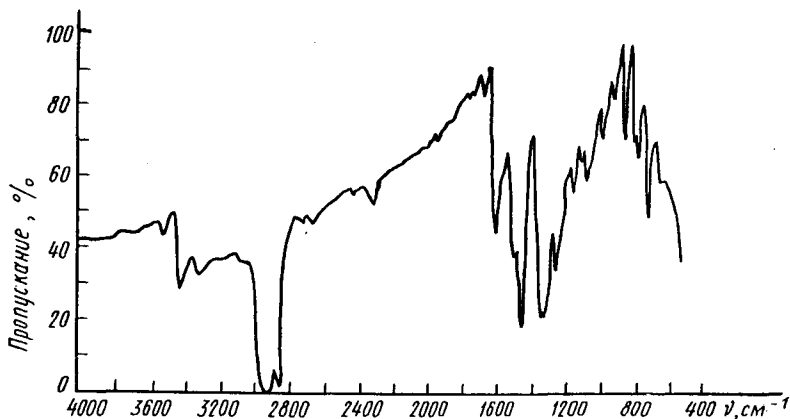


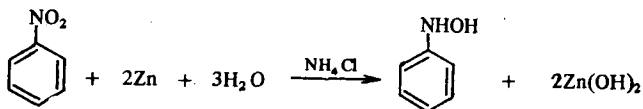
Рис. 52. ИК-Спектр *m*-нитроанилина

кристаллизуется из этанола в виде желтых игл, растворяется в воде (6,1 г в 100 мл при 25°C), эфире, умеренно в бензоле. Т. пл. 114°C.

ИК-Спектр — рис. 52.

Хроматография: см. работу 4.1.1.  $R_f = 0,66$ .

#### 4.9.2. Фенилгидроксиламин



**Реактивы:** нитробензол — 8,5 г (7,1 мл); цинковая пыль — 12,5 г; хлорид аммония — 4,5 г; хлорид натрия — 50 г; бензол.

**Посуда и оборудование:** стакан фарфоровый вместимостью 500 мл; мешалка; баня водяная; термометр.

В фарфоровом стакане, снабженном мешалкой и термометром, помещают раствор 4,5 г хлорида аммония в 135 мл воды и 7,1 мл нитробензола. Смесь перемешивают и в течение 15 мин к ней добавляют 15,5 г цинковой пыли. Если цинковая пыль активная, температура самопроизвольно повышается до 60...65°C. В противном случае реакцию нагревают до этой температуры на водяной бане. После добавления последней порции цинковой пыли

содержимое стакана перемешивают еще 15 мин до окончания реакции, о чем судят по исчезновению запаха нитробензола и снижению температуры реакционной массы.

Теплый раствор фильтруют, осадок промывают 20 мл горячей воды. Затем фильтрат насыщают 50 г хлорида натрия и охлаждают в смеси льда и соли. Фенилгидроксиламин выделяется в виде длинных светло-желтых игл, которые отфильтровывают и сушат на фильтровальной бумаге при температуре 40...50°C.

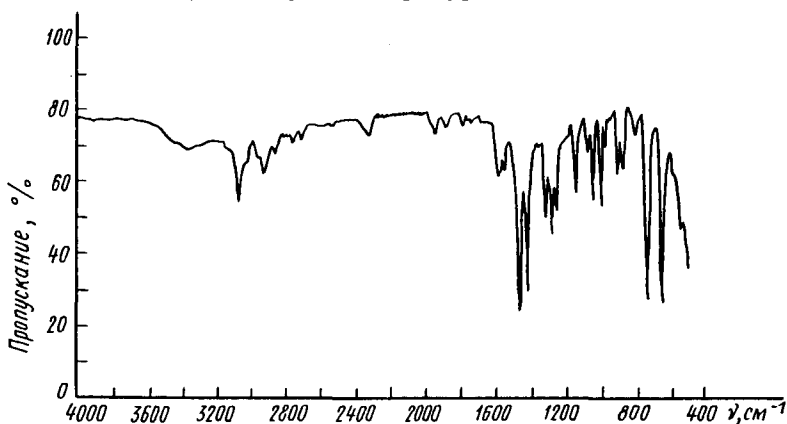


Рис. 53. ИК-Спектр фенилгидроксиламина (пленка)

Для очистки фенилгидроксиламина от содержащихся в нем примесей минеральных солей его перекристаллизовывают из бензола.

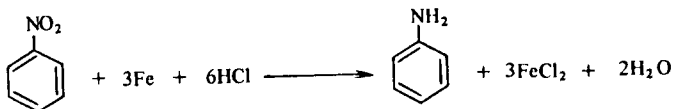
Выход 4,5 г (59,7% от теоретического).

Фенилгидроксиламин — бесцветные иглы, т. пл. 82°C (разл.), легко растворяется в эфире, спирте, хлороформе, горячем бензоле, умеренно растворяется в воде.

ИК-Спектр — рис. 53.

Хроматография: см. работу 4.1.1.  $R_f = 0,68$ .

### 4.9.3. Анилин



**Реактивы:** нитробензол — 12 г (10 мл); железные опилки — 19 г; соляная кислота ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ) — 66,6 г; гидроксид натрия, 40%-ный раствор; хлорид натрия; гидроксид натрия твердый — 1 г; цинковая пыль — 2 г.

**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 500 мл; холо-

дильник воздушный; делительная воронка; установка для перегонки с водяным паром.

В круглодонной колбе с обратным воздушным холодильником смешивают 10 мл нитробензола и 19 г железных опилок. Затем небольшими порциями приливают 56 мл концентрированной соляной кислоты, все время встряхивая содержимое колбы. Если реакция идет слишком бурно, реакционную смесь охлаждают в водяной бане. После прибавления всей соляной кислоты колбу нагревают на кипящей водяной бане 0,5 ч при периодическом встряхивании. Об окончании реакции восстановления судят по исчезновению запаха нитробензола (запах горького миндаля). Горячую смесь осторожно нейтрализуют 40%-ным раствором гидроксида натрия до щелочной реакции и из этой же колбы отгоняют с водяным паром анилин. Перегонку ведут до тех пор, пока дистиллят не станет совсем прозрачным.

Из полученного раствора анилин выделяют насыщением хлоридом натрия (на 100 мл раствора прибавляют 20 г соли). Анилин отделяют в делительной воронке, а оставшийся в водном растворе экстрагируют эфиром. Эфирную вытяжку прибавляют к анилину и высушивают кусочками твердого гидроксида натрия. После этого отгоняют эфир, вносят в колбу немного цинковой пыли и перегоняют анилин с воздушным холодильником, собирая фракцию с т. кип. 182...184°C.

Выход 9 г (99% от теоретического).

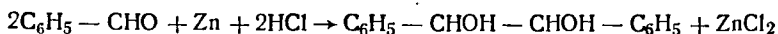
Анилин — бесцветная жидкость с характерным запахом, темнеет на свету и на воздухе, ограниченно растворим в воде (3% при 20°C и 6% при 100°C), смешивается со спиртом, эфиром, бензолом. Т. пл. — 6,15°C, т. кип. 184,4°C,  $\rho_4^{20} = 1,0217$ ,  $n_D^{20} = 1,5863$ .

**Анилин является сильным ядом!**

УФ-Спектр (в метаноле) [ $\lambda_{\text{макс}}$  (lg  $\epsilon$ ): 230 нм (3,94), 280 нм (3,16). Спектр ЯМР (в CDCl<sub>3</sub>): мультиплет 6,50 м. д., 6,87 м. д., 6,14 м. д., синглет 3,32 м. д.

Хроматография: см. работу 4.1.1.  $R_f = 0,72$ .

#### 4.9.4. Гидробензоин



**Реактивы:** бензальдегид — 6,5 г (6,2 мл); цинковая пыль — 3 г; соляная кислота ( $\rho = 1,18$  г/см<sup>3</sup>) — 9 г (7,6 мл); этиловый спирт — 15 мл.

**Посуда и оборудование:** колба трехгорлая вместимостью 250 мл; холодильник водяной; капельная воронка; стакан вместимостью 400 мл; мешалка.

В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, растворяют 6,2 мл свежеперегнанного бензойного альдегида в 10 мл этилового спирта. К раствору прибавляют 3 г цинковой пыли и при энергичном перемешивании приливают через капельную воронку спиртовой раствор соляной

кислоты (9 г концентрированной соляной кислоты в 5 мл спирта). Температура реакционной массы должна быть 45...50°C. После завершения загрузки смесь выдерживают в течение 1 ч и выливают в 100 мл воды. Осадок отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают из бензола.

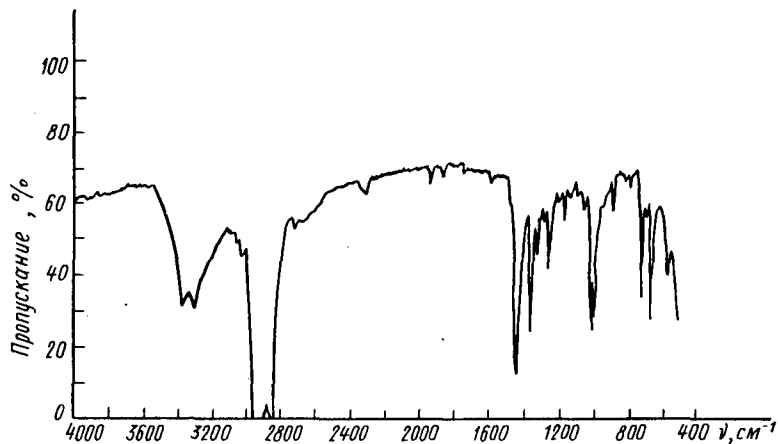


Рис. 54. ИК-Спектр гидробензонна

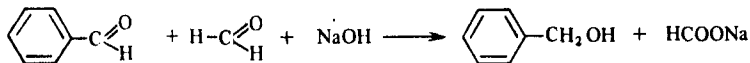
Выход 4 г (61% от теоретического).

Гидробензоин (1,2-дифенил-1,2-этанediол) — бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 138...139°C;  $\rho^{134} = 0,927$ . Трудно растворяется в воде, умеренно — в бензоле, легко растворим в спирте.

ИК-Спектр — рис. 54.

Хроматография: пластинки «Силуфол», система ацетон — вода (6 : 4).  $R_f = 0,91$ .

#### 4.9.5. Бензиловый спирт



**Реактивы:** бензальдегид — 20 г (19 мл); формалин — 40 мл; гидроксид натрия, 40%-ный раствор — 40 мл; гидросульфит натрия — 2 г; сульфат натрия — 2 г.

**Посуда и оборудование:** колба двухгорлая вместимостью 500 мл; холодильник водяной; мешалка; делительная воронка; установка для перегонки с воздушным холодильником.

В двухгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 19 мл бензойного альдегида, 50 мл воды и 40 мл формалина. При перемешивании добавляют 40 мл 40%-ного раствора гидроксида натрия, температура при этом повышается до 70°C. Затем реакционную массу оставляют стоять в течение 10 ч.

Постепенно жидкость разделяется на два слоя. Верхний слой (бензиловый спирт) отделяют в делительной воронке. Непрореагировавший бензальдегид удаляют с помощью гидросульфита натрия. Смесь взбалтывают с водой и после отстаивания водный слой отделяют от бензинового спирта. Последний сушат безводным сульфатом натрия и перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 204... 206°C.

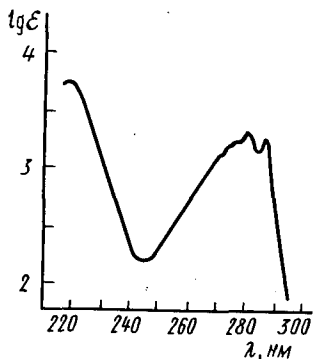


Рис. 55. УФ-Спектр бензинового спирта

Выход 13 г (63,8% от теоретического).

Бензиловый спирт — бесцветная жидкость с т. кип. 205,2°C,  $\rho_4^{19} = 1,0427$ ,  $n_D^{20} = 1,5395$ . Хорошо растворяется в эфире, ацетоне, спирте, трудно — в воде (4 г в 100 мл при 17°C).

УФ-Спектр — рис. 55.

Хроматография: см. работу 4.7.1.  $R_f = 0,72$ .

#### 4.9.6. Бензиловый спирт и бензойная кислота



**Реактивы:** бензойный альдегид — 21,9 г (20 мл); гидроксид калия — 18 г; эфир — 40 мл; гидросульфит натрия, 40%-ный раствор — 5 мл; сульфат натрия (безводный) — 4 г; карбонат натрия, 10%-ный раствор; соляная кислота.

**Посуда и оборудование:** колба коническая вместимостью 100 мл; воронка делительная; колба круглодонная; холодильник водяной; холодильник воздушный; баня водяная.

В коническую колбу помещают 20 мл свежеперегнанного бензинового альдегида и охлажденный раствор 18 г гидроксида калия в 12 мл воды. Смесь встряхивают до образования стойкой эмульсии и оставляют стоять на ночь.

К образовавшейся кристаллической массе прибавляют небольшое количество воды, необходимое лишь для растворения осадка. Бензиловый спирт дважды извлекают эфиром (порциями по 20 мл), а водно-щелочной раствор оставляют для последующего извлечения из него бензойной кислоты. После соединения эфирных вытяжек их встряхивают в делительной воронке с 5 мл 40%-ного раствора гидросульфита натрия. Затем эфирный раствор промывают раствором карбоната натрия для удаления следов сернистой кислоты, сушат безводным сульфатом натрия и отгоняют эфир на водяной бане, подогретой в стороне от прибора для перегонки. Заменяв водяной холодильник воздушным, перегоняют бензиловый спирт.

Выход 8 г (72% от теоретического).

Водно-щелочной раствор подкисляют соляной кислотой. Выде-



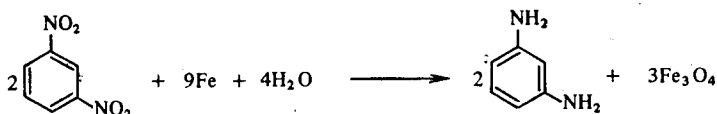
лившуюся бензойную кислоту отфильтровывают и перекристаллизовывают из горячей воды.

Выход 10 г (80% от теоретического).

Для бензилового спирта константы см. работу 4.9.5.

Бензойная кислота: т. пл. 122 °С; спектр ЯМР (в CDCl<sub>3</sub>): мультиплет 7,90 м. д., 7,44 м. д., 7,37 м. д., синглет 13,20 м. д. Хроматография: см. работу 4.5.1. R<sub>f</sub>=0,2.

#### 4.9.7. *m*-Фенилендиамин



**Реактивы:** *m*-динитробензол — 10 г; железные опилки (мелкие) — 66,6 г; соляная кислота (ρ=1,19 г/см<sup>3</sup>) — 4,2 г; карбонат натрия — 4 г.

**Посуда и оборудование:** колба трехгорлая вместимостью 250 мл; мешалка; холодильник шариковый; чашка фарфоровая; баня водяная.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, вносят 66,6 г мелких железных опилок, 100 мл воды и 5 мл концентрированной соляной кислоты. При интенсивном перемешивании смесь нагревают до легкого кипения и небольшими порциями в течение 1 ч прибавляют 10 г *m*-динитробензола. Кипячение продолжают еще 15 мин. Затем к горячему раствору прибавляют 4 г карбоната натрия и кипятят несколько минут до полного осаждения железа. Проба раствора не должна давать черного осадка после прибавления сульфида натрия. Гидроксид железа отделяют фильтрованием, а раствор упаривают на водяной бане примерно на <sup>2</sup>/<sub>3</sub> и оставляют кристаллизоваться при 0 °С. Выпадают бесцветные кристаллы, которые отфильтровывают и сушат в вакуум-эксикаторе.

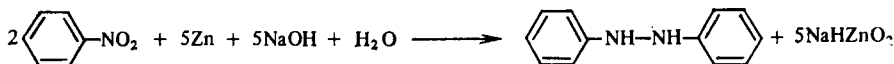
Выход 5,7 г (89% от теоретического).

*m*-Фенилендиамин — бесцветное кристаллическое вещество, темнеющее на воздухе, т. пл. 62,8 °С, растворяется в спирте, эфире, воде (35,1 г в 100 мл при 25 °С).

Спектр ЯМР (в CDCl<sub>3</sub>): триплет 6,93 м. д., мультиплет 6,11 м. д., мультиплет 6,03 м. д., синглет 4,66 м. д.

Хроматография: см. работу 4.1.1. R<sub>f</sub>=0,19.

#### 4.9.8. Гидразобензол



**Реактивы:** нитробензол — 8,2 г (7 мл); гидроксид натрия — 9 г; цинковая пыль — 23 г; этиловый спирт — 150 мл.

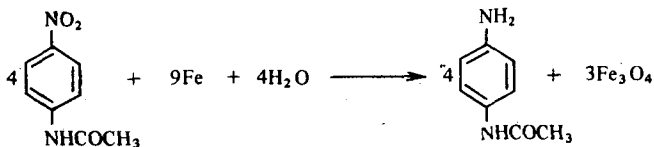
**Посуда и оборудование:** колба трехгорлая вместимостью 250 мл; мешалка; холодильник шариковый; баня водяная.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружают 7 мл нитробензола, 9 г гидроксида натрия, 30 мл воды и 15 мл спирта. Затем при работающей мешалке небольшими порциями через третье горло колбы начинают вносить цинковую пыль. Восстановление может проходить очень бурно, поэтому следует выждать, пока очередная порция цинковой пыли прореагирует. Если реакция не начинается, то колбу нагревают на кипящей водяной бане. Содержимое колбы окрашивается сначала в красный цвет — образуется азобензол, а затем становится светло-желтым. После окончания восстановления приливают 100 мл спирта и нагревают на водяной бане до кипения. Горячий раствор фильтруют от цинковой пыли и промывают осадок 20 мл горячего спирта. Фильтрат охлаждают льдом, выпавшие кристаллы гидразобензола отфильтровывают, отжимают и промывают небольшим количеством 50%-ного спирта.

Выход 5 г (81,5% от теоретического).

Гидразобензол — бледно-желтое кристаллическое вещество с т. пл. 126°C,  $\rho_4^{16} = 1,1580$ . Хорошо растворяется в бензоле, этаноле (3,95 г в 100 мл), легко растворяется в эфире, трудно — в воде.

#### 4.9.9. N-Ацетил-*p*-фенилендиамин



**Реактивы:** *p*-нитроацетанилид — 9 г; железные опилки — 14 г; уксусная кислота 40%-ная — 9 мл; карбонат натрия, 10%-ный раствор; сульфид аммония, раствор.

**Посуда и оборудование:** стакан фарфоровый вместимостью 100 мл; чашка фарфоровая; мешалка; термометр.

В фарфоровый стакан, снабженный мешалкой и термометром, вносят 14 г железных опилок, 9 мл 40%-ной уксусной кислоты, 25 мл воды и нагревают смесь до кипения. Затем при перемешивании и легком кипячении небольшими порциями вносят 9 г *p*-нитроацетанилида. После загрузки всего субстрата смесь кипятят еще 10...15 мин, постепенно добавляя испаряющуюся воду. В конце реакции проба жидкости на фильтровальной бумаге должна давать бесцветное пятно.

Реакционную массу осторожно нейтрализуют 10%-ным раствором карбоната натрия до слабощелочной реакции. Для удаления

железа к смеси приливают раствор сульфида аммония до тех пор, пока проба на фильтровальной бумаге с последним не будет давать темного пятна. Осадок, содержащий сульфид и оксид железа, отфильтровывают, а раствор упаривают на газовой горелке с асбестовой сеткой до объема около 20 мл. При охлаждении продукт реакции кристаллизуется в виде красивых игл.

Выход 4 г (54% от теоретического).

N-Ацетил-*n*-фенилендиамин (*n*-аминоацетанилд) — кристаллическое вещество, темнеющее на воздухе, растворяется в спирте, эфире, трудно растворяется в холодной воде. Т. пл. 160...162°C.

УФ-Спектр — рис. 56.

Хроматография: см. работу 4.1.1.  $R_f = 0,2$ .

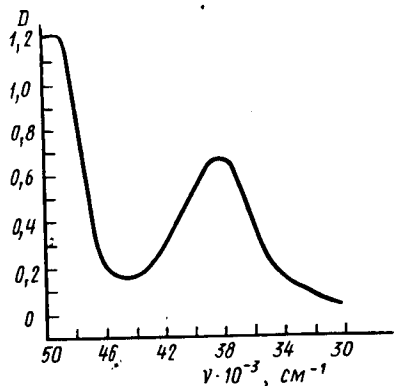
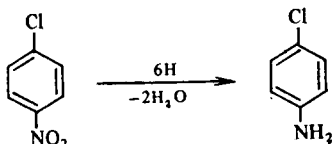


Рис. 56. УФ-Спектр N-ацетил-*n*-фенилендиамина

#### 4.9.10. 4-Хлоранилин



**Реактивы:** 4-нитрохлорбензол — 7,8 г; железные опилки — 15 г; уксусная кислота, 40%-ная — 2 мл; карбонат натрия — 1,25 г.

**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 250 мл; мешалка; установка для перегонки с водяным паром.

В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, приливают 70 мл воды и 2 мл уксусной кислоты. Смесь нагревают до кипения и при энергичном перемешивании вносят в три-четыре приема 15 г обезжиренных железных опилок. Через 15 мин к содержимому постепенно при перемешивании и кипячении прибавляют 7,8 г 4-нитрохлорбензола. Восстановление ведут обычно около 1 ч, конец его устанавливают, нанося каплю реакционной смеси на фильтровальную бумагу. Если восстановление прошло полностью, вытек на фильтровальной бумаге должен быть бесцветным.

Охладив реакционную смесь до 70...75°C, в нее прибавляют 1,25 г карбоната натрия и нагревают при кипении еще 15 мин. Полученный 4-хлоранилин отгоняют с водяным паром, причем в кожух холодильника во избежание кристаллизации продукта подают горя-

чую воду. Осадок в приемнике оставляют на ночь, затем его отсасывают и сушат при температуре 50°C.

Выход 4,7 г (74% от теоретического).

4-Хлоранилин (*n*-хлоранилин) — ромбические призмы с т. пл. 70...72°C и т. кип. 230,5°C. Растворяется в эфире, спирте и горячей воде.

Спектр ЯМР (в диметилацетамиде): дублет дублетов 6,97 и 6,61 м. д., синглет 4,74 м. д.

Хроматография: см. работу 4.1.1.  $R_f = 0,82$ .

### Вопросы и упражнения

1. В каких условиях следует проводить восстановление *o*-нитроанизола, чтобы получить из него а) *o*-анизидин; б) 2-метоксифенилгидроксиламин; в) 1,2-бис(*o*-метоксифенил)гидразин?

2. Сколько цинка необходимо для превращения 1 моль нитробензола в гидразобензол?

3. Какие спирты образуются при восстановлении водородом в присутствии медных или никелевых катализаторов следующих соединений: а) *n*-масляного альдегида; б) *n*-валерианового альдегида; в) диизопропилкетона; г) метиламилкетона; д) этилизобутилкетона?

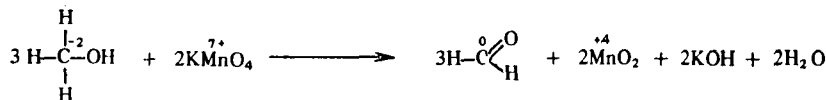
4. Какие продукты могут образоваться при действии концентрированного раствора гидроксида калия на смесь формальдегида и триметилаксусного альдегида?

5. Напишите формулы продуктов последовательного восстановления молочной кислоты.

## 4.10. ОКИСЛЕНИЕ

Процессы, сопровождающиеся отнятием от субстрата электронов, называют окислением. В этих реакциях окислителями являются соединения, обладающие большим сродством к электрону (электрофильностью), а субстратами — соединения, имеющие склонность к отдаче электронов (нуклеофильность).

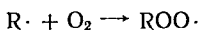
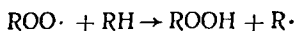
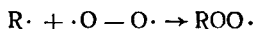
При окислении органических соединений полной передачи электронов и соответственно изменения валентности атомов углерода не происходит. Это кажущееся противоречие объясняется тем, что меняется степень окисления этого элемента благодаря смещению электронной плотности от атома углерода к окислителю, что и учитывается при составлении электронного баланса:



### МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Процессы окисления связаны либо с присоединением кислорода, либо с дегидрированием — отнятием водорода (точнее, двух электронов и двух протонов). Механизм наиболее распространен-

ной реакции окисления органических соединений кислородом, установленный в 1933 г. Н. Н. Семеновым и получивший экспериментальное подтверждение, называется радикально-цепным. В присутствии катализаторов — металлов переменной валентности (солей кобальта, марганца, пятиоксида ванадия) — происходят следующие превращения:



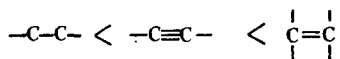
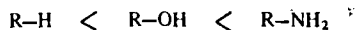
Окисление органических веществ соединениями металлов, находящихся в высшей степени окисления, вероятно, протекает через образование комплексов с донорно-акцепторной связью.

## ОКИСЛИТЕЛИ

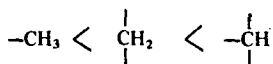
Наиболее распространенными окислителями являются вещества с сильно выраженными электрофильными свойствами: азотная кислота, кислород и пероксидные соединения (пероксид водорода, пероксиды металлов, неорганические и органические надкислоты), сера, диоксид селена, хлор, бром, кислородные кислоты галогенов и их соли (гипохлориты и гипобромиты, хлорная кислота, иодная кислота и т. д.). К эффективным окислителям относятся соединения металлов в высших степенях окисления: соединения железа (III), перманганат калия, диоксид марганца, хромовая кислота и ее ангидрид, диоксид и тетраацетат свинца.

## УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ

Склонность к окислению органических соединений в значительной степени зависит от строения субстрата. Имеющиеся экспериментальные данные позволили сделать выводы об относительной легкости протекания реакции для различных классов соединений:



а также в ряду одного класса:



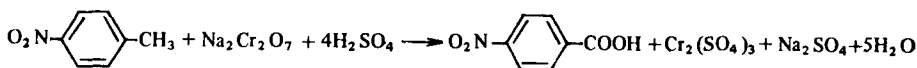
Специфичность окисления различных органических соединений настолько зависит от строения, что другие факторы (темпера-

тура, перемешивание, растворитель и т. д.) не являются определяющими. Поэтому для данного метода органического синтеза практически невозможно подобрать общие условия получения одних и тех же продуктов из разных субстратов.

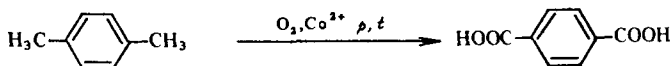
При окислении предельных углеводов конечными продуктами реакции являются карбоновые кислоты, хотя в определенных условиях можно получить и некоторые промежуточные соединения — спирты, альдегиды или кетоны.

Алкильные группы предельных углеводов нормального строения окисляются лишь в очень жестких условиях (при нагревании с хромовой смесью). Значительно легче идет окисление, если они находятся при двойной связи или у ароматического ядра. Процесс характеризуется селективностью и в зависимости от природы окислителя получают различные кислородсодержащие продукты.

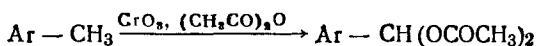
В лабораторной практике окисление алкилпроизводных ароматического ряда до кислот осуществляется хромовой кислотой (дихромат натрия в серной или уксусной кислоте), перманганатом калия в щелочной среде, азотной кислотой. В последнем случае необходимо помнить о возможности образования нитросоединений. Например:



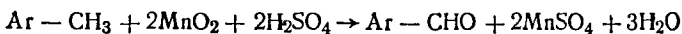
Особое место занимают методы каталитического окисления алкилпроизводных ароматического ряда кислородом воздуха в присутствии солей кобальта или марганца. Обычно эти процессы осуществляют под давлением с использованием растворителей (чаще всего уксусной кислоты):



Окисление алкилароматических соединений до альдегидов сопряжено с определенными трудностями, так как образующийся альдегид окисляется легче, чем метильная группа. Однако при окислении в среде уксусного ангидрида удается выделить альдегид в виде диацетата:

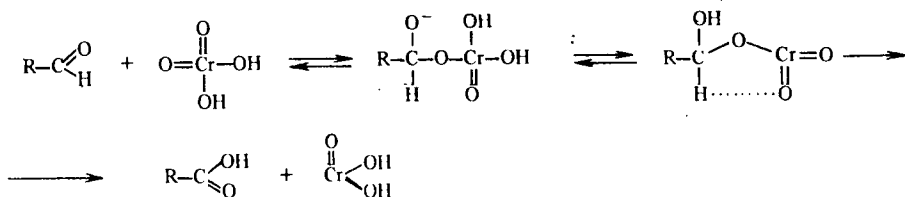


Альдегид можно также получить при использовании в качестве окислителя диоксида марганца:



Окисление первичных спиртов до альдегидов и вторичных до кетонов проводят дихроматом, хотя выход альдегидов не превышает 60%. Окисление вторичных спиртов осуществляется легче, чем первичных, вследствие большей стабильности образующихся кетонов. Вторичные спирты легко окисляются хромовым ангидридом в ацетоне и даже диметилсульфоксидом в уксусном ангидриде.

Для окисления первичных спиртов и альдегидов до соответствующих кислот пригодны все окислители, которые способны превращать спирты в альдегиды. При окислении альдегида хромовой кислотой происходят следующие превращения:



Первичные спирты лучше окислять перманганатом калия в щелочной среде, так как в кислой среде промежуточно образующийся альдегид легко переходит в ацеталь, что сказывается на выходе. Если соединение содержит спиртовую и альдегидную группы (альдозы), то альдегидную группу можно избирательно окислить аммиачным раствором оксида серебра. Для одновременного окисления альдегидной и кетонной групп применяют разбавленную азотную кислоту ( $\rho = 1,15 \text{ г/см}^3$ ).

Окисление ароматических углеводородов до хинонов (за исключением бензола) легко осуществляется хромовой кислотой, пероксидом водорода. Бензохинон в лабораторной практике получают окислением гидрохинона дихроматом калия в кислой среде или азотной кислотой.

Хиноны (бензохинон, антрахинон, фенантрахинон) сами обладают свойствами окислителей, превращаясь в соответствующие гидрохиноны.

Выделение продуктов реакции определяется их агрегатным состоянием: жидкие вещества экстрагируют из реакционной массы подходящим растворителем, твердые выделяют фильтрованием.

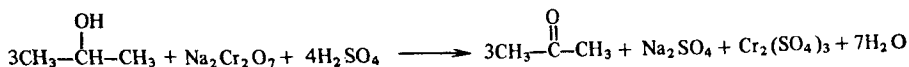
Кислоты, получаемые окислением в щелочной среде, выделяют подкислением реакционного раствора.

**Меры предосторожности.** Проведение синтезов с кислотами (хромовой, азотной) требует использования защитных очков, перчаток. В случае применения кислорода следует соблюдать правила работы со сжатыми газами (работа в вытяжном шкафу, отсутствие веществ, способных к окислению и возгоранию).

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Идентификацию продуктов окисления вследствие их разнообразия проводят по полосам поглощения соответствующих функциональных групп в ИК-спектрах (приложение II) и химическим сдвигам протонов, входящих в состав этих или соседних с ними групп (приложение III).

### 4.10.1. Ацетон



**Реактивы:** изопропиловый спирт — 15,6 г (20 мл); дихромат натрия — 15 г; серная кислота ( $\rho=1,84$  г/см<sup>3</sup>) — 33,1 г (18 мл).

**Посуда и оборудование:** колба двугорлая вместимостью 200 мл; холодильник водяной; капельная воронка; термометр; колба Вюрца; баня водяная.

В двугорлую колбу, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 20 мл изопропилового спирта. Отдельно готовят хромовую смесь, растворяя 15 г дихромата натрия в 60 мл воды и смешивая полученный раствор с 18 мл концентрированной серной кислоты (осторожно прибавляют кислоту в водный раствор дихромата). Полученную хромовую смесь из капельной воронки небольшими порциями (по 1...2 мл) прибавляют в колбу. Сразу начинается реакция окисления, сопровождаемая сильным разогреванием реакционной массы. Следующую порцию окислителя добавляют после того, как реакция замедляется.

После прибавления всей хромовой смеси колбу нагревают на водяной бане в течение 10 мин. Затем реакционную смесь охлаждают, переливают в колбу Вюрца с нисходящим холодильником и отгоняют ацетон на водяной бане, собирая фракцию, кипящую в пределах 55...58°C.

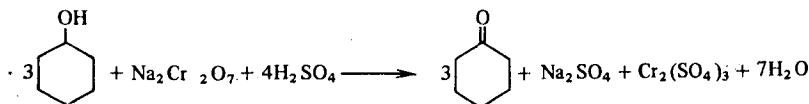
Выход ацетона 10 г (66,3% от теоретического).

Ацетон (пропанон-2) — бесцветная прозрачная жидкость с характерным запахом, смешивается с водой во всех отношениях. Т. кип. 56,24°C,  $\rho_4^{30}=0,7908$ ,  $n_D^{20}=1,3590$ .

Спектр ЯМР: синглет 2,07 м. д.

Хроматография, пластинки «Силуфол», система тетрахлорид углерода — гексан — этилацетат (10:2:1).  $R_f=0,61$ .

### 4.10.2. Циклогексанон





**Реактивы:** циклогексанол — 13 г (14 мл); дихромат натрия — 13,8 г; серная кислота ( $\rho=1,84 \text{ г/см}^3$ ) — 22 г (12 мл); диэтиловый эфир; карбонат калия (безводный); сульфат натрия (безводный).

**Посуда и оборудование:** колба трехгорлая вместимостью 500 мл; мешалка; капельная воронка; делительная воронка; термометр; колба Вюрца; холодильник водяной; стакан вместимостью 250 мл.

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещают 15 г циклогексанола и 20 мл диэтилового эфира. Содержимое колбы охлаждают до 0...5°C. Отдельно в стакане готовят хромовую смесь, растворяя 13,8 г дихромата натрия в 150 мл воды и смешивая полученный раствор с 12 мл концентрированной серной кислоты (осторожно прибавляют кислоту в водный раствор дихромата). Полученную хромовую смесь из капельной воронки небольшими порциями прибавляют в колбу при работающей мешалке, поддерживая температуру не выше 5°C. После прибавления окислителя продолжают перемешивание реакционной массы в течение 3 ч при комнатной температуре. Затем смесь переносят в делительную воронку и экстрагируют эфиром два раза порциями по 30 мл. Объединенные эфирные вытяжки встряхивают с безводным карбонатом калия, отделяют его и сушат сульфатом натрия.

Далее экстракт помещают в колбу Вюрца, отгоняют сначала на водяной бане эфир, а оставшийся циклогексанон перегоняют на газовой горелке с сеткой, собирая фракцию с т. кип. 155...157°C.

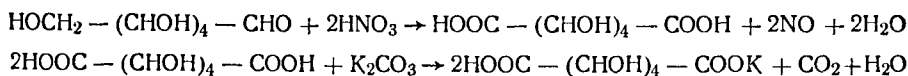
Выход 12 г (80% от теоретического).

Циклогексанон — бесцветная жидкость. Ограниченно растворим в воде, растворим в спирте, эфире. Т. кип. 156,7°C; 47°C (при 2 кПа или 15 мм рт. ст.);  $r_4^2=0,9478$ ;  $n_D^{20}=1,4507$ .

УФ-Спектр (в гексане) [ $\lambda_{\text{макс}} (\lg \epsilon)$ ]: 285 нм (1,15).

Хроматография: на оксиде алюминия, система циклогексан — диэтиловый эфир (4:1).  $R_f=0,24$ .

### 4.10.3. Монокалиевая соль сахарной кислоты



**Реактивы:** глюкоза — 14 г; азотная кислота, 25%-ная — 85 мл; карбонат калия; уксусная кислота (ледяная); активированный уголь.

**Посуда и оборудование:** чашка фарфоровая; стакан химический вместимостью 50 мл — 2 шт.; баня водяная.

**(Работу проводить в вытяжном шкафу!)**

В фарфоровой чашке смешивают 14 г глюкозы с 85 мл 25%-ного раствора азотной кислоты и нагревают на слабо кипящей водяной бане, непрерывно помешивая жидкость стеклянной палочкой. Смесь выдерживают на водяной бане до прекращения выделения оксидов азота (признак завершения реакции окисления) и достижения содержимым консистенции сиропа желтовато-корич-

невого цвета. Затем к сиропообразной массе для растворения добавляют 2,5 мл воды. Нагревая на водяной бане, смесь нейтрализуют порошком карбоната калия до щелочной реакции по лакмусу. При этом получается хорошо растворимая средняя калиевая соль сахарной кислоты. Раствор охлаждают и при помешивании стеклянной палочкой прибавляют по каплям ледяную уксусную кислоту до тех пор, пока раствор не станет пахнуть уксусной кис-

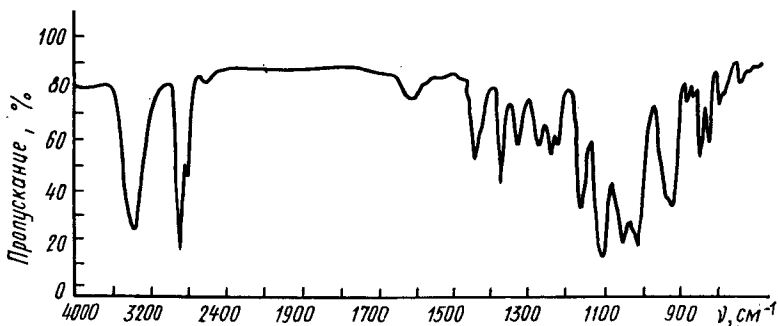


Рис. 57. ИК-Спектр сахарной кислоты

лотой, это указывает на то, что вся средняя соль перешла в кислоту, после чего раствор оставляют стоять на ночь. Выпавшие окрашенные кристаллы монокалиевой соли сахарной кислоты отфильтровывают, переносят в небольшой стакан, растворяют в возможно меньшем количестве воды (около 15 мл), добавляют мелкий активированный уголь (до 0,1 г) и кипятят 1...3 мин. Горячую смесь фильтруют через складчатый фильтр в маленькую колбу или стаканчик. При охлаждении образуются бесцветные кристаллы кислого сахарнокислого калия. Их отделяют фильтрованием и сушат на воздухе.

Выход около 5 г (26% от теоретического).

Сахарная кислота растворима в воде, спирте, нерастворима в эфире. Т. пл. 125...126°C (с разложением).

ИК-Спектр — рис. 57.

#### 4.10.4. Пирозлиезовая кислота



**Реактивы:** фурфурол — 10 г; гидроксид натрия — 20 г; перманганат калия — 13,6 г; соляная кислота ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ).

**Посуда и оборудование:** стакан вместимостью 750 мл; капельная воронка; термометр; мешалка; чашка фарфоровая; баня водяная; парообразователь,

В стакан, снабженный мешалкой, термометром и капельной воронкой, вливают раствор 20 г гидроксида натрия в 200 мл воды и прибавляют 10 г свежеперегнанного фурфурола. Затем при перемешивании и температуре 10...15°C из капельной воронки приливают раствор 13,6 г перманганата калия в 250 мл воды. После загрузки всего раствора перманганата калия перемешивание ведут еще 5 мин, затем пропускают водяной пар из парообразователя и нагревают им смесь почти до кипения. Образовавшийся диоксид марганца отфильтровывают, к фильтрату прибавляют соляную кислоту до нейтральной или слабощелочной реакции и выпаривают его в фарфоровой чашке сначала быстро на газовой горелке с сеткой, а затем медленно на водяной бане до объема 100 мл.

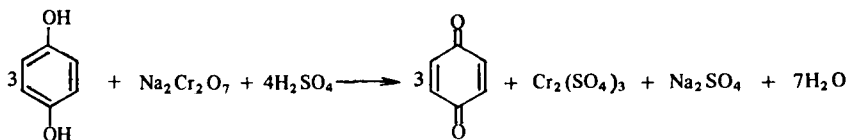
Раствор охлаждают до 0°C и осторожно подкисляют холодной концентрированной соляной кислотой до кислой реакции. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из небольшого количества воды. Сушат на воздухе.

Выход 8 г (70% от теоретического).

Пирозлиезовая (2-фуранкарбоновая) кислота кристаллизуется в виде бесцветных игл или листочков, плохо растворяется в воде (при 0°C 2,7%, при 100°C 25%), растворяется в спирте, эфире. Т. пл. 133°C, при 100°C возгоняется.

УФ-Спектр [ $\lambda_{\text{макс}}$  (lg  $\epsilon$ ): 243 нм (4,03)].

#### 4.10.5. *n*-Бензохинон



**Реактивы:** гидрохинон — 4 г; дихромат натрия — 14 г; серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) — 5 г (2,7 мл); бензол — 40 мл; хлорид кальция (безводный).

**Посуда и оборудование:** колба коническая вместимостью 250 мл; колба круглодонная вместимостью 100 мл; делительная воронка; термометр; баня водяная; холодильник водяной; колба Вюрца.

В конической колбе в 100 мл воды при 50°C растворяют 4 г гидрохинона, добавляют по каплям 2,7 мл концентрированной серной кислоты, охлаждают смесь и при температуре не выше 20°C приливают раствор 14 г дихромата натрия в 7 мл воды. Сначала образуется темно-зеленый осадок хингидрона — комплексного эквимолекулярного соединения *n*-бензохинона и гидрохинона; по мере добавления дихромата натрия цвет осадка переходит в желто-зеленый. Затем смесь охлаждают до 10°C; осадок *n*-бензохинона отфильтровывают и промывают небольшим количеством холодной воды.

Из водного фильтрата извлекают бензолом (два раза по 20 мл)

дополнительное количество продукта. Соединенные бензольные вытяжки переносят в колбу с обратным холодильником, прибавляют ранее отфильтрованный осадок и нагревают на водяной бане до полного растворения *n*-бензохинона. В теплый (но не кипящий) раствор помещают безводный хлорид кальция и нагревают до тех пор, пока жидкость не станет прозрачной. Раствор фильтруют от хлорида кальция в колбу Вюрца и медленно отгоняют бензол на водяной бане, пока объем раствора уменьшится при-

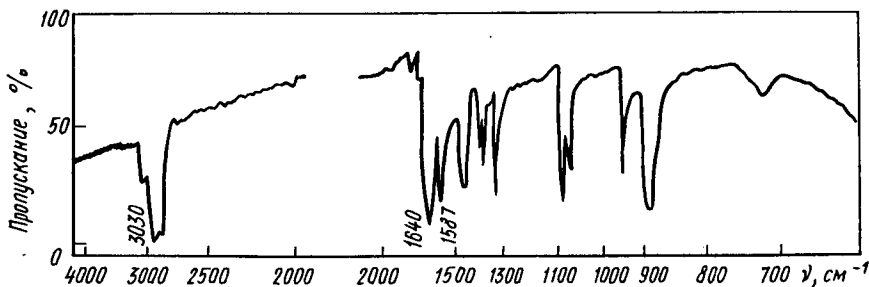


Рис. 58. ИК-Спектр *n*-бензохинона

мерно в два раза. Из остатка раствора, охлажденного в ледяной воде, выпадают кристаллы *n*-бензохинона, которые отфильтровывают и сушат на воздухе.

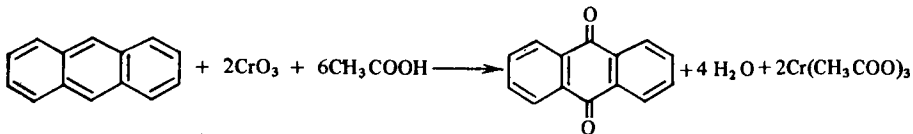
Выход 3,1 г (80% от теоретического).

*n*-Бензохинон (*n*-хинон) — кристаллическое вещество золотисто-желтого цвета с характерным едким запахом; мало растворим в холодной воде, хорошо — в горячей воде, спирте, эфире, бензоле, возгоняется, летуч на воздухе, т. пл. 115,7°C,  $\rho_4^{20} = 1,3180$ .

ИК-Спектр — рис. 58.

Хроматография: пластинки «Силуфол», система гексан — этилацетат (17:1), растворитель — ацетон.  $R_f = 0,22$ .

#### 4.10.6. Антрахинон



**Реактивы:** антрацен — 5 г; оксид хрома (VI) — 20 г; уксусная кислота (ледяная) — 300 мл.

**Посуда и оборудование:** колба двугорлая вместимостью 500 мл; холодильник водяной; капельная воронка; стакан вместимостью 1000 мл; колба коническая вместимостью 250 мл — 2 шт.

В двугорлой колбе, снабженной капельной воронкой и обратным холодильником, растворяют при нагревании 5 г антрацена в

200 мл ледяной уксусной кислоты. Содержимое доводят до легкого кипения и из капельной воронки медленно приливают окислительную смесь. Ее готовят заранее из 20 г оксида хрома(VI), 20 мл воды и 80 мл ледяной уксусной кислоты. После введения всего раствора окислителя, на что требуется приблизительно 1 ч, реакционную массу выдерживают при температуре кипения еще 15 мин (на окончание реакции окисления указывает окрашивание массы в зеленый цвет). Смесь выливают в стакан с 500 мл воды и оставляют на ночь. Выпавший за это время желтый осадок отфильтровывают, промывают водой и влажный перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты.

Выход около 4 г (68,5% от теоретического).

Антрахинон — кристаллическое вещество в виде светло-желтых ромбов, нерастворим в воде, трудно растворим в спирте, эфире, хорошо — в анилине, горячем толуоле, концентрированной серной кислоте. Температура плавления антрахинона 286°C.

ИК-Спектр — рис. 59.

Хроматография: см. работу 4.10.5.  $R_f = 0,42$ .

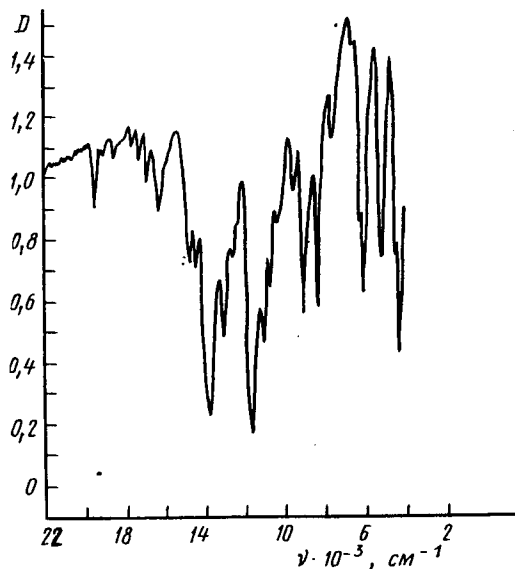
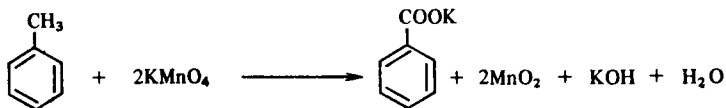


Рис. 59. ИК-Спектр антрахинона

#### 4.10.7. Бензойная кислота



Реактивы: толуол — 5 г (5,75 мл); перманганат калия — 17 г; соляная кислота ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ).

Посуда и оборудование: колба круглодонная вместимостью 500 мл; холодильник шариковый; баня песчаная; стакан вместимостью 750 мл; колба коническая вместимостью 250 мл.

В круглодонной колбе, снабженной шариковым холодильником, кипятят на песчаной бане в течение 4 ч 5,75 мл толуола с 350 мл воды и 17 г мелко растертого перманганата калия. Для равномерного кипения в колбу бросают несколько «кипелок». После завершения реакции раствор в колбе над осадком диоксида марганца должен быть бесцветным. Если реакционная смесь остается окрашенной, обесцвечивания достигают прибавлением 1 мл спирта или 0,5 г щавелевой кислоты при нагревании.

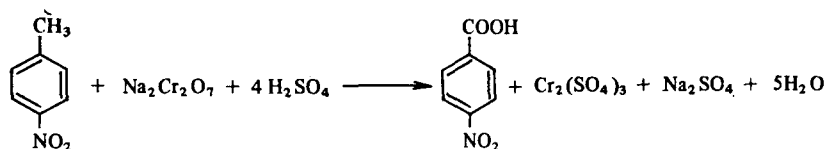
Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр, осадок диоксида марганца промывают небольшим количеством горячей воды. Фильтрат упаривают в стакане до объема 50 ... 100 мл и отфильтровывают от вновь выпавшего оксида марганца(IV). Промыв осадок 5 мл горячей воды, объединенный фильтрат подкисляют концентрированной соляной кислотой до кислой реакции по индикаторной бумаге. При этом осаждается бензойная кислота, которую отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды и сушат.

Выход 5 г (75% от теоретического).

Бензойная кислота — белое кристаллическое вещество в виде пластинок, плохо растворяется в холодной воде, лучше — в горячей (0,27 г в 100 мл при 18°C и 5,9 г в 100 мл при 100°C). Хорошо растворяется в хлороформе, ацетоне, бензоле. Т. пл. 122°C,  $\rho_4^{15} = 1,2659$ .

Константы см. в работе 4.9.6.

#### 4.10.8. *n*-Нитробензойная кислота



Реактивы: *n*-нитротолуол — 6,85 г; дихромат натрия — 21 г; серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ); гидроксид натрия, 5%-ный раствор.

Посуда и оборудование: колба трехгорлая вместимостью 250 мл; холодильник водяной; капельная воронка; мешалка; стакан.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 45 мл воды, 21 г дихромата натрия и 6,85 г *n*-нитротолуола. При перемешивании из капельной воронки начинают приливать 28 мл концентрированной серной кислоты. Сразу же происходит разогревание, *n*-нитротолуол плавится и начинается его энергичное окисление. Скорость внесения серной кислоты регулируют так, чтобы кипение реакционной массы было не слишком бурным.

По завершении внесения серной кислоты реакционную смесь выдерживают еще 30 мин при слабом кипении на газовой горелке.

ке с сеткой. Затем в колбу вливают 60 мл воды и содержимое ее охлаждают. Выделившуюся *n*-нитробензойную кислоту, загрязненную солями хрома, отфильтровывают и растворяют в 5%-ном растворе гидроксида натрия. Раствор натриевой соли *n*-нитробензойной кислоты отделяют фильтрованием от гидроксида хрома и разлагают прибавлением концентрированной серной кислоты до кислой реакции по индикаторной бумаге. При этом выпадает желтый кристаллический осадок *n*-нитробензойной кислоты, который отфильтровывают и промывают водой до нейтральных промывных вод. Сушат при температуре 100°C на воздухе.

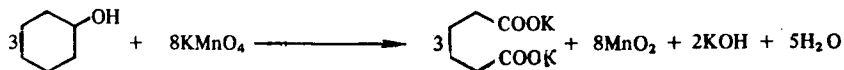
Выход 5 г (60% от теоретического).

*n*-Нитробензойная кислота — кристаллическое вещество желтого цвета, плохо растворима в воде, хорошо — в эфире, спирте, горячей воде. Т. пл. 240°C, возгоняется.

УФ-Спектр [ $\lambda_{\text{макс}}$  (lg  $\epsilon$ ): 253 нм (4,15), 280 нм (3,38), 400 нм (1,40). Спектр ЯМР (в  $\text{CCl}_4$ ): дублет дублетов 8,38 и 8,24 м. д., синглет 9,33 м. д.

Хроматография: см. работу 4.1.1.  $R_f=0,78$ .

#### 4.10.9. Адипиновая кислота



**Реактивы:** циклогексанол — 5 г (5,3 мл); перманганат калия — 22,5 г; карбонат натрия — 10 г; серная кислота ( $\rho=1,84$  г/см<sup>3</sup>) — 18,4 г (10 мл).

**Посуда и оборудование:** колба трехгорлая вместимостью 100 мл; мешалка; термометр; стакан; баня водяная; колба коническая.

В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и термометром, растворяют 10 г карбоната натрия в 50 мл воды. В полученный раствор вливают 5,3 мл циклогексанола и затем при перемешивании небольшими порциями вносят 22,5 г перманганата калия. Температуру реакционной массы поддерживают около 30°C, для чего колбу время от времени охлаждают в водяной бане. После

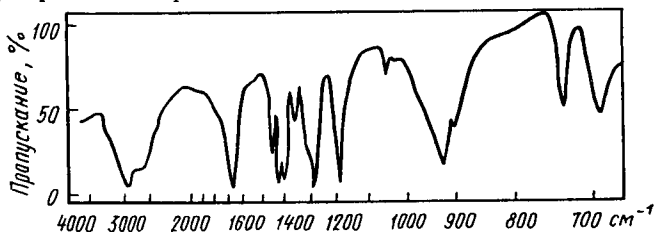


Рис. 60. ИК-Спектр адипиновой кислоты

завершения реакции диоксид марганца отфильтровывают и адипиновую кислоту осаждают прибавлением 10 мл концентрированной серной кислоты. Осадок отделяют фильтрованием и сушат.

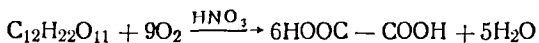
Выход 5 г (68,5% от теоретического).

Адипиновая кислота (гексан-1,6-диовая кислота) — бесцветное кристаллическое вещество, плохо растворима в воде, эфире, хорошо — в спирте. Т. пл. 151 ... 153°C.

ИК-Спектр — рис. 60.

Хроматография: см. работу 4.7.1.  $R_f=0,42$ .

#### 4.10.10. Щавелевая кислота



**Реактивы:** тростниковый или свекловичный сахар — 5 г; азотная кислота ( $\rho=1,38$  г/см<sup>3</sup>) — 40 г (29 мл).

**Посуда и оборудование:** колба коническая вместимостью 200 мл; колбы конические вместимостью 250 мл — 2 шт.; фарфоровая чашка; баня водяная.

**(Работу проводить в вытяжном шкафу!)**

В конической колбе нагревают 5 г растертого в порошок сахара с 29 мл концентрированной азотной кислоты. Как только начнется выделение бурых паров оксидов азота, нагревание прекращают. Реакция окисления самопроизвольно протекает еще некоторое время. Затем, когда выделение бурых паров заканчивается, жидкость выливают в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане до объема 35 ... 40 мл. При охлаждении из раствора выкристаллизовывается щавелевая кислота. Ее отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды.

Выход 2 г, считая на безводную кислоту (25% от теоретического).

Щавелевая (этанodioвая) кислота — бесцветное вещество, кристаллизующееся с двумя молекулами воды, температура плавления кристаллогидрата 101,5°C. Безводная щавелевая кислота плавится при 189,5°C с разложением. Растворяется в этиловом спирте, в воде (9,5 г в 100 мл при 15°C; 120 г в 100 мл при 100°C).

Хроматография: пластинки «Силуфол», система *n*-бутанол — муравьиная кислота — вода (25:2,5:29,7), проявитель — смесь 2 г глюкозы, 2 мл анилина, 20 мл воды и 60 мл *n*-бутанола.  $R_f=0,46$ .

#### Вопросы и упражнения

1. Какие вещества могут образоваться при окислении *n*-бутилового спирта дихроматом калия в присутствии серной кислоты? Напишите уравнения реакций.

2. Какие соединения образуются при окислении спиртов: а) бензилового; б) циклогексанола?

3. Какие вещества образуются при окислении: а) пропионового альдегида; б) изомасляного альдегида; в) метилпропилкетона; г) дипропилкетона; д) метилизобутилкетона? Напишите уравнения реакций. Укажите условия окисления альдегидов и кетонов,



4. При окислении углеводорода состава  $C_9H_{12}$  была получена бензойная кислота. Какова структурная формула исходного углеводорода?

5. *p*- и *o*-Нитротолуолы окисляются в соответствующие кислоты хромовой смесью. Рассчитайте, сколько нужно дихромата натрия для окисления 1 моль исходного вещества.

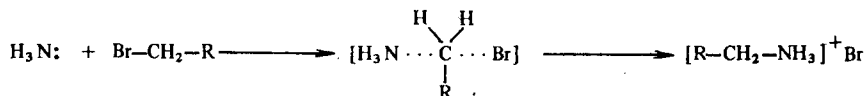
#### 4.11. АМИНИРОВАНИЕ

Реакции, сопровождающиеся введением в молекулу органического соединения амино-, алкиламино- и ариламиногрупп, называют аминированием.

К аминированию относят получение аминов из галогенпроизводных, гидроксидов и оксосоединений, амидов, гидразидов и гидроксамовых кислот, а также синтез амидов из кислот, эфиров, ангидридов и галогенангидридов.

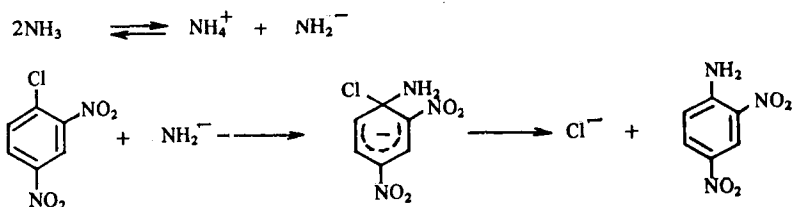
#### МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

К наиболее распространенным реакциям этого типа относится открытое в 1850 г. Гофманом взаимодействие галогеналкилов с аммиаком и аминами. Оно представляет собой процесс бимолекулярного нуклеофильного замещения, включающего образование переходного состояния:



По аналогичной схеме протекает взаимодействие вторичных и третичных аминов. Амины по сравнению с аммиаком являются более сильными нуклеофильными агентами, поэтому замещение галогена алкиламиногруппой протекает быстрее.

Нуклеофильное замещение галогена в ароматическом ряду включает стадию образования анионного  $\sigma$ -комплекса — промежуточного продукта присоединения нуклеофильного агента к субстрату:



Для введения аминогруппы наиболее широко используют водный раствор аммиака определенной концентрации и соли аммония (карбонат, сульфат, хлорид, ацетат, формиат и др.). В практике аминирования производных ароматических углеводов используют соединения аммиака с хлоридом кальция и цинка, получаемые насыщением газообразным аммиаком растворов соответствующих солей. Для получения вторичных и третичных аминов используют соответствующие моноалкил- (арил-) и диалкил (арил) амины. В ароматическом ряду применяют также гидроксиламин и амиды металлов.

### УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ

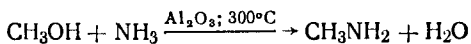
Количество реагентов, температура реакции и другие условия проведения процесса аминирования определяются типом реакции и строением субстрата.

**По реакции Гофмана** алкилгалогениды обычно обрабатывают водным или спиртовым раствором аммиака. В зависимости от соотношения реагентов получают смесь первичного, вторичного и третичного аминов, а также четвертичной аммониевой соли. Введение в реакционную смесь большого избытка аммиака увеличивает выход первичного амина, а избыток алкилгалогенида приводит к повышению выхода третичного амина. Аммиак, находящийся в избытке, способен вступать в реакцию с солями аминов, образуя алкиламин. Для получения третичного амина соль четырехзамещенного аммониевого основания обрабатывают при нагревании раствором щелочи.

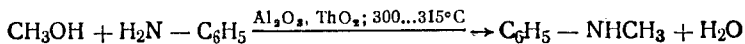
Замена галогена, непосредственно связанного с ароматическим ядром, амино- или алкиламиногруппой, определяется степенью активации его к нуклеофильному замещению. Например, реакция 2,4-динитрохлорбензола с указанными выше нуклеофильными реагентами в гомогенных условиях протекает с количественным выходом при комнатной температуре за несколько минут. В неактивированных системах, таких, как хлорбензол,  $\alpha$ -хлорнафталин, *n*-хлоранилин, образование аминов или *N*-алкиламинов происходит при температуре свыше 200°C и только в присутствии катализаторов, в качестве которых широко используются либо мелко раздробленная металлическая медь, либо, чаще, соединения меди:  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

**Аминирование спиртов.** В спиртах замещением гидроксильной группы аминогруппой осуществляется в тех случаях, когда соответствующие галогеналкилы мало доступны или когда при многотоннажном производстве технология процесса достаточно проста.

Так, метиламин в промышленности получают из метанола и аммиака под давлением в присутствии оксида алюминия:

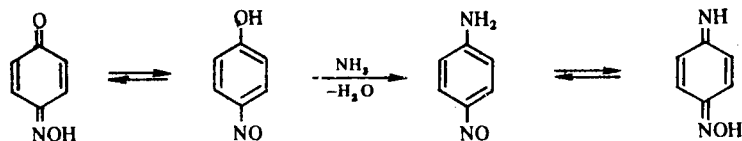


В почти аналогичных условиях осуществляют и синтез монометиланилина:

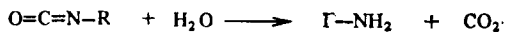
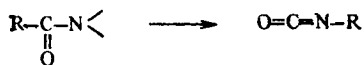
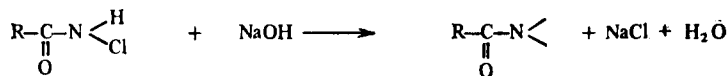
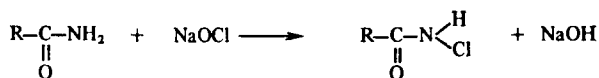


Во всех случаях процесс протекает дальше с образованием вторичных и третичных аминов. Кроме оксидов алюминия и тория в качестве катализаторов применяют также  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{MgO}$  и др.

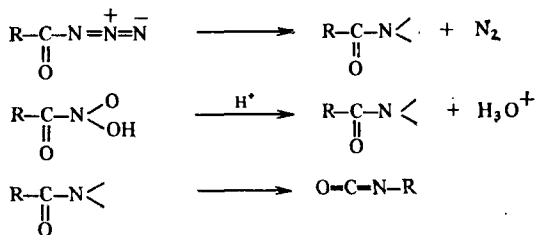
**Аминирование фенолов** в зависимости от природы заместителей протекает с различной легкостью. Если сам фенол с аммиаком и аминами взаимодействует в присутствии хлоридов некоторых металлов (Fe, Co, Mn, Cu, Sn) или их смеси только при температуре  $350^\circ\text{C}$  и выше, то нитрофенол превращается в нитроанилин при нагревании с растворами аммонийных солей на водяной бане. Легкость аминирования во втором случае объясняется возможностью существования нитрофенола в виде таутомерной хиноноксимной формы:



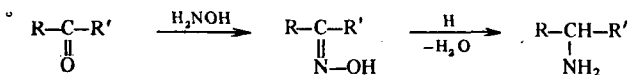
Среди реакций другого типа, приводящих к образованию аминов, следует отметить гидролиз изоцианатов (Вюрц, 1848), перегруппировку амидов кислот в амины по Гофману:



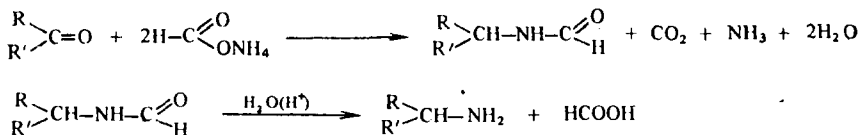
По аналогичной схеме протекает перегруппировка гидразидов кислот (Курциус) и гидроксамовых кислот (Люссен) в изоцианаты:



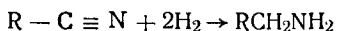
и далее, как в случае перегруппировки Гофмана. В лабораторной практике для получения аминов часто используются оксосоединения, которые переводят в соответствующий оксим или гидразон, а затем восстанавливают в целевой продукт:



Более удобной в этом плане является реакция Лейкарта — нагревание альдегидов и кетонов с муравьинокислым аммонием:



Среди других способов получения первичных аминов селективным процессом является каталитическое гидрирование нитрилов на палладиевом катализаторе или их восстановление с помощью натрия в спирте:



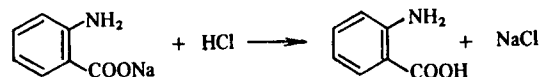
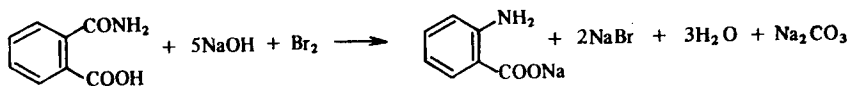
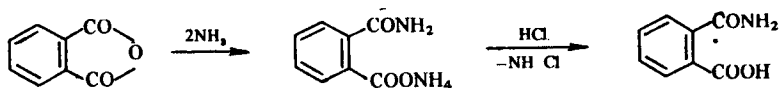
К реакциям аминирования следует отнести взаимодействие кислот и их производных с аммиаком и аминами, также протекающее по механизму нуклеофильного замещения (см. с. 163—166). По традиции они рассматриваются как реакции ацилирования.

**Выделение аминов** осуществляют обычными приемами выделения жидких и твердых веществ. В случае получения смесей первичных, вторичных и третичных аминов используют фракционную перегонку.

**Техника безопасности.** Меры предосторожности при выполнении синтезов определяются выбранной методикой и используемыми реактивами. Следует учитывать также, что получаемые амины являются токсичными веществами и поэтому работать с ними необходимо в вытяжном шкафу, надев на руки перчатки.

**Идентификация.** Идентификацию аминов см. гл. IX.

### 4.11.1. Антралиловая кислота



**Реактивы:** фталевый ангидрид — 10 г; аммиак, 10%-ный водный раствор ( $\rho = 0,96 \text{ г/см}^3$ ) — 40 мл; соляная кислота (1:1) — 50 мл; гидроксид натрия, 10%-ный раствор — 120 мл; бром — 8,1 г (2,6 мл); сульфит натрия; уксусная кислота, 30%-ная — 20 мл.

**Посуда и оборудование:** колбы конические вместимостью 100, 150 и 250 мл (2 шт.); чашка фарфоровая; баня водяная; баня ледяная.

**Получение фталаминовой кислоты.** В коническую колбу вместимостью 100 мл вносят 10 г тщательно растертого фталевого ангидрида и приливают 40 мл 10%-ного раствора аммиака. Смесь энергично взбалтывают, в результате чего через 2...3 мин почти весь фталевый ангидрид растворяется и образуется аммонийная соль фталаминовой кислоты. Разогревшуюся смесь быстро охлаждают, отфильтровывают и выделяют свободную фталаминовую кислоту добавлением 32 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты. Колбу охлаждают водой под краном при энергичном взбалтывании, отсасывают выпавшие кристаллы фталаминовой кислоты на воронке Бюхнера и промывают их на фильтре очень небольшим количеством холодной воды. Фталаминовую кислоту высушивают на воздухе между листами фильтровальной бумаги или в вакуум-эксикаторе над серной кислотой.

Выход 10 г (90% от теоретического), т. пл. 148...149°C. Температуру плавления фталаминовой кислоты следует определять быстро, так как иначе могут образоваться продукты внутримолекулярной конденсации между амино- и карбоксильной группами.

**Получение антралиловой кислоты.** В коническую колбу вместимостью 150 мл наливают 70 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия и по каплям при энергичном взбалтывании и охлаждении добавляют 2,6 мл брома (под тягой!). Для завершения реакции образования гипобромита натрия раствор выдерживают 15...20 мин.

В конической колбе вместимостью 250 мл растворяют 8,3 г фталаминовой кислоты в 50 мл 10%-ного раствора гидроксида

натрия и при охлаждении холодной водой и энергичном перемешивании прибавляют порциями по 10 мл раствор гипобромита натрия. Полученный раствор оставляют стоять 30 мин, а затем приливают немного концентрированного раствора сульфита натрия для связывания избытка гипобромита. К реакционной смеси осторожно небольшими порциями прибавляют 18 мл разбавленной (1 : 1) соляной кислоты (в вытяжном шкафу!). Жидкость при этом сильно вспенивается вследствие выделения оксида углерода (IV) и оксида серы (IV). Раствор переливают в фарфоровую чашку и упаривают на водяной бане до объема 50 мл. Затем

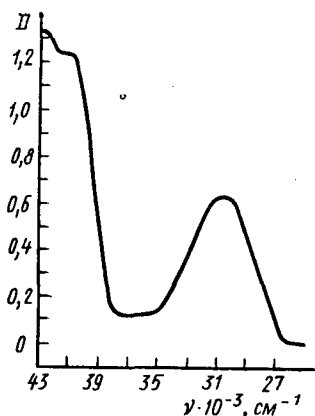


Рис. 61. УФ-Спектр антраниловой кислоты

фильтруют и осаждают антраниловую кислоту 20 мл 30%-ного раствора уксусной кислоты. Раствор охлаждают в ледяной бане, отсасывают выделившуюся антраниловую кислоту и очищают ее перекристаллизацией из воды. Сушат продукт при температуре около 100°C.

Выход 5 г (73% от теоретического).

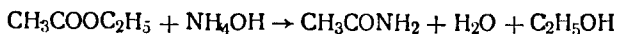
Антраниловая (о-аминобензойная) кислота — бесцветное кристаллическое вещество, трудно растворимое в воде (0,36 г в 100 мл при 14°C). Хорошо растворима в горячей воде, спирте, эфире, уксусной кислоте, бензоле, сероуглероде. Т. пл. 145°C. Растворы антраниловой кислоты обладают

голубой флуоресценцией и сладким вкусом.

УФ-Спектр — рис. 61.

Хроматография: см. работу 4.1.1.  $R_f = 0,73$ .

#### 4.11.2. Ацетамид



**Реактивы:** этилацетат — 50 г; аммиак, 25%-ный раствор — 75 г; аммиак газообразный (из баллона).

**Посуда и оборудование:** колба плоскодонная вместимостью 250 мл; колба Вюрца; холодильник водяной; холодильник воздушный; установка для перегонки в вакууме; баня ледяная; воронка Шотта.

В плоскодонной колбе с притертой пробкой смешивают 50 г этилацетата и 75 г 25%-ного раствора аммиака. Охлаждая смесь до 8...10%, ее насыщают газообразным аммиаком до получения гомогенной жидкости. Колбу закрывают пробкой и оставляют на два дня в холодильнике. Затем реакционную массу переливают в колбу Вюрца и перегоняют сначала с водяным (до 150°C), а потом с воздушным холодильником. В интервале 190...225°C соби-

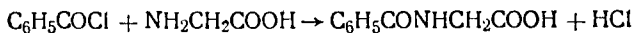
рают фракцию ацетамида, который застывает в приемнике. Полученный продукт отжимают на воронке Шотта, сушат в эксикаторе над серной кислотой и еще раз перегоняют при атмосферном давлении или в вакууме, либо перекристаллизовывают из эфира.

Выход 22 г (69% от теоретического).

Ацетамид — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, спирте, глицерине, ограничено — в хлороформе, эфире. Т. пл. 81°C, т. кип. 222°C.

Хроматография: см. работу 4.1.1.  $R_f=0,86$ .

### 4.11.3. Гиппуровая кислота



**Реактивы:** аминокусусная кислота — 3 г; гидроксид натрия — 2,1 г; хлористый бензоил — 6,2 г; соляная кислота ( $\rho=1,19$  г/см<sup>3</sup>); диэтиловый эфир.

**Посуда и оборудование:** колба коническая вместимостью 50 мл; колбы конические вместимостью 250 мл — 2 шт.

К насыщенному водному раствору 3 г аминокусусной кислоты (глицин, гликоколь) прибавляют 2,1 г гидроксида натрия, растворенного в минимальном количестве воды, и затем при взбалтывании по каплям 6,2 г хлористого бензоила. При этом необходимо следить, чтобы среда все время была щелочной. Когда исчезнет запах хлористого бензоила, жидкость подкисляют соляной кислотой. Через 2 ч отсасывают образовавшиеся кристаллы и, высушив их на воздухе, промывают на фильтре эфиром для удаления примеси бензойной кислоты. Полученный продукт реакции перекристаллизовывают из горячей воды.

..Выход 4,8 г (67% от теоретического).

Гиппуровая (бензоиламидоуксусная) кислота — бесцветное кристаллическое вещество, ограничено растворимое в воде (0,33 г в 100 мл), трудно — в эфире, хорошо — в этаноле; т. пл. 187°C.

### 4.11.4. Бензамид



**Реактивы:** хлористый бензоил — 5 г; карбонат аммония — 9,6 г.

**Посуда и оборудование:** фарфоровая чашка; баня водяная.

В фарфоровой чашке смешивают 9,6 г измельченного карбоната аммония с 5 г хлористого бензоила, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и нагревают на водяной бане под тягой при помешивании в течение 30 мин. Реакционная масса становится сухой. К ней приливают немного воды и нагревают на кипящей водяной бане. При этом следы хлористого бензоила удаляют с водяным паром. После охлаждения отфильтровывают выпавший бензамид и перекристаллизовывают из воды.

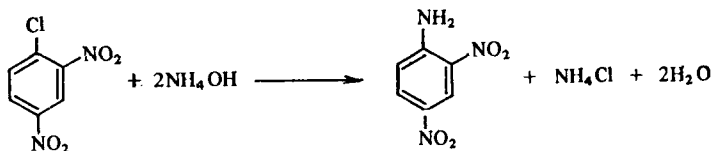
Выход 3 г (69,7% от теоретического).

Бензамид (амид бензойной кислоты) — бесцветное кристаллическое вещество, растворяется в эфире, горячем бензоле, этиловом спирте (17 г в 100 мл при 25°C), в воде (0,58 г в 100 мл при 12°C, 9,35 г в 100 мл при 25°C); т. пл. 130°C.

Спектр ЯМР (в диметилацетамиде): мультиплет 8,32 м. д., 8,01 м. д., 7,32 м. д., синглет 8,10 м. д.

Хроматография: см. работу 4.1.1.  $R_f=0,51$ .

#### 4.11.5. 2,4-Динитроанилин



**Реактивы:** 2,4-динитрохлорбензол — 5,0 г; аммиак, 25%-ный раствор — 18 мл; диметилсульфоксид — 50 мл; соляная кислота, 5%-ная — 50 мл.

**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 150 мл; холодильник шариковый; стакан вместимостью 750 мл.

В круглодонную колбу, снабженную шариковым холодильником, помещают 5,0 г 2,4-динитрохлорбензола, 50 мл диметилсульфоксида и 18 мл 25%-ного водного раствора аммиака. Содержимое осторожно нагревают до кипения на электрической плитке закрытого типа и слабое кипение поддерживают в течение 3 ч. Затем слегка охлажденную реакционную массу вливают в 300 мл холодной воды. Выпавший в осадок 2,4-динитроанилин отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой до нейтральной реакции по индикаторной бумажке и влажный продукт перекристаллизовывают из 5%-ной соляной кислоты. Для перекристаллизации берут 50 мл раствора кислоты и около 0,2 г активированного угля. Так как 2,4-динитроанилин является весьма слабым основанием, то равновесие гидролиза его солянокислой соли практически полностью смещено в сторону свободного основания, поэтому при охлаждении выпадает очищенный целевой продукт.

Выход 3,5 г (78% от теоретического).

2,4-Динитроанилин (2,4-динитрофениламин) — желтое кристаллическое вещество с т. пл. 178—179°C, трудно растворим в горячей воде, умеренно — в спирте, хорошо — в ацетоне, амидных растворителях.

В этом синтезе можно использовать в качестве растворителя вместо диметилсульфоксида диметилацетамид, диметилформамид, метилпирролидон в том же количестве.

ИК-Спектр — рис. 62.

Хроматография: см. работу 4.1.1.  $R_f=0,61$ .



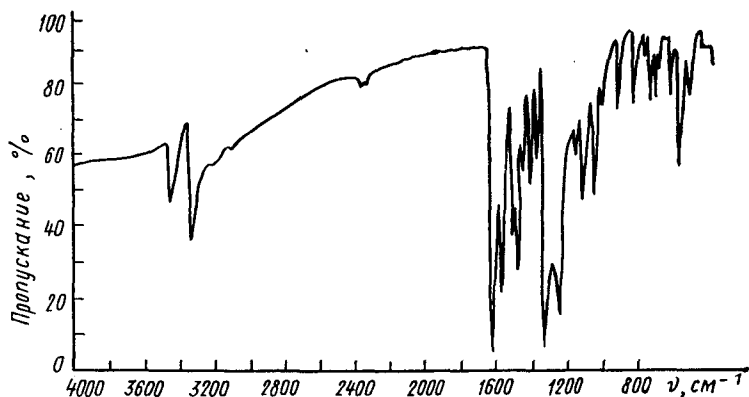


Рис. 62. ИК-Спектр 2,4-динитроанилина (пленка)

#### 4.11.6. 1,3-Диамино-2,4-динитробензол



**Реактивы:** *m*-динитробензол — 5 г; гидрохлорид гидроксилamina — 6,3 г; этиловый спирт — 80 мл; натрий металлический — 1,7 г.

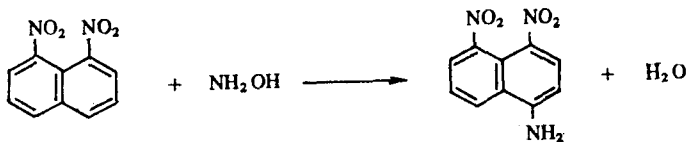
**Посуда и оборудование:** колба коническая вместимостью 50 мл — 2 шт.; колба коническая вместимостью 150 мл — 2 шт.; стакан вместимостью 150 мл.

5 г *m*-динитробензола растворяют на холоду в 20 мл этилового спирта (раствор I). Отдельно готовят спиртовой раствор гидроксилamina. Для этого 1,7 г металлического натрия растворяют в 20 мл этилового спирта, затем в полученный раствор вносят порциями 6,3 г гидрохлорида гидроксилamina. Выпадающий при этом осадок хлорид натрия растворяют прибавлением небольшого количества воды. Этот раствор II фильтруют в стакан и смешивают в нем с раствором I. Реакционную массу охлаждают смесью льда с солью или в морозильной камере холодильника и через 0,5 ч отделяют кристаллы 1,3-диамино-2,4-динитробензола фильтрованием. Из фильтрата высаживанием водой получают еще некоторое количество целевого продукта.

Суммарный выход 5,3 г (84% от теоретического).

После перекристаллизации из спирта 1,3-диамино-2,4-динитробензол имеет т. пл. 253 ... 254°C.

#### 4.11.7. 1,8-Динитро-4-нафтиламин



**Реактивы:** 1,8-динитронафталин — 1 г; гидрохлорид гидроксиламина — 3 г; гидроксид калия — 5 г; этиловый спирт — 100 мл; ацетон.

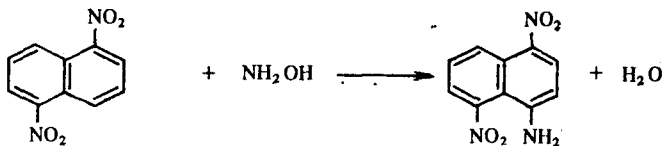
**Посуда и оборудование:** колбы конические вместимостью 150 мл — 2 шт.; стакан вместимостью 500 мл.

К раствору 1 г 1,8-динитронафталина в 50 мл этилового спирта приливают раствор 3 г гидрохлорида гидроксиламина в 25 мл этилового спирта. К полученной смеси при перемешивании в течение 2 мин добавляют предварительно профильтрованный раствор 5 г гидроксида калия в 25 мл этилового спирта. Через 20 мин окрашенную в красный цвет смесь выливают в 300 мл холодной воды. Выпавший в осадок 1,8-динитро-4-нафтиламин отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из разбавленного водой ацетона.

Выход очищенного продукта реакции 0,9 г (85% от теоретического).

1,8-Динитронафталин — желтое кристаллическое вещество с температурой плавления 245 ... 246°C.

#### 4.11.8. 1,5-Динитро-4-нафтиламин



**Реактивы:** 1,5-динитронафталин — 2 г; гидрохлорид гидроксиламина — 6 г; гидроксид калия — 10 г; этиловый спирт — 50 мл; диоксан; ацетон.

**Посуда и оборудование:** колбы конические вместимостью 150 мл — 2 шт.; стакан вместимостью 750 мл.

К раствору 2 г 1,5-динитронафталина в 50 мл диоксана приливают раствор 6 г гидрохлорида гидроксиламина и 10 г растертого в ступке гидроксида калия в 50 мл этилового спирта. Через 20 мин окрашенную в красный цвет смесь выливают в 500 мл холодной воды. Выпавший в осадок 1,5-динитро-4-нафтиламин отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из смеси ацетона с диоксаном.

Выход очищенного продукта реакции 1,4 г (65% от теоретического).

1,5-Динитро-4-нафтиламин — желтое кристаллическое вещество с т. пл. 197 ... 198°C.

#### 4.11.9. Аминокусная кислота



**Реактивы:** монохлоруксусная кислота — 5 г; аммиак, 25%-ный водный раствор — 10 мл; карбонат аммония — 22,5 г; этиловый спирт — 140 мл; активированный уголь.

**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 25 мл; колба коническая вместимостью 50 мл; холодильник прямой; термометр; воронка для горячего фильтрования; водяная баня.

В круглодонную колбу, снабженную нисходящим холодильником и термометром, доходящим почти до дна колбы, помещают 22,5 г карбоната аммония, 10 мл, концентрированного водного раствора аммиака, 5 мл воды и осторожно нагревают на водяной бане до 55°C. При этой температуре в течение 15 мин медленно добавляют раствор 5 г монохлоруксусной кислоты, содержащей 95% чистого вещества, в 4 мл воды. Температура реакционной смеси не должна превышать 60°C. При этой температуре смесь нагревают в течение 4 ч. Затем постепенно повышают температу-

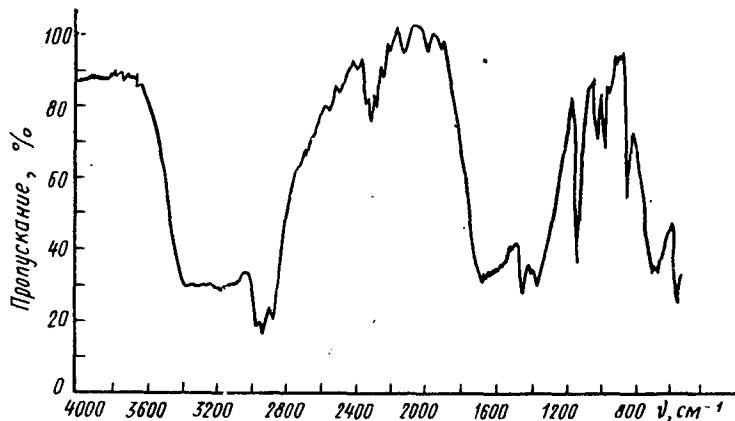


Рис. 63. ИК-Спектр аминокусной кислоты

ру до 80°C и отгоняют аммиак и диоксид углерода в приемник с водой. Под конец смесь нагревают на пламени горелки, пока температура жидкости не достигнет 112°C. После этого добавляют 0,1 г активированного угля, кипятят 10 мин и отфильтровывают горячую жидкость. Фильтрат (около 10 мл) охлаждают до 70°C и смешивают с 40 мл этилового спирта. Через несколько часов образуются кристаллы сырого продукта. Его очищают суспендирова-

нием в течение 2 ч с 20 мл этилового спирта и отсасывают на воронке Бюхнера.

Выход 2,5 (64% от теоретического).

Полученный продукт загрязнен хлоридом аммония. Для окончательной очистки аминокислоту растворяют в небольшом количестве воды (5...7 мл), нагревают до слабого кипения с небольшим количеством активированного угля и фильтруют в горячем виде. При добавлении 75 мл этилового спирта кислота выпадает в осадок, который отфильтровывают и промывают на фильтре 5 мл этилового спирта.

Аминокислота (гликоколь, глицин) — белое кристаллическое вещество с т. пл. 232...236°C, трудно растворяется в этиловом спирте (0,43 г в 100 мл при 25°C), хорошо — в воде (25,3 г в 100 мл при 25°C).

ИК-Спектр — рис. 63.

Хроматография: см. работу 4.5.1.  $R_f = 0,26$ .

### Вопросы и упражнения

1. Пропусканием смеси паров спирта с аммиаком над оксидом алюминия при 300°C получают первичные амины (с примесью вторичных и третичных аминов). Какие амины могут образоваться при пропускании над катализатором следующих спиртов (в смеси с аммиаком): а) пропилового; б) втор-бутилового; в) бутанола-1? Написать уравнения реакций.

2. Действием аммиака на соответствующие галогенопроизводные (реакция Гофмана) получить следующие амины: а) диэтиламин; б) пропиламин; в) триметиламин; г) метилдиэтиламин. Укажите побочные продукты реакций.

3. Получите тремя способами (из галогенангидридов кислот, из ангидридов кислот и из аммонийных солей карбоновых кислот) следующие амиды: а) ацетамид; б) амид пропионовой кислоты; в) амид масляной кислоты.

4. Получите с помощью реакций нуклеофильного замещения: а) N,N-диэтилаллиламин; б) этаноламин; в) триэтиламин.

5. Почему синтез аминов по Гофману из галогенопроизводных и аммиака мало пригоден для получения чистого диэтиламина и дает хорошие результаты при синтезе аминов с большей молекулярной массой, например при синтезе ди-*n*-гексиламина?

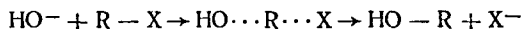
## 4.12. ГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ

К гидроксילированию относят реакции замещения атомов или групп атомов гидроксильной группой. Наиболее распространенными реакциями этого типа являются процессы замещения галогена и сульфогруппы (в ароматическом ряду).

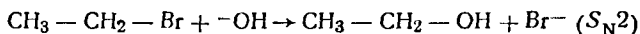
### МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Гидроксילирование — типичный процесс нуклеофильного замещения. В зависимости от строения субстрата реакция протекает либо через переходное состояние (алкилгалогениды), либо через стадию образования промежуточного продукта присоединения

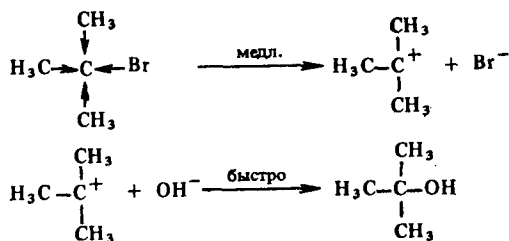
(арилгалогениды). На примере гидролиза алкилгалогенидов схемы превращений выглядят так:



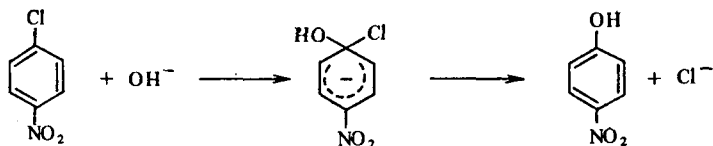
Механизм обмена галогена на гидроксигруппу определяется влиянием положительного индукционного эффекта ( $+I$ ) алкильной группы на диссоциацию алкилгалогенида. Так, в случае гидролиза бромистого этила реакция является типично бимолекулярной и сопровождается образованием побочного продукта  $\beta$ -элиминирования — этилена:



Нуклеофильное замещение в третичном бромистом бутиле протекает по  $S_N1$  механизму, так как в этом случае реакция включает две стадии и медленная стадия является мономолекулярной ( $S_N1$ ):



В ароматических соединениях, не активированных акцепторными заместителями, процесс осуществляется труднее, но при наличии, например, нитрогруппы замещение галогенов протекает легко. В этом случае реакция идет по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения ( $S_N2$ ):



### ГИДРОКСИЛИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ

Широко используемыми реагентами являются вода и гидроксиды щелочных металлов. Соли сильных оснований и слабых кислот, дающие в водном растворе достаточную концентрацию ионов гидроксила, также могут применяться в качестве гидроксидирующих агентов.

Вода является слабым нуклеофильным реагентом, поэтому с ней реакцию проводят в присутствии кислот Льюиса.

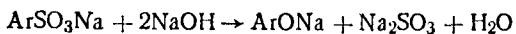
### УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ

Легкость замены галогенов гидроксигруппой зависит в значительной степени от природы субстрата, уходящей группы и характера растворителя. Если для осуществления нуклеофильного замещения галогена в неактивированных системах требуется использование катализаторов, повышенные температура и давление, то при наличии в субстратах электрооакцепторных заместителей реакция протекает в мягких условиях. Легкость замены галогенов определяется также их анионной устойчивостью и увеличивается от фтора к йоду, а реакционная способность галогенопроизводных зависит от природы радикала и изменяется в ряду аллил, бензил и третичные > вторичные > первичные.

Из растворителей, содействующих нуклеофильному замещению, интересны прежде всего диполярные апротонные растворители: ацетон, ацетонитрил, диметилформамид, диметилацетамид, диметилсульфоксид, сульфолан и др. Большую роль в проведении этих реакций играют катализаторы — кислоты Льюиса: галогениды бора, алюминия, цинка, сурьмы, железа, меди и т. п.

Значительно больший практический интерес представляет обмен галогена и особенно хлора в ароматическом ряду. Так, гидролиз хлорбензола разбавленными растворами щелочей можно осуществить при высокой температуре (до 300°C) и высоком давлении (20 МПа или 200 атм) в присутствии хлорида меди. Наличие в бензольном ядре в *o*- и *n*-положении к галогену активирующих его нитрогрупп облегчает гидролиз и вследствие этого *o*- или *n*-нитрофенол можно получить с количественным выходом из соответствующих нитрохлорбензолов уже при 130...160°C и 0,2...0,6 МПа (2...6 атм). 2,4-Динитрохлорбензол превращается в 2,4-динитрофенол при нагревании с водным раствором гидроксида натрия или соды при обычном давлении.

Для получения гидроксипроизводных ароматического ряда (фенолов) используют также метод щелочного плавления легко доступных ароматических сульфокислот. Этот метод является промышленным и осуществляется обычно сплавлением натриевых солей сульфокислот с едким натром (едкое кали для этих целей, несмотря на более высокий выход фенолов, используется реже вследствие его дороговизны):

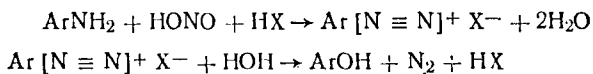


Процесс щелочного плавления проводится в пределах 250...350°C в зависимости от природы исходного вещества. Нуклеофильное замещение сульфогруппы гидроксигруппой, как правило, сопровождается образованием небольших количеств продуктов окис-

ления. Например, при получении фенола образуются также резорцин и флороглюцин.

Согласно приведенному выше уравнению необходимо минимум 2 моль NaOH для замещения сульфогрупп в 1 моль моносulfокислоты, однако на практике для достижения равномерной консистенции плава берут 3 моль NaOH, а в некоторых случаях и больше. Чтобы создать большую подвижность плава при температуре более низкой, чем температура плавления безводного гидроксида натрия (327,6°C), к нему добавляют 5...10% воды. В этом случае жидкий плав образуется при температуре 275...280°C. Вода постепенно испаряется, но плав остается подвижным. К нему добавляют постепенно, порциями сульфат натрия в виде сухого, тщательно измельченного порошка. Можно применять также насыщенный водный раствор этой соли. Процесс осуществляют при постоянном перемешивании и после прибавления всего количества сульфата выдерживают реакционную массу при указанной температуре 30...60 мин.

Получение фенолов путем замены гидроксидом диазогруппы (1866, Гресс) идет по уравнениям:



Чтобы исключить возможность образования побочных продуктов, используют арилдиазонийгидросульфат ( $\text{HX} = \text{H}_2\text{SO}_4$ ). Установлено, что с количественным выходом фенол можно получить при разложении 0,6%-ного водного раствора гидросульфата фенолдиазония.

В случае малореакционноспособных диазосоединений для их разложения применяют в качестве катализатора сульфат меди. Хорошие выходы гидроксисоединения получаются при медленном добавлении раствора арилдиазония к кипящему раствору сульфата меди (II). В промышленности замена диазогруппы гидроксильной осуществляется без применения катализатора нагреванием водного раствора сернистой соли диазония до температуры, превышающей 100°C.

**Выделение продуктов реакции** определяется ее типом. В лабораторной практике выделение продукта замены галогена гидроксильной группой не вызывает особых осложнений и сводится обычно к перегонке.

Для выделения фенолов из плава его растворяют в воде, в результате чего образуется концентрированный водный раствор фенолята натрия и выделяется плохо растворимый в этом растворе сульфит натрия, отделяемый фильтрованием. Из фенолята подкислением выделяют фенол, который известными методами подвергают очистке.

Выделение гидроксипроизводных ароматического ряда, полу-

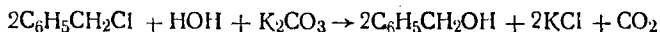
ченных по реакции замены диазогруппы, обычно осуществляют отгонкой фенолов в процессе разложения.

**Меры предосторожности** определяются характером условий проведения процесса. Замена галогенов в неактивированных системах с использованием автоклавов требует соблюдения правил эксплуатации аппаратов, работающих под давлением, и проводится в специальных помещениях. Выполнение синтезов по методу щелочного плавления ведут в вытяжном шкафу с использованием перчаток и защитных очков.

### **ИДЕНТИФИКАЦИЯ**

Идентификацию спиртов и фенолов проводят по полосам поглощения колебаний связей С—О и О—Н в ИК-спектрах соответствующих соединений (приложение II, п. 6) и химических сдвигов протонов гидроксигрупп (приложение III, п. 1, 2) и соседних с ними (там же, п. п. 4, 18).

#### **4.12.1. Бензиловый спирт**



**Реактивы:** хлористый бензил—10 г (9 мл); карбонат калия—7 г; карбонат натрия—6 г; мыло хозяйственное—0,5 г; дихлорэтан—25 мл; хлорид натрия.

**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 150 мл; двурогий форштос; обратный холодильник; мешалка; баня водяная; колба Вюрца вместимостью 100 мл; воздушный холодильник; делительная воронка.

В круглодонную колбу, снабженную двурогим форштосом с мешалкой и обратным холодильником, помещают 9 мл хлористого бензила, 7 г карбоната калия, 6 г карбоната натрия, 0,5 г мыла и приливают 50 мл воды. Реакционную смесь энергично перемешивают при нагревании в течение 4 ч на кипящей водяной бане. После окончания гидролиза (когда исчезнет запах хлористого бензила) раствор оставляют до следующего дня. За это время бензиловый спирт всплывает, образуя верхний слой. Если расслаивание не наступает, то спирт высаливают хлоридом натрия. Продукт отделяют, а из водного раствора экстрагируют в делительной воронке дополнительное количество бензинового спирта дихлорэтаном и соединяют его с уже выделенным веществом. Дихлорэтановый раствор высушивают прокаленным карбонатом калия, фильтруют и после отгонки дихлорэтана перегоняют бензиловый спирт из колбы Вюрца, собирая фракцию, кипящую при 200 ... 208°C.

Выход 6 ... 7 г (70 ... 80% от теоретического).

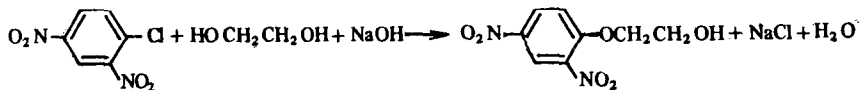
Бензиловый спирт—бесцветная жидкость с резким характерным запахом, сравнительно мало растворим в воде (4 г в 100 мл при 17°C), хорошо—в 50%-ном водном этаноле (66,7 г в 100 мл), метаноле, ацетоне, хлороформе, смешивается в любых отношении-



ях с абсолютным этиловым спиртом и диэтиловым эфиром. Т. пл.  $-15,3^{\circ}\text{C}$ , т. кип.  $205,2^{\circ}\text{C}$  ( $89^{\circ}\text{C}$ , 1,3 кПа или 10 мм рт. ст.),  $\rho_4^{19} = 1,0427$ ,  $n_D^{20} = 1,5405$ .

Константы см. в работе 4.9.5.

#### 4.12.2. 1-( $\beta$ -Гидроксиэтокси)-2,4-динитробензол



Реактивы: 2,4-динитрохлорбензол — 4,0 г; гидроксид натрия — 2,0 г; этиленгликоль — 70 мл.

Посуда и оборудование: колба коническая вместимостью 100 мл; колба круглодонная двугорлая вместимостью 150 мл; термометр; стакан вместимостью 200 мл; мешалка.

В конической колбе растворяют при нагревании 4,0 г 2,4-динитрохлорбензола в 30 мл этиленгликоля. Полученный раствор смешивают с раствором 2 г гидроксида натрия в 40 мл этиленгликоля в двугорлой колбе, снабженной термометром и мешалкой.

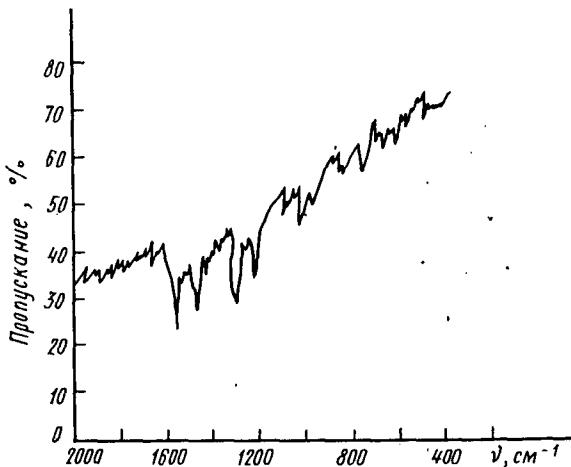


Рис. 64. ИК-Спектр 1-( $\beta$ -гидроксиэтокси)-2,4-динитробензола

Содержимое нагревают до  $40^{\circ}\text{C}$  и перемешивают при этой температуре в течение 30 мин. Затем реакцию массу охлаждают и выливают в ледяную воду. Образовавшийся хлопьевидный осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре холодной водой и сушат при температуре не выше  $100^{\circ}\text{C}$ .

Выход 4,3 г (95% от теоретического).

1-(β-Гидрокситокси)-2,4-динитробензол — желтое кристаллическое вещество с т. пл. 110 ... 111°C.

ИК-Спектр — рис. 64.

Хроматография: см. работу 4.1.1.  $R_f=0,55$ .

### 4.12.3. 2,4-Динитрофенол



**Реактивы:** 2,4-динитрохлорбензол — 5,0 г; гидроксид натрия — 2,6 г; соляная кислота ( $\rho=1,19$  г/см<sup>3</sup>); этиловый спирт.

**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 200 мл; холодильник шариковый; стакан вместимостью 200 мл; колбы конические вместимостью 150 мл — 2 шт.

В круглодонной колбе с обратным холодильником растворяют 2,6 г гидроксида натрия в 100 мл воды и в этот раствор вносят 5,0 г 2,4-динитрохлорбензола. Смесь кипятят до тех пор, пока не получится прозрачный раствор (около 1,5 ч). Содержимое колбы выливают в стакан и после охлаждения подкисляют концентрированной соляной кислотой до кислой реакции раствора по индикаторной бумаге. Выделившийся 2,4-динитрофенол отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре водой и высушивают на воздухе.

Выход 3,5 ... 4,0 г (80 ... 90% от теоретического).

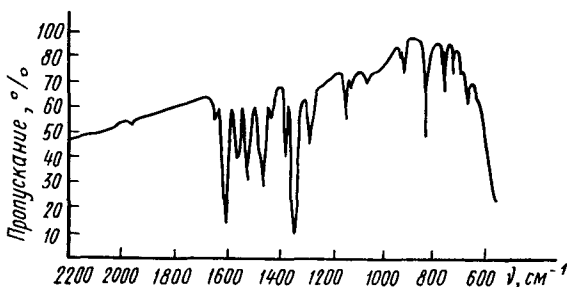


Рис. 65. ИК-Спектр 2,4-динитрофенолята калия

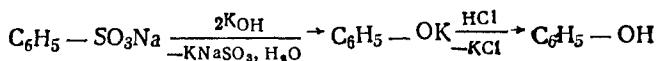
Перекристаллизацией из спирта получают продукт с температурой плавления, соответствующей литературной константе.

2,4-Динитрофенол — желтые ромбические пластинки (перекристаллизованный из воды) с т. пл. 114°C; мало растворим в воде (0,56 г в 100 мл при 18°C и 4,3 г — при 100°C), умеренно — в этиловом спирте (3,9 г в 100 мл при 19°C) и эфире (3,065 г в 100 мл при 15°C), хорошо растворяется в бензоле и хлороформе.

ИК-Спектр — рис. 65.

Хроматография: см. работу 4.1.1.  $R_f=0,21$ .

#### 4.12.4. Фенол



**Реактивы:** натриевая соль бензолсульфокислоты — 18 г; гидроксид калия — 35 г; соляная кислота ( $\rho=1,19 \text{ г/см}^3$ ) — 50 мл; диэтиловый эфир — 100 мл; сульфат натрия (безводный).

**Посуда и оборудование:** стакан железный вместимостью 100 мл; противень железный; стакан фарфоровый вместимостью 150 мл; колба Вюрца вместимостью 100 мл; колба коническая вместимостью 50 мл; делительная воронка; термометр с металлической гильзой.

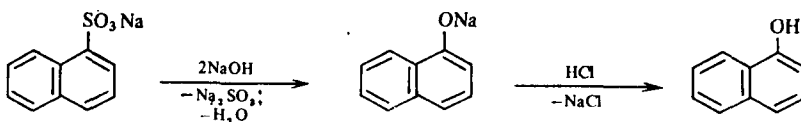
В железном стакане нагревают до плавления 35 г гидроксида калия и 5 мл воды. В этот плав при температуре  $250^\circ\text{C}$  и хорошем перемешивании быстро вносят 18 г порошкообразной натриевой соли бензолсульфокислоты. Сплавление продолжают при температуре  $230 \dots 250^\circ\text{C}$  (термометр должен быть защищен металлической гильзой), после чего горячий плав выливают на противень. Охлажденный продукт реакции растворяют в небольшом количестве воды и подкисляют раствор концентрированной соляной кислотой. Выделившийся в виде маслянистого слоя фенол экстрагируют 2 ... 3 раза эфиром. Эфирный раствор сушат безводным сульфатом натрия, эфир отгоняют и фенол перегоняют, собирая фракцию с температурой кипения  $179 \dots 181^\circ\text{C}$ .

Выход 6,7 г (71% от теоретического).

Фенол — бесцветное кристаллическое вещество, розовеющее на воздухе вследствие окисления. Легко растворим в этиловом спирте, диэтиловом эфире, хлороформе, умеренно — в воде (6,7 г в 100 мл при  $16^\circ\text{C}$ ), однако при температуре выше  $66^\circ\text{C}$  смешивается с ней в любых соотношениях. Т. пл.  $40,9^\circ\text{C}$ , т. кип.  $181,2^\circ\text{C}$ ,  $\rho_4^{25}=1,0710$ ,  $n_D^{45}=1,5403$ .

Константы см. в работе 4.7.1.

#### 4.12.5. 1-Нафтол



**Реактивы:** натриевая соль 1-нафталинсульфокислоты — 11,5 г; гидроксид натрия — 32,5 г; соляная кислота ( $\rho=1,19 \text{ г/см}^3$ ) — 75 мл.

**Посуда и оборудование:** стакан железный вместимостью 100 мл; термометр, защищенный металлической гильзой; противень железный; мешалка; колба коническая вместимостью 250 мл.

В железном стакане расплавляют 32,5 г гидроксида натрия с 3 мл воды и при  $270^\circ\text{C}$  постепенно вносят при хорошем перемешивании 11,5 г натриевой соли 1-нафталинсульфокислоты. Под конец внесения соли температуру поднимают до  $315^\circ\text{C}$  и нагревают еще

15...30 мин. Горячий плав выливают на железный противень, застывшую массу измельчают и растворяют при нагревании в 100...125 мл воды. Раствор подкисляют концентрированной соляной кислотой. После охлаждения отсасывают выпавший 1-нафтол. Температура плавления очищенного перегонкой в вакууме продукта 94°C.

Выход 3,6 г (50% от теоретического).

1-Нафтол ( $\alpha$ -нафтол,  $\alpha$ -гидроксинафталин) — желтые моноклинические кристаллы с т. пл. 96,1°C и т. кип. 288°C. Легко растворяется в этиловом спирте и диэтиловом эфире, растворяется в бензоле, трудно растворим в воде.

УФ-Спектр — рис. 66.

Хроматография: пластинки «Силуфол», система: бензол — метанол (19:1), растворитель — ацетон.  $R_f = 0,52$ .

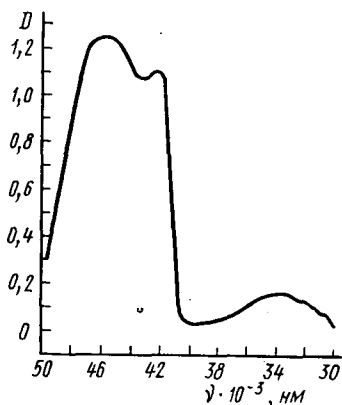
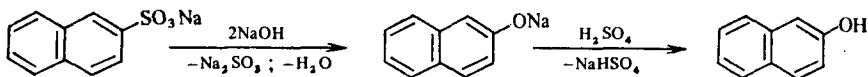


Рис. 66. УФ-Спектр  $\alpha$ -нафтола в водном этаноле

#### 4.12.6. 2-Нафтол



**Реактивы:** натриевая соль 2-нафталинсульфокислоты — 23 г; гидроксид натрия — 20 г; серная кислота 50%-ная — 50 мл.

**Посуда и оборудование:** стакан железный вместимостью 100 мл; противень железный; стакан вместимостью 250 мл; мешалка; установка для перегонки с водяным паром; колбы конические вместимостью 250 мл — 2 шт.

В железном стакане расплавляют 20 г гидроксида натрия с 6 мл воды и при 270°C и постоянном перемешивании (термометр должен быть защищен медной гильзой) вносят в течение 45 мин 23 г сухой хорошо измельченной натриевой соли 2-нафталинсульфокислоты. Температуру медленно повышают и к концу внесения сульфокислоты доводят до 318°C. При этой температуре сплавление продолжают еще 15 мин. Горячий плав выливают на железный противень. После охлаждения застывшую массу измельчают и растворяют при нагревании в 200 мл воды. Кипящий раствор частично нейтрализуют 50%-ной серной кислотой до исчезновения реакции на тиазоловую бумагу и быстро отделяют фильтрованием от смолистых примесей. Фильтрат нейтрализуют при перемешивании серной кислотой до кислой реакции на лакмус и охлаждают. Выпавший 2-нафтол отсасывают на воронке Бюхнера, промывают

на фильтре водой и сушат. Для получения достаточно чистого продукта 2-нафтол перегоняют с водяным паром.

Выход неперегнанного 2-нафтола 13,4 г (93%), после перегонки — 11,8 г.

2-Нафтол ( $\beta$ -нафтол,  $\beta$ -гидроксинафталин) — бесцветные моноклинные листочки с т. пл.  $122^{\circ}\text{C}$  и т. кип.  $294,8^{\circ}\text{C}$ . Продукт очень трудно растворим в воде (0,074 г в 100 мл при  $25^{\circ}\text{C}$ ), хорошо — в этаноле (12,5 г в 100 мл при  $25^{\circ}\text{C}$ ) и диэтиловом эфире (76,9 г в 100 мл при  $25^{\circ}\text{C}$ ), растворим в хлороформе.

УФ-Спектр — рис. 67.

Хроматография: см. работу 4.12.5.  $R_f = 0,4$ .

### Вопросы и упражнения

1. Напишите уравнения реакций гидролиза водными растворами щелочи следующих соединений: а) бромистого бутила; б) третичного бромистого бутила; в) 5-иод-2,3-диметилпентана; г) 6-хлор-2,3,4-триметилгексана; д) 1-хлорбутена-2; е) 4-бромбутена-1; ж) 3,4-дихлоргексана; з) 3-хлор-4-бром-2-метилгексана. Назовите полученные спирты.

2. Нафталин подвергнул сульфированию концентрированной серной кислотой ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) при  $180^{\circ}\text{C}$ . Продукт сульфирования сплавлен с гидроксидом натрия. Напишите уравнения реакций и назовите полученное вещество.

3. Какое из соединений легче подвергается щелочному гидролизу: хлористый бензил, хлорбензол?

4. В каком порядке изменяется скорость гидролиза в следующих соединениях: хлористый этил, иодистый этил, фтористый этил, бромистый этил?

5. Какое количество гидроксида натрия необходимо взять, чтобы при сплавлении с *n*-толуолсульфокислотой получить 2 моль *n*-крезола, учитывая, что выход составляет 85%?

## 4.13. КОНДЕНСАЦИЯ

Реакции, в результате которых образуются соединения с новой связью между двумя атомами углерода, не связанными непосредственно друг с другом в исходном состоянии, называются конденсацией.

Реакции конденсации делятся на внутримолекулярные и межмолекулярные. В зависимости от того, какие неорганические или органические простые вещества выделяются в процессе конденсации, эти реакции классифицируют следующим образом:

- реакции с выделением водорода, кислорода, азота, галогена;
- реакции с выделением воды;
- реакции с выделением галогеноводорода;

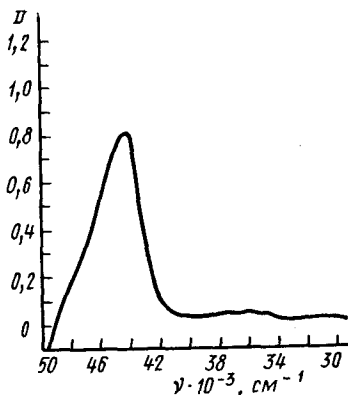
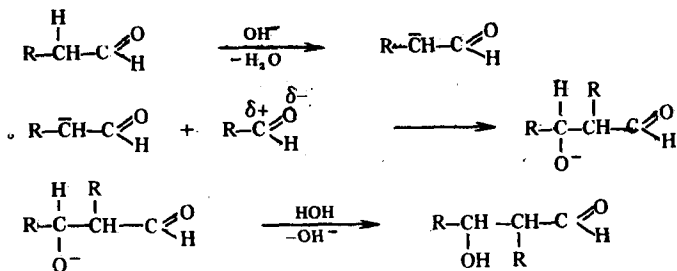


Рис. 67. УФ-Спектр  $\beta$ -нафтола в системе этанол — вода

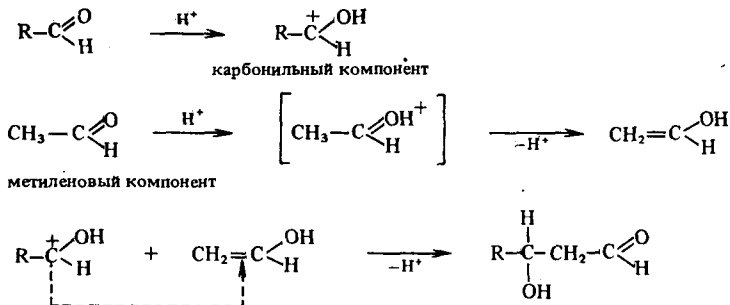
г) реакции, сопровождающиеся образованием в качестве побочных продуктов метилового спирта, этилового спирта и других наиболее просто построенных органических соединений.

### МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

В зависимости от типа конденсации механизм процесса может быть различным. Кроме того, на него влияют и условия проведения реакции. Так, если альдольная конденсация в щелочной среде протекает по нуклеофильному механизму присоединения

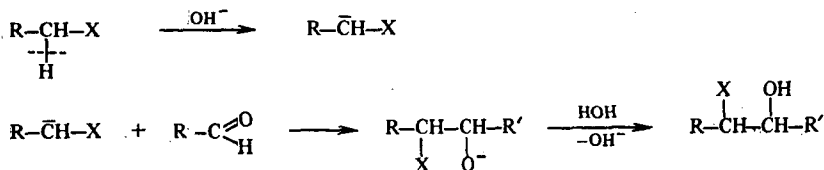


то в кислой среде атакующей частицей является не карбанион, а карбокатион и процесс носит электрофильный характер:

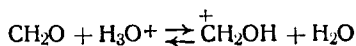


Последующее нагревание альдоля или кетола (продукт конденсации кетонов) приводит к выделению воды за счет гидроксильной группы и водорода соседней метиленовой группы с образованием продуктов кротоновой конденсации.

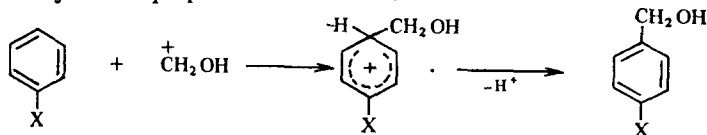
Конденсация альдегидов и кетонов с соединениями алифатического ряда, имеющими подвижные атомы водорода (метиленовый компонент), аналогична альдольной конденсации и носит нуклеофильный характер:



Легкость образования карбанионов зависит от электроноакцепторных свойств заместителя X, а также от стабилизации карбаниона за счет делокализации отрицательного заряда. Конденсация ароматических альдегидов с алифатическими (реакция Кляйзена — Шмидта), а также с ангидридами карбоновых кислот (реакция Перкина) протекает по типу альдольной конденсации, только продукты этого взаимодействия быстро превращаются в  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенные соединения. В этих реакциях ароматические альдегиды выступают в качестве карбонильного компонента. Такую же роль в реакциях с соединениями, содержащими активные метиленовые группы (альдегидами, кетонами, нитрилами, сложными эфирами), играют сложные эфиры. Конденсация альдегидов с ароматическими аминами и фенолами протекает в присутствии кислот. Так, в случае формальдегида образуется реакционноспособный гидроксиметилкатион

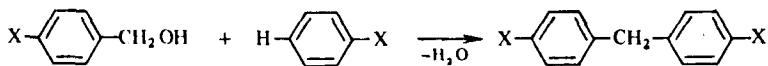


который и вступает в реакцию с ароматическим соединением по механизму электрофильного замещения:

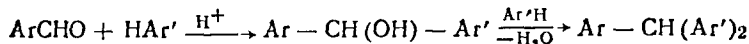


(здесь  $X = \text{NH}_2$ ,  $\text{NH}(\text{Alk})$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{N}(\text{Alk})_2$  и т. д.).

Фенилкарбинол может вступать в реакцию дальнейшей конденсации с тем же ароматическим соединением с образованием диарилметана:



В случае ароматических альдегидов, вероятно, имеет место аналогичный механизм превращения, однако при этом получают производные триарилметана:



Реакции конденсации с выделением галогеноводородов представляют собой C-алкилирование, механизм которого рассмотрен в разделе 4.5.

#### КОНДЕНСИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ

Разнообразие реакций конденсации привело к использованию различных по характеру конденсирующих агентов. В их число входят неорганические кислоты, щелочи, соли, окислители и вос-

становители, а также некоторые органические соединения. Прибавление конденсирующих средств способствует ускорению реакции. Некоторые из них применяются в значительных количествах и химически изменяются в процессе взаимодействия. Других требуется намного меньше и они выполняют роль катализаторов реакции.

Большинство конденсирующих средств не являются такими специфическими, как нитрующие или сульфлирующие агенты. Например, выделение воды при конденсации можно осуществить с помощью как окислителей (удаление водорода), так и восстановителей (при связывании кислорода). Некоторые конденсирующие средства образуют реакционноспособные промежуточные соединения с одним из реагентов и таким образом способствуют протекающей конденсации.

В качестве конденсирующих водоотнимающих средств используют серную и соляную кислоты, фосфорный ангидрид, ацетаты натрия и калия, хлорид олова (IV), хлорид цинка, гидроксид натрия.

Среди средств, способствующих отщеплению галогеноводорода, применяют хлориды алюминия, цинка и железа, иногда — металлические алюминий и цинк, карбонаты и ацетаты натрия и калия, оксиды цинка, марганца, олова и железа.

Для элиминирования атомов галогена пригодны металлический натрий, его амальгама, медь, серебро, цинк и другие металлы. Аммиак можно отнять, используя серную и соляную кислоты. Конденсация с потерей водорода может быть достигнута применением в качестве окислителей дихромата, гипохлорита и пероксида натрия, диоксида свинца, персульфата аммония.

## **УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ**

Синтезы, основанные на реакции конденсации, разнообразны по характеру реагирующих субстратов, атакующих агентов, а также конденсирующих средств. Реакционноспособные соединения конденсируются, как правило, при обычных температурах. Использование индифферентных к конденсации растворителей необходимо в том случае, когда реагирующие соединения являются кристаллическими веществами. Если хотя бы один из компонентов является жидкостью, то процесс проводят в избытке этого реагента. Конденсирующие средства в зависимости от их роли (катализатор или соучастник реакции) применяются в каталитических или стехиометрических количествах, а иногда даже в избытке.

На протекание реакции в нужном направлении существенное влияние оказывает порядок прибавления реагентов. Так, при конденсации алифатических альдегидов с кетонами, а также ароматическими альдегидами алифатический альдегид медленно, по каплям, прибавляют к смеси второго реагента с катализатором. Соблюдение этих условий позволяет исключить образование побочных



продуктов реакции. Проведение конденсации ароматических альдегидов с кетонами не зависит от порядка прибавления реагентов. Если в кетоне имеются два реакционных центра, как, например, в бутаноне, то образуется смесь продуктов моно- и диальдолизации. Для получения только моноаддукта необходимо использовать дву-, трехкратный избыток метиленового компонента.

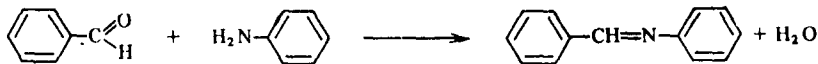
На реакции конденсации ароматических альдегидов с соединениями, имеющими подвижный водородный атом ароматического ядра, основано получение красителей трифенилметанового ряда. Синтез осуществляют в присутствии кислых водоотнимающих конденсирующих средств при непродолжительном нагревании. Полученное таким образом лейкооснование переводят в псевдооснование и краситель.

**Меры предосторожности** при выполнении реакций конденсации определяются используемой методикой, природой реагентов, катализаторов и продуктов реакции и правилами работы в лаборатории органического синтеза.

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Идентификацию продуктов проводят по полосам поглощения основных функциональных групп в ИК-спектрах (приложение II) и химическим сдвигам протонов этих групп в спектрах ПМР (приложение III).

### 4.13.1. Бензальанилин



**Реактивы:** бензальдегид (свежеперегнаный) — 10,5 г (10 мл); анилин (свежеперегнаный) — 9,3 г (9,2 мл); этиловый спирт 95%-ный — 25 мл; этиловый спирт 85%-ный.

**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 100 мл; стакан вместимостью 100 мл; мешалка; колбы конические вместимостью 250 мл — 2 шт.

В круглодонную колбу вместимостью 100 мл, снабженную механической мешалкой, наливают 10 мл бензойного альдегида, а затем при энергичном перемешивании прибавляют 9,2 мл анилина. Через несколько секунд начинается реакция, протекающая с выделением теплоты. Реакционной массе дают отстояться в течение 15 мин и при хорошем перемешивании выливают в стакан с 25 мл 95%-ного этилового спирта. Раствор оставляют на 10 мин при комнатной температуре, после чего в течение 30 мин охлаждают на ледяной воде. Полученную кристаллическую массу отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе. Бензальанилин перекристаллизовывают из 85%-ного спирта.

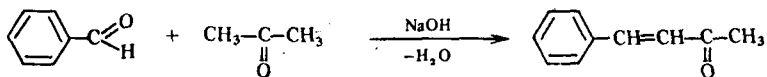
Выход 15 г (83% от теоретического).

Бензальанилин (N-бензилиденанилин) — желтые иглы (при кристаллизации из сероуглерода) с т. пл. 54°C и т. кип. 300°C; не растворяется в воде, растворим в этиловом спирте и диэтиловом эфире.

УФ-Спектр: [ $\lambda_{\text{макс}}$  (lg  $\epsilon$ ): 227 нм (4,08), 236 нм (3,99), 262 нм (4,24), 314 нм (4,84)].

Хроматография: см. работу 4.1.1.  $R_f=0,9$ .

#### 4.13.2. Бензальацетон



**Реактивы:** бензальдегид (свежеперегнаный) — 10,5 г (10 мл); ацетон — 15,8 г (20 мл); гидроксид натрия, 10%-ный раствор — 2,5 мл; бензол — 8 мл; соляная кислота 10%-ная.

**Посуда и оборудование:** стакан вместимостью 100 мл; термометр; капельная воронка; делительная воронка; мешалка; баня водяная; холодильник прямой; колба Вюрца вместимостью 100 мл; установка для перегонки в вакууме.

В стакане, снабженном мешалкой и термометром, смешивают 20 мл ацетона, 10 мл бензальдегида и 10 мл воды. Стакан с содержимым помещают в водяную баню и при температуре смеси 25...30°C постепенно приливают из капельной воронки 2,5 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия. Смесь перемешивают при комнатной температуре 2 ч. После окончания конденсации к реакционной массе приливают разбавленную соляную кислоту до кислой реакции на лакмус и смесь переливают в делительную воронку. Верхний слой — желтую маслянистую жидкость — отделяют от нижнего водного слоя, который снова переливают в делительную воронку и экстрагируют 8 мл бензола. Бензольный раствор соединяют с желтой маслянистой жидкостью, промывают 5 мл воды и отделяют водный слой.

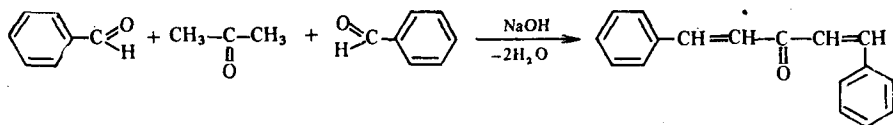
Смесь органических веществ помещают в колбу Вюрца и на водяной бане отгоняют бензол, а бензальацетон перегоняют в вакууме (см. рис. 18). Собирают фракцию с т. кип. 148...160° (при 3,3 кПа или 25 мм рт. ст.), имеющую светло-желтый оттенок. При стоянии бензальацетон кристаллизуется.

Выход 10 г (70% от теоретического).

Бензальацетон (4-фенил-3-бутен-2-он, бензилиденацетон, метилстирилкетон, метилциннамилкетон) — бесцветные пластинки с т. пл. 42°C, т. кип. 260...262°C. Легко растворим в этиловом спирте, растворим в диэтиловом эфире, хлороформе, бензоле, не растворяется в воде.

УФ-Спектр (в этаноле) [ $\lambda_{\text{макс}}$  (lg  $\epsilon$ ): 284 нм (4,37), 222 (4,08)].

### 4.13.3. Дибензальацетон



**Реактивы:** бензальдегид (свежеперегнаный) — 7,8 г (7,5 мл); ацетон — 2,22 г (2,8 мл); этиловый спирт — 60 мл; гидроксид натрия — 7,5 г; этилацетат — 25 мл.

**Посуда и оборудование:** стакан вместимостью 250 мл; баня водяная; мешалка; колба коническая вместимостью 50 мл.

В стакан, снабженный мешалкой и термометром, наливают охлажденный до комнатной температуры раствор 7,5 г гидроксида натрия в смеси 75 мл воды с 60 мл спирта и помещают его в водяную баню. При температуре смеси 20...25°C и перемешивании прибавляют к раствору половину приготовленной заранее смеси 7,5 мл бензальдегида и 2,8 мл ацетона. Через 2...3 мин начинается помутнение и образуется хлопьевидный осадок. В ходе процесса нельзя давать разогреваться реакционной массе, так как при температуре выше 30°C идет побочная реакция, снижающая выход дибензальацетона. Через 15 мин приливают оставшуюся смесь бензальдегида и ацетона. Содержимое перемешивают еще 30 мин. Выпавший кашицеобразный осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре дистиллированной водой и сушат между листами фильтровальной бумаги.

Выход 7...8 г (80...90% от теоретического).

Для получения чистого продукта дибензальацетон перекристаллизовывают из этилацетата, после чего температура плавления его соответствует литературной константе.

Дибензальацетон (1,5-дифенил-1,4-пентадиен-3-он; стирилкетон; дистирилкетон; дициннамилкетон; циннамон) — светло-желтые моноклинные листочки при перекристаллизации из ацетона или диэтилового эфира и пластинки при перекристаллизации из этилацетата; т. пл. 112°C. Продукт растворим в этилацетате, ацетоне и хлороформе, трудно растворяется в воде, этиловом спирте и диэтиловом эфире.

УФ-Спектр — рис. 68.

Хроматография: пластинки «Силуфол», система: бензол — этилацетат — петролейный эфир (1:1:5), растворитель — ацетон.  $R_f=0,95$ .

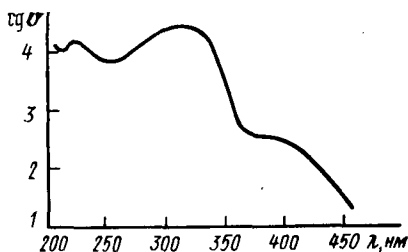
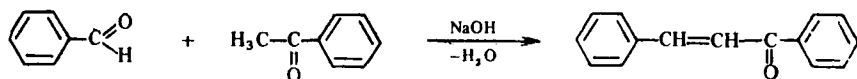


Рис. 68. УФ-Спектр дибензальацетона в изооктане

#### 4.13.4. Бензальацетофенон



**Реактивы:** ацетофенон (свежеперегнаный) — 13 г (12,6 мл); бензальдегид (свежеперегнаный) — 11,4 г (10,9 мл); гидроксид натрия — 6 г; этиловый спирт.

**Посуда и оборудование:** стакан фарфоровый или стеклянный толстостенный вместимостью 250 мл; термометр; баня водяная; мешалка; колбы конические вместимостью 250 мл — 2 шт.

В фарфоровом стакане, прикрытом картоном с отверстиями для мешалки и термометра и помещенном в баню со льдом, растворяют 6 г гидроксида натрия в 49 мл воды и приливают 32 мл этилового спирта. При энергичном перемешивании к раствору приливают 12,6 мл ацетофенона и 10,9 мл бензальдегида. Во время реакции температуру смеси поддерживают в интервале 20...30°C. Содержимое перемешивают 2...3 ч. За это время масса загустевает, мешалку вынимают, а продукт реакции оставляют на 3 ч (при охлаждении льдом).

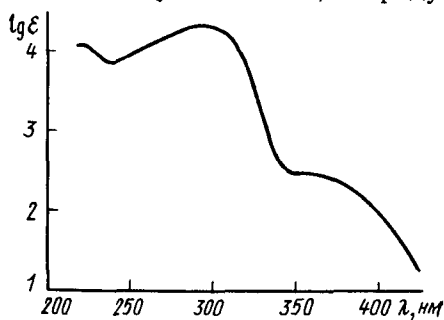


Рис. 69. УФ-Спектр бензальацетофенона

Желтый осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают сначала дистиллированной водой до нейтральной реакции фильтрата на лакмус, а потом 5 мл этилового спирта, охлажденного до 0°C.

Полученный продукт перекристаллизовывают из этилового спирта (на 1 г вещества берут 5 мл спирта), при этом температура спиртового раствора не должна превышать 50°C. В противном случае продукт при охлаждении выпадает в виде масла.

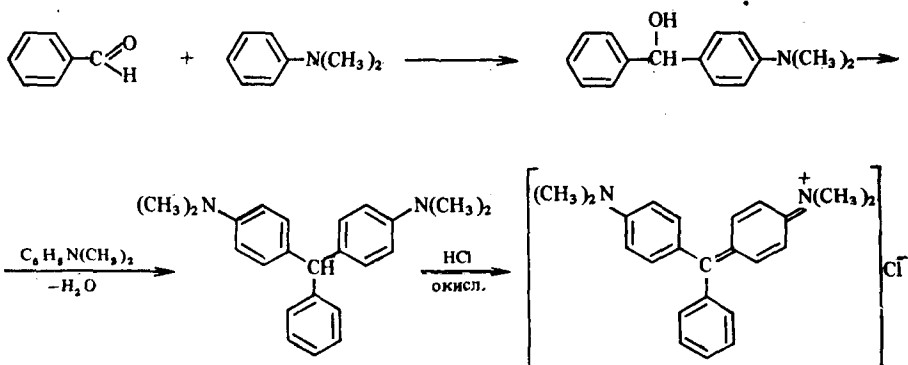
Спиртовой раствор охлаждают смесью льда с солью, после чего выделившийся осадок отсасывают на воронке Бюхнера. Бензальацетофенон сушат на воздухе.

Выход продукта после перекристаллизации 18 г (80% от теоретического).

Бензальацетофенон (1,3-дифенил-2-пропен-1-он; халкон; бензилденацетофенон; стирилфенилкетон) — бледно-желтые ромбические пластинки, т. пл. 62°C, т. кип. 348°C (219°C при 2,4 кПа или 18 мм рт. ст.), растворим в диэтиловом эфире, бензоле, сероуглероде и хлороформе, трудно растворим в этиловом спирте, не растворяется в воде.

УФ-Спектр — рис. 69.

### 4.13.5. Малахитовый зеленый



**Реактивы:** бензальдегид (свежеперегнанный) — 2 г (1,9 мл); диметиланилин (свежеперегнанный) — 5 г (5,2 мл); серная кислота ( $\rho=1,84$  г/см<sup>3</sup>) — 1,84 г (1 мл); оксид свинца (IV) — 0,75 г; соляная кислота ( $\rho=1,19$  г/см<sup>3</sup>); хлорид цинка — 4 г; уксусная кислота (ледяная); сульфат натрия; хлорид натрия, насыщенный раствор; гидроксид натрия; этиловый спирт; лед.

**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 50 мл; двурогий форштос; холодильник шариковый; мешалка; термометр; установка для перегонки с водяным паром; стаканы вместимостью 50 и 150 мл; баня водяная; баня масляная; эксикатор; фарфоровая чашка.

**(Работу проводить в вытяжном шкафу!)**

**Получение лейкооснования.** 1-й способ. Смесь свежеперегнанных диметиланилина и бензальдегида наливают в круглодонную колбу, снабженную двурогим форштосом с механической мешалкой и обратным холодильником. К смеси прибавляют разбавленную серную кислоту (к 2 мл воды приливают 1 мл концентрированной серной кислоты). Реакционную массу кипятят 2 ч на масляной бане при 150°C (термометр в бане) при непрерывном перемешивании. После окончания реакции смесь охлаждают, добавляют раствор гидроксида натрия до щелочной среды по индикаторной бумажке и отгоняют с водяным паром непрореагировавший диметиланилин. Охладив жидкость, сливают воду с образовавшегося осадка, промывают его несколько раз водой, которую затем отделяют как можно более полно. Полученное лейкооснование растворяют в этиловом спирте в той же круглодонной колбе при нагревании на водяной бане. После фильтрования раствор оставляют стоять в холодном месте. Выделившиеся бесцветные кристаллы лейкооснования отсасывают, промывают этиловым спиртом и сушат в эксикаторе.

Выход 4 г (64% от теоретического).

Если лейкооснование не закристаллизуется, а выделится в виде

масла, то следует растворить его небольшим количеством спирта, подогреть и снова оставить кристаллизоваться.

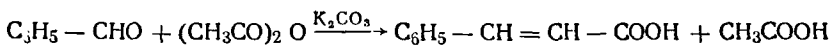
2-й способ. Смесь свежеперегнанных диметиланилина и бензальдегида нагревают в фарфоровой чашке с 4 г безводного хлорида цинка на водяной бане в течение 4 ч при частом помешивании. Полученную вязкую массу обрабатывают 20 мл воды и переносят в колбу, из которой далее отгоняют с водяным паром непрореагировавший диметиланилин. Дальнейшую обработку ведут также, как в предыдущем способе.

**Окисление лейкооснования.** В смеси 90 мл воды, 1 мл концентрированной соляной кислоты и 0,5 мл ледяной уксусной кислоты растворяют 1 г полученного лейкооснования. Раствор охлаждают до 0°C (под конец можно бросить в стакан несколько кусочков льда) и постепенно при помешивании вносят в него жидкую кашицу из 0,75 г оксида свинца (IV) и 5 мл воды. Смесь энергично перемешивают в течение 5 мин, а затем прибавляют раствор, содержащий 1 г сульфата натрия в 5 мл воды. После отстаивания отфильтровывают осадок сульфата свинца. К фильтрату прибавляют раствор 1 г хлорида цинка в возможно малом количестве воды и вслед за ним насыщенный раствор хлорида натрия до полного выпадения двойной соли красителя и хлорида цинка. Краситель отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством насыщенного раствора хлорида натрия, отжимают между листами фильтровальной бумаги и сушат.

Выход малахитового зеленого 0,6... 0,8 г (55... 70% от теоретического).

УФ-Спектр [ $\lambda_{\text{макс}}$  (lg  $\epsilon$ ): 430 нм (4,12), 621 нм (4,71)].

#### 4.13.6. Коричная кислота



**Реактивы:** бензальдегид (свежеперегнанный) — 10,5 г (10 мл); уксусный ангидрид — 16,2 г (15 мл); соляная кислота ( $\rho = 1,19$  г/см<sup>3</sup>); карбонат калия (прокаленный) — 7 г; гидроксид натрия, 2 н. раствор — 140 мл; гидросульфит натрия; активированный уголь.

**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 200 мл; холодильник шариковый; термометр; баня песчаная или масляная; воронка для горячего фильтрования; колба круглодонная вместимостью 500 мл; колбы конические вместимостью 250 мл — 2 шт.; прибор для перегонки с водяным паром.

В сухой круглодонной колбе вместимостью 200 мл, снабженной обратным холодильником, смешивают 10 мл свежеперегнанного бензальдегида, 15 мл уксусного ангидрида, 7 г мелкоизмельченного прокаленного карбоната калия. Реакционную смесь, периодически встряхивая, нагревают на песчаной или масляной бане 2 ч при температуре бани 180°C. После окончания реакции конденсации смеси дают охладиться до 100°C (температура бани) и переливают содержимое в колбу вместимостью 500 мл, прибавляют

140 мл 2 н. раствора гидроксида натрия и отгоняют непрореагировавший бензальдегид с водяным паром. Об окончании перегонки судят по пробе на бензальдегид в дистилляте с гидросульфитом натрия.

Оставшуюся в перегонной колбе смесь охлаждают до комнатной температуры, добавляют несколько кусочков активированного угля и кипятят 10 ... 15 мин. Кипящий раствор быстро фильтруют на предварительно нагретой воронке для горячего фильтрования. Фильтрат охлаждают до комнатной температуры, приливают к нему концентрированную соляную кислоту до кислой реакции по бумажке конго. Образующийся кристаллический осадок отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе.

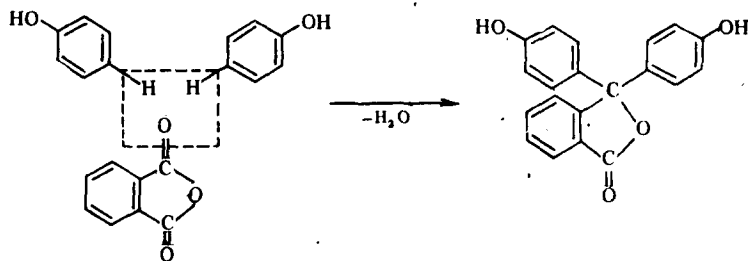
Для получения чистой коричной кислоты ее перекристаллизовывают из горячей воды.

Выход 6 г (40,5% от теоретического).

Коричная (*транс*- $\beta$ -фенилакриловая) кислота — бесцветные моноклинные кристаллы с т. пл. 133°C, т. кип. 300°C. Коричная кислота легко растворима в диэтиловом эфире, растворяется в бензоле, ледяной уксусной кислоте, хлороформе (5,9 г в 100 мл при 15°C), мало растворяется в воде (0,1 г в 100 мл при 25°C; 0,588 г — при 98°C).

УФ-Спектр (в спирте) [ $\lambda_{\text{макс}}$  (lg  $\epsilon$ ): 215 нм (4,28); 268 нм (4,30).  
Хроматография: см. работу 4.5.1.  $R_f=0,38$ .

#### 4.13.7. Фенолфталеин



**Реактивы:** фталевый ангидрид — 5 г; фенол — 10 г; серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ ) — 3,7 г (2 мл); гидроксид натрия, 4 ... 5%-ный раствор; уксусная кислота; соляная кислота; этиловый спирт (абсолютный); активированный уголь.

**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 50 мл; стакан вместимостью 100 мл; чашка фарфоровая; колбы конические вместимостью 250 мл — 2 шт.; термометр; прибор для перегонки с водяным паром; баня масляная.

Смесь 5 г фталевого ангидрида, 10 г фенола и 2 мл концентрированной серной кислоты помещают в колбу и нагревают на масляной бане в течение 1,5 ч, строго соблюдая температуру 125 ... 130°C (термометр в плаве) и периодически перемешивая содер-

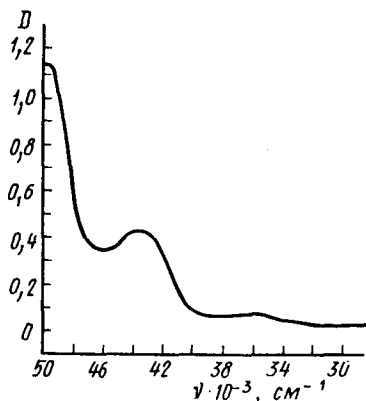
жимое. Горячую смесь выливают в колбу со 100 мл кипящей воды и отгоняют с водяным паром не вступивший в реакцию фенол. Во избежание разбрызгивания и связанной с этим потерей вещества жидкость нужно все время перемешивать. Раствору дают охладиться, после чего декантируют на воронку Бюхнера, стараясь по возможности не переносить осадок на фильтр. Затем продукт промывают декантацией двумя небольшими порциями холодной воды, присоединяют то, что все-таки попало на фильтр, к основной массе твердого вещества в стакан, растворяют в небольшом количестве теплого 4 ... 5 %-ного раствора гидроксида натрия и отделяют фильтрованием непрореагировавший фталевый ангидрид.

К темно-красному фильтрату прибавляют уксусную кислоту до полного осаждения фенолфталеина, после чего добавляют несколько капель соляной кислоты. Спустя 1 ч продукт отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают из водного спирта с использованием активированного угля.

Выход около 4 г (35 ... 40% от теоретического).

Фенолфталеин [2,2-бис(*n*-гидроксифенил)фталид] — бесцветные ромбические иглы (перекристаллизация из разбавленного этилового спирта) с т. пл. 261 °С; трудно растворим в воде (0,018 г в 100 мл), умеренно — в диэти-

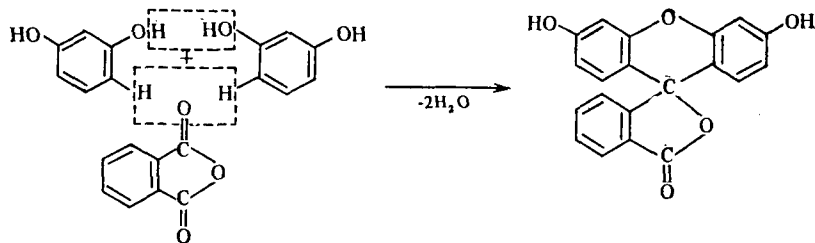
Рис. 70. УФ-Спектр фенолфталеина в системе этанол — вода



рошо — в этиловом спирте (20,9 г в 100 мл), умеренно — в диэтиловом эфире (5,92 г в 100 мл).

УФ-Спектр — рис. 70.

#### 4.13.8. Флуоресцеин





**Реактивы:** фталевый ангидрид—5,0 г; резорцин—7,3 г; хлорид цинка (безводный)—3,0 г; соляная кислота ( $\rho=1,19$  г/см<sup>3</sup>)—3,6 г (3,0 мл).

**Посуда и оборудование:** ступка фарфоровая; тигель железный вместимостью 25 мл; колба плоскодонная вместимостью 200 мл; баня масляная.

В фарфоровой ступке тщательно растирают 5 г фталевого ангидрида с 7,3 г резорцина. Смесь помещают в железный тигель и нагревают на масляной бане до 180°C. В расплавленную массу в течение 10 мин при помешивании вносят небольшими порциями 3 г безводного хлорида цинка, температуру повышают до 210°C и нагревают 1 ... 2 ч до тех пор, пока густая масса не затвердеет. Охлажденный хрупкий сплав извлекают из тигля, тщательно измельчают и кипятят 10 мин в колбе с 70 мл воды, к которой прибавлено 3 мл соляной кислоты. Флуоресцеин отсасывают на во-

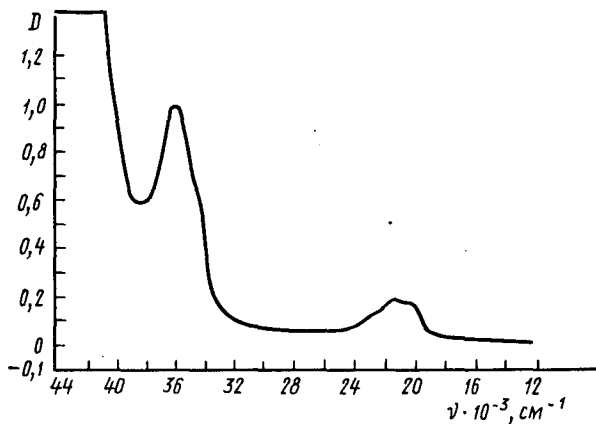


Рис. 71. УФ-Спектр флуоресцеина в этаноле

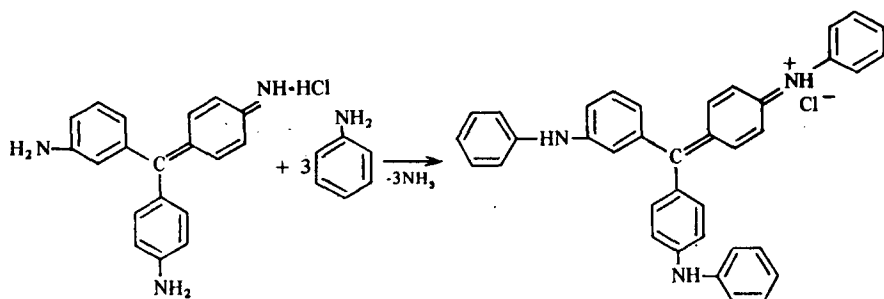
ронке Бюхнера, промывают водой до исчезновения кислой реакции и сушат при 80 ... 90°C.

Выход почти количественный.

Флуоресцеин (резорцифталенн)—оранжево-красные кристаллы (перекристаллизация из этанола), т.пл. 312... 318°C с разложением. Растворяется в горячей уксусной кислоте, трудно растворим в воде, этиловом спирте и диэтиловом эфире.

УФ-Спектр — рис. 71.

### 4.13.9. Анилиновый голубой



**Реактивы:** фуксин — 5,0 г; анилин — 50,0 г (51,1 мл); бензойная кислота — 0,6 г; соляная кислота ( $\rho=1,14$  г/см<sup>3</sup>) — 40 мл; ацетат натрия (безводный) — 1,5 г.

**Посуда и оборудование:** колба двугорлая вместимостью 150 мл; стакан вместимостью 200 мл; термометр; баня масляная.

В колбу, снабженную термометром и отводной трубкой, соединенной с холодильником, вносят 5 г фуксина, 51,1 мл анилина, 1,5 г безводного ацетата натрия и 0,6 г бензойной кислоты. Смесь медленно нагревают на масляной бане и выдерживают 3... 4 ч при 180°C до тех пор, пока несколько капель пробы не будут давать на фильтровальной бумаге чистого синего оттенка при дневном свете. Горячий плав выливают в стакан и обрабатывают 40 мл

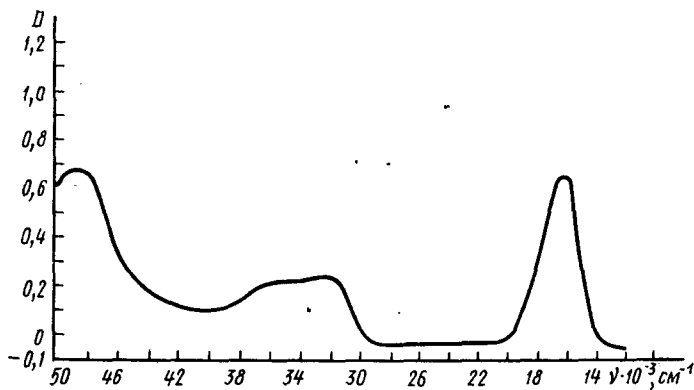


Рис. 72. УФ-Спектр анилинового голубого в этаноле

соляной кислоты. Темно-синий осадок отсасывают на воронке Бюхнера еще горячим и промывают горячей водой, слабо подкисленной HCl. Краситель сушат при температуре не выше 80°C.

Выход 6 г (70% от теоретического).

УФ-Спектр — рис. 72.

## Вопросы и упражнения

1. Напишите уравнения реакций альдольной конденсации следующих соединений: а) уксусного альдегида; б) пропионового альдегида; в) масляного альдегида; г) изомаляного альдегида; д) метилэтилкетона; е) диэтилкетона. Напишите уравнения реакций кротоновой конденсации для этих же соединений. Назовите продукты альдольной и кротоновой конденсации. Каков механизм реакции альдольной конденсации уксусного альдегида?

2. Напишите уравнения реакций образования диацетонового спирта и непредельного кетона из ацетона при действии  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

3. Получите кротоновый альдегид из этилового спирта. Напишите уравнения реакций.

4. Какие вещества образуются при действии щелочи на смесь бензойного и уксусного альдегидов, ацетона с пропионовым альдегидом?

5. При взаимодействии анилина с формальдегидом в присутствии серной кислоты образуется преимущественно 4,4'-диаминодифенилметан. Предложите механизм образования этого соединения.

## 4.14. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

В основе синтеза высокомолекулярных соединений (полимеров) лежат реакции полимеризации и поликонденсации.

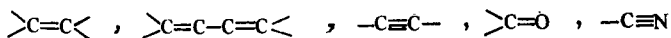
*Полимеризацией* называют процесс соединения молекул мономеров, приводящий к образованию макромолекул (веществ, имеющих большую молекулярную массу), без выделения побочных продуктов. Строение элементарного звена в этом случае идентично строению исходного мономера.

Образование высокомолекулярных соединений за счет взаимодействия мономеров, сопровождающееся одновременным выделением какого-либо низкомолекулярного продукта (вода, галогеноводород, аммиак, спирт и др.) относят к процессам *поликонденсации*. Строение элементарного звена таких полимеров отличается от строения исходных мономеров.

Эти определения условны, так как имеется много примеров, когда по приведенному признаку необходимо было бы отнести реакцию к процессам полимеризации, тогда как на самом деле она является поликонденсацией, и наоборот.

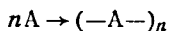
## Полимеризация

Реакции полимеризации подвергается большое число непредельных и циклических соединений путем насыщения главных валентностей исходных мономерных молекул в результате разрыва в них кратных связей:

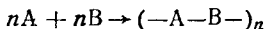


или раскрытия цикла  $\text{R} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{Z} .$

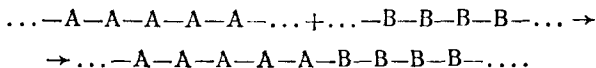
Полимеризацию, в которую вступают молекулы одного вещества, называют *гомополимеризацией*:



Если в реакцию полимеризации вступают разные молекулы, ее называют *сополимеризацией*:



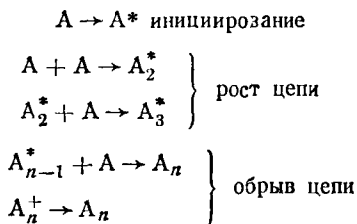
Различают также *блок-сополимеризацию*, когда в реакции участвуют различные олигомеры (соединения с молекулярной массой от 1000 до 5000):



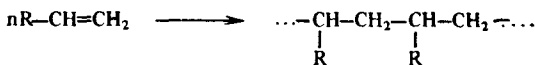
и привитую сополимеризацию (*графтс-полимеризацию*), когда к полимерной цепи, состоящей из одного типа мономеров, прививают ответвления из других мономеров, способных образовывать олигомеры небольшой длины:



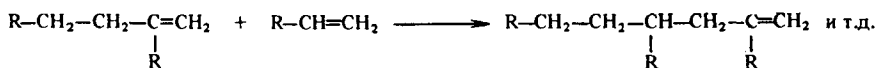
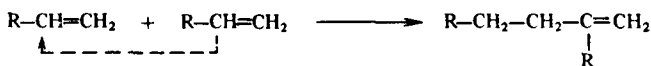
Обязательными стадиями полимеризации являются инициирование мономера, рост цепи макромолекулы и обрыв этой цепи:



Полимеризацию делят на цепную и ступенчатую. При *цепной* полимеризации начальные продукты этого процесса не представляют собой устойчивых молекул и не могут быть изолированы. Конечным продуктом являются вещества с большой молекулярной массой:



При ступенчатой полимеризации продукты реакции могут быть изолированы на различных стадиях процесса:

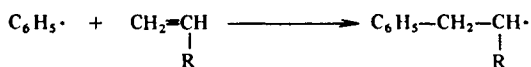


### МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

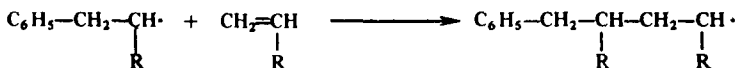
В зависимости от условий проведения полимеризации процесс может протекать по радикальному или ионному механизму.

*Радикальная полимеризация* вызывается (инициируется) веществами, способными в условиях реакции распадаться на свободные радикалы (пероксиды, персульфаты, азо- и diaзосоединения и др.), а также действием теплоты и света. Радикалы инициаторов входят в состав молекулы полимера, образуя его конечную группу. Обрыв цепи происходит при столкновении концевой группы полимера с молекулой специально добавляемого регулятора роста цепи или за счет реакций рекомбинации и диспропорционирования.

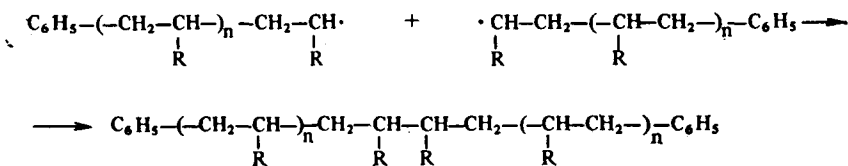
I стадия — зарождение цепи:



II стадия — рост цепи:



III стадия — обрыв цепи: а) рекомбинация:





а) мономер и полимер растворимы в жидкости, в которой проводится полимеризация (лаковый способ);

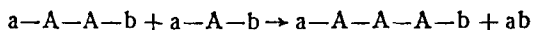
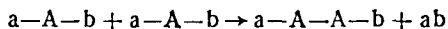
б) растворим только мономер, а образующийся полимер выпадает из раствора и может быть отделен фильтрованием.

При такой полимеризации применяют радикальные инициаторы и катализаторы ионной полимеризации, растворимые в реакционной среде. Преимущество этого способа — легкость отвода теплоты, недостаток — трудность освобождения от растворителя и необходимость грануляции полимера.

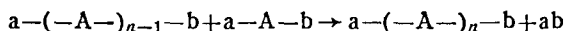
**Полимеризация в эмульсии.** Это наиболее распространенный промышленный способ получения полимеров. Полимеризацию проводят в жидкой среде (чаще всего в воде), не растворяющей ни мономер, ни полимер. Для стабилизации эмульсии используют мыла (олеаты, пальмитаты, натриевые соли ароматических и высокомолекулярных жирных кислот), а также поливиниловый спирт, карбоксиметилцеллюлозу и некоторые другие вещества. Этот тип полимеризации обычно иницируют водорастворимыми низкотемпературными инициаторами. Наряду с ними в систему вводят регуляторы — буферные вещества (гидрокарбонаты, фосфаты, ацетаты щелочных металлов) — для поддержания постоянного значения рН среды. При эмульсионной полимеризации продукт образуется в виде мелких гранул. Преимущество этого способа — легкость отвода теплоты и получение продукта с высокой молекулярной массой. Недостаток — необходимость отмывания полимера от стабилизатора.

## Поликонденсация

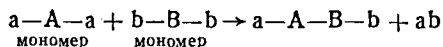
Реакции поликонденсации определяются наличием в исходных мономерах реакционноспособных функциональных групп. Если эти группы находятся в молекуле одного мономера  $a-A-b$  ( $a$  и  $b$  — функциональные группы, способные взаимодействовать друг с другом), то процесс взаимодействия таких молекул друг с другом называют *гомополиконденсацией*:



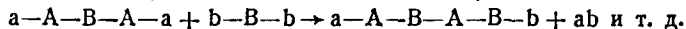
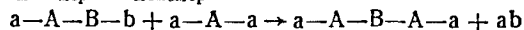
.....



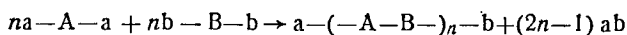
Полимер, образованный в результате взаимодействия функциональных групп молекул разных мономеров, является продуктом *гетерополиконденсации*:



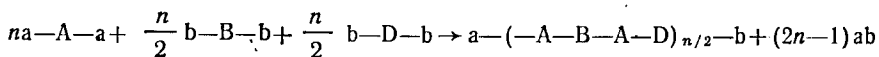
мономер            мономер



Или в общем виде:



Если в реакции принимает участие больше двух мономеров, то такой процесс называется *сополиконденсацией*:



### МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Принципиально механизм реакций в процессах поликонденсации не отличается от механизма аналогичных реакций с низкомолекулярными соединениями и определяется природой и реакционной способностью мономеров.

### УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ

Известны четыре способа проведения поликонденсации: в расплаве, на поверхности раздела фаз, в растворе и в твердой фазе.

Если исходные мономеры и полимер при температуре плавления устойчивы, поликонденсацию проводят в расплаве, обычно при температуре 200...280°C. Процесс осуществляют в атмосфере инертного газа, чтобы исключить побочные реакции окисления, деструкции, декарбоксилирования, и применяют вакуум для удаления образующихся простейших веществ (воды, аммиака, хлороводорода и др.). Для переработки полимера расплавленную массу выдавливают из реактора в виде ленты, которую после охлаждения измельчают. Из этой крошки далее формируют изделия.

Поликонденсацию в растворе проводят при 20...50°C в присутствии катализаторов и, при необходимости, акцепторов выделяющихся простейших веществ. Растворители для этой цели подбирают таким образом, чтобы они не взаимодействовали с мономерами.

Широко используется метод поликонденсации на поверхности раздела двух несмешивающихся жидких фаз. Для получения, например, полиамидов или полиэфиров диамины или диолы растворяют в воде, а дихлорангидриды — в бензоле или хлороформе. Поликонденсация происходит при комнатной температуре в органической фазе, в которую диффундируют молекулы диамина или диола. Выделяющийся хлороводород быстро уходит в водный слой и нейтрализуется в нем добавленным гидрокарбонатом натрия или другим акцептором протонов. Полимер в виде пленки образуется на поверхности раздела двух фаз. Иногда получают эмульсию двух несмешивающихся жидкостей, при этом образующийся полимер выпадает в виде хлопьев.

Поликонденсация в твердой фазе, так же как и полимеризация, протекает вблизи температуры плавления мономеров с высокой



скоростью. Этот метод имеет большое значение для получения полимеров из веществ, разлагающихся при температуре плавления.

#### 4.14.1. Полиметилметакрилат



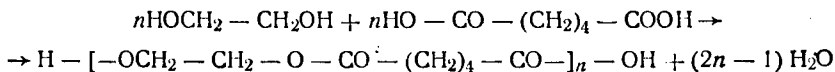
**Реактивы:** метилметакрилат (свежеперегнанный) — 10 г; персульфат аммония, 1%-ный раствор — 100 мл; хлорид натрия, 10%-ный раствор.

**Посуда и оборудование:** колба трехгорлая вместимостью 250 мл; мешалка с затвором; холодильник обратный; капельная воронка; парообразователь; баня водяная; колба коническая вместимостью 250 мл.

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой и капельной воронкой, наливают 100 мл 1%-ного раствора персульфата аммония и помещают колбу на водяную баню, нагретую до 80°C. Поддерживая эту температуру, при энергичном перемешивании добавляют из капельной воронки по каплям 10 г метилового эфира метакриловой кислоты (метилметакрилата). Нагревание и перемешивание продолжают 4 ч. Полученную эмульсию переливают в коническую колбу, добавляют 10...15 мл 10%-ного раствора хлорида натрия и через стеклянную трубку пропускают из парообразователя пар, чтобы вызвать коагуляцию полимера. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой до отрицательной реакции на ионы хлора и сушат на воздухе.

Выход 9 г (90% от теоретического).

#### 4.14.2. Полиэтиленадипат

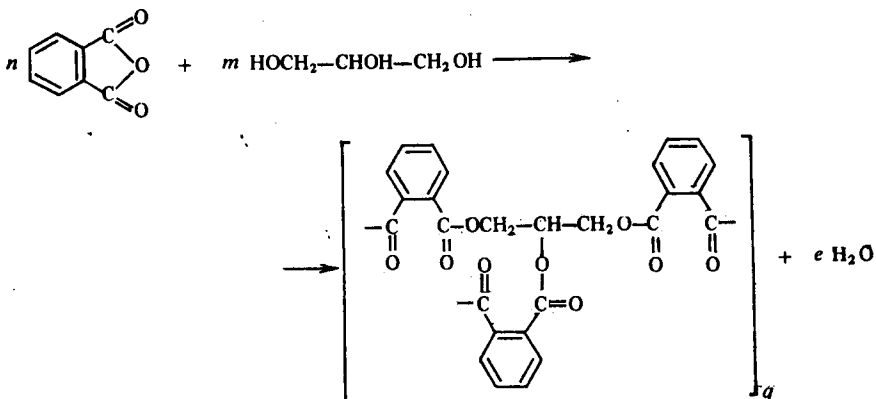


**Реактивы:** адипиновая кислота — 29,2 г; этиленгликоль — 12,4 г (11,1 мл).

**Посуда и оборудование:** колба трехгорлая вместимостью 100 мл; мешалка; термометр; фарфоровая чашка; баня воздушная.

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и термометром, вносят 29,2 г адипиновой кислоты и 11,1 мл этиленгликоля и включают мешалку. Конденсацию ведут на воздушной бане при температуре реакционной массы 175...185°C. Через 4 ч образовавшуюся вязкую жидкость выливают в горячем виде в фарфоровую чашку. После охлаждения полимер превращается в воскообразную массу.

### 4.14.3. Глифталевая смола

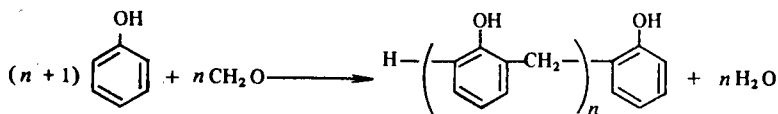


**Реактивы:** фталевый ангидрид — 16,5 г; глицерин — 10 г.

**Посуда и оборудование:** фарфоровый стакан вместимостью 100 мл; баня воздушная.

Взвешивают 16,5 г фталевого ангидрида и 10 г безводного глицерина (если глицерин водный, навеску соответственно увеличивают) и помещают их в фарфоровый стакан, который плотно прикрывают опрокинутой стеклянной воронкой. Смесь быстро нагревают на воздушной бане до 180°C и поддерживают такую температуру в течение 2 ч. Затем температуру реакционной смеси повышают до 200 ... 220°C и нагревание продолжают до образования стеклообразной смолы, трудно растворимой в ацетоне.

### 4.14.4. Фенолформальдегидная смола



**Реактивы:** фенол (свежеперегнаный) — 18,8 г; формалин — 13 г; соляная кислота ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ) — 0,4 мл.

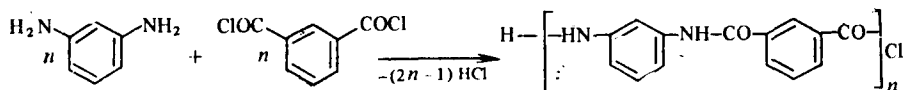
**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 200 мл; холодильник шариковый; баня водяная; термометр; фарфоровый тигель; противень из белой жести.

**(Работу проводить в вытяжном шкафу!)**

В круглодонную колбу помещают 18,8 г свежеперегнанного фенола и добавляют 13 г формалина. Содержимое колбы энергично встряхивают до полного растворения фенола, добавляют 0,4 мл концентрированной соляной кислоты, соединяют колбу с обратным холодильником и нагревают на водяной бане при температуре 90°C

до образования двух слоев: нижний — смола, верхний — вода. Верхний слой после отстаивания сливают, а смолу несколько раз промывают теплой водой до нейтральной реакции промывной воды по метиловому оранжевому, сушат, а затем постепенно нагревают в фарфоровом тигле до 200°C (термометр в смоле). Расплавленную смолу выливают на лист белой жести, дают охладиться и определяют выход. Смолу проверяют на растворимость в спирте и ацетоне.

#### 4.14.5. Полиметафениленизофталамид



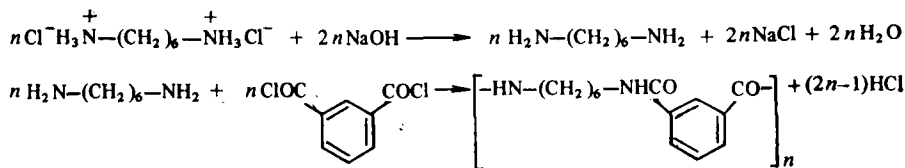
**Реактивы:** *m*-фенилендиамин — 3,24 г; дихлорангидрид изофталевой кислоты — 6,09 г; диметилацетамид — 75 мл.

**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 200 мл; мешалка; стакан вместимостью 500 мл.

В 75 мл диметилацетамида растворяют при перемешивании 3,24 г *m*-фенилендиамина. Раствор охлаждают до 5...10°C и при интенсивном перемешивании (3000 об/мин) добавляют к нему 6,09 г дихлорангидрида изофталевой кислоты. Синтез ведут 5 мин. Содержимое выливают в воду, а затем осадок промывают 3...4 раза горячей водой (можно и прокипятить) для освобождения от диметилацетамида.

Выход 95% от теоретического.

#### 4.14.6. Полигексаметиленизофталамид



**Реактивы:** гексаметилендиамин солянокислый — 5,65 г; дихлорангидрид изофталевой кислоты — 6,45 г; гидроксид натрия — 4,9 г; хлороформ — 75 мл.

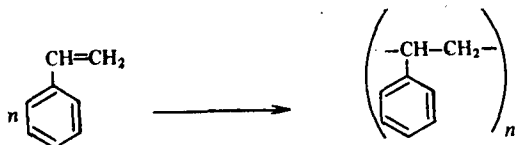
**Посуда и оборудование:** колба круглодонная вместимостью 200 мл; мешалка.

В круглодонной колбе вместимостью 200 мл растворяют 5,65 г солянокислого гексаметилендиамина в 75 мл воды и при перемешивании добавляют 4,9 г гидроксида натрия до полного растворения. К содержимому колбы при интенсивном перемешивании (3000 об/мин) приливают раствор, содержащий 6,45 г дихлоран-

гидрида изофталевой кислоты в 75 мл хлороформа. Сразу начинает выпадать осадок в виде белого порошка, который промывают декантацией три раза холодной водой по 150 мл, отсасывают на воронке Бюхнера и высушивают.

Выход 70% от теоретического.

#### 4.14.7. Полистирол



**Реактивы:** стирол (свежеперегнанный) — 10 г (11 мл); пероксид бензоила — 0,1 г.

**Посуда и оборудование:** широкая пробирка (150×25 мм); стеклянная трубка (25 ... 30 см); баня водяная; термометр.

В широкую пробирку помещают 11 мл свежеперегнанного стирола, 0,1 г пероксида бензоила и закрывают пробкой со вставленной стеклянной трубкой, которая служит обратным холодильником. Содержимое пробирки нагревают на водяной бане в течение 2 ч: вначале при 80...90°C, а к концу реакции температуру поднимают до 100°C. После завершения процесса пробирку охлаж-

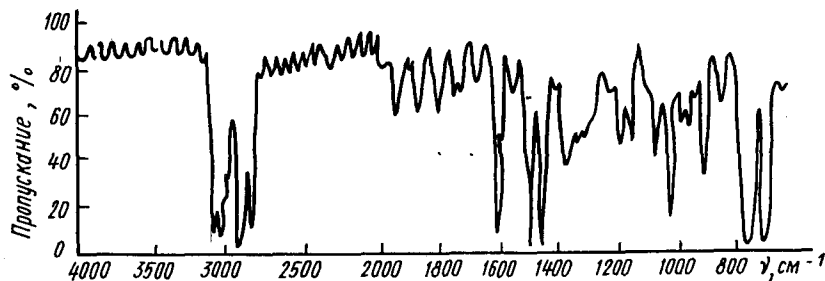


Рис. 73. ИК-Спектр полистирола

дают. Иногда полистирол трудно извлечь из пробирки, тогда отрезают нижнюю часть и разбивают стекло.

Полистирол — бесцветный прозрачный стекловидный продукт. Температура стеклования 80°C. При 145°C полистирол деполимеризуется с образованием мономера — стирола.

ИК-Спектр — рис. 73.

#### 4.14.8. Мочевиноформальдегидная смола



**Реактивы:** формалин — 17,6 г (16 мл); мочевины — 9 г; гидроксид натрия, 10%-ный раствор; уксусная кислота ледяная.

**Посуда и оборудование:** колба трехгорлая вместимостью 100 мл; холодильник обратный; мешалка; колба Вюрца вместимостью 50 мл; тигель фарфоровый; баня водяная.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 16 мл 40%-ного водного раствора формальдегида, рН которого доводят до 7,5 добавлением 10%-ного раствора гидроксида натрия. К содержимому при перемешивании добавляют 9 г мочевины и смесь кипятят на водяной бане при перемешивании 2 ч. Полученную реакционную массу переливают в колбу Вюрца, которую через отводную трубку соединяют с водоструйным насосом, используя предохранительную склянку. Горло колбы закрывают пробкой, в которую вставлен капилляр. При температуре 70...80°C (термометр в бане) производят отгонку воды, пока содержимое колбы не приобретет консистенцию густого сиропа. Образовавшийся раствор переносят в тигель, добавляют уксусную кислоту до рН 4,6...5,0 и нагревают в термостате при 100°C несколько часов до затвердевания.

#### Вопросы и упражнения

1. Напишите схемы полимеризации пропилена, тетрафторэтилена, стирола, дивинила и изопрена.

2. Определите реакционные центры мономеров, участвующих в реакциях полимеризации и поликонденсации: а) пропилен; б) фенол и формальдегид; в) гексаметилендиамин и адипиновая кислота; г) капролактамы.

3. Какие мономеры и в каких соотношениях необходимо взять, чтобы получить резол, резитол и резит?

## 5. РАБОТА С ЛИТЕРАТУРОЙ

### 5.1. ОСНОВНАЯ СПРАВОЧНАЯ И РЕФЕРАТИВНАЯ ЛИТЕРАТУРА ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Выполнение любой научной работы, а тем более экспериментальной, невозможно без подробного изучения литературы, посвященной предмету исследования. Прежде чем производить какой-либо синтез, необходимо познакомиться с имеющимися методиками, чтобы выбрать наиболее совершенную, позволяющую получать с наименьшими затратами времени и реактивов максимальное количество чистого целевого продукта. Иногда приходится специально находить методики не самые лучшие, а основанные на использовании имеющихся в наличии реактивов. Естественно, что и

в этом случае желательно знать оптимальные условия синтеза. Таким образом, знание литературы является непременным условием успешного проведения работы.

Только журналов, содержащих статьи химического характера, в мире насчитывается более 12 000. Среди них значительное число включает сведения по синтезу органических соединений. Для облегчения поиска необходимых данных в различных странах издаются реферативные журналы, которые дают сводку всей химической литературы в виде кратких рефератов, построенных по определенной системе и сгруппированных по разделам. Наиболее полно реферируют химическую литературу: реферативный журнал «Химия», «Chemical Abstracts» и «Chemischen Zentralblatt».

Разрыв между временем выхода реферата и оригинала составляет от полугода до года. Еще большее значение имеют реферативные журналы как справочники. Каждый реферат подвергается тщательной обработке, в результате которой составляются подробные предметные указатели, которые выпускаются за полгода или за год, а также за несколько лет (сборные), упрощая труд по подбору литературы. Кроме предметных и авторских указателей, указателей патентов (по странам и по номерам) имеются формульные указатели. Последние особенно важны для органических соединений, номенклатура которых часто очень сложна и не всегда унифицирована. Зная брутто-формулу, можно легко найти нужное соединение по формульному указателю. С помощью реферативных журналов можно решать много вопросов, в частности подобрать методы синтеза данного вещества.

Предельно сжатые исчерпывающие сводки по каждому органическому соединению, охватывая литературу до 1979 г., дает справочник Ф. Ф. Бейльштейна по органической химии («Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie»).

В настоящем пособии рассмотрены только названные выше крупнейшие реферативные журналы и справочник Бейльштейна, знакомство с которыми необходимо каждому химику-органику.

Подробные сведения о химической литературе можно получить в руководствах:

**А. П. Терентьев, Л. А. Яновская.** Химическая литература и пользование ею. — М.: Химия, 1967;

**В. М. Потапов, Э. К. Кочеткова.** Химическая информация. Что, где, как искать химику в литературе. — М.: Химия, 1978;

Информационные проблемы современной химии//ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1977, 22, № 4.

### **5.1.1. Справочник Бейльштейна**

Справочник Бейльштейна является основным полным систематическим справочником органических соединений.

Первое издание его было выпущено в 1881—1882 гг. в двух

томах русским академиком Федором Федоровичем Бейльштейном. Весь материал был обработан им одним. Книга была издана на немецком языке в Германии. Второе издание содержало 3 тома и вышло в 1885—1889 гг. Третье издание выпущено в 1892—1899 гг. Вместе с дополнительными томами оно охватывает литературу примерно до 1903 г. и содержит описание около 80 000 соединений. Четвертое издание было начато только в 1918 г., через 12 лет после смерти Ф. Ф. Бейльштейна. Оно состоит из основного и пяти дополнительных выпусков. Тома пятого дополнительного выпуска продолжают издаваться в настоящее время.

Основной выпуск состоит из 27 томов. В них описаны соединения, данные о которых содержатся в химических журналах, вышедших до 1910 г. Первый дополнительный выпуск включает 31 том и содержит сведения о соединениях, описанных в периодической литературе с 1910 по 1919 г. Во втором дополнительном выпуске, состоящем из 29 томов, охвачены данные, опубликованные с 1920 по 1929 г., в третьем — с 1930 по 1949 г., в четвертом — с 1950 по 1959 г. Первые 16 томов третьего и четвертого дополнительных выпусков изданы отдельно. Семнадцатый и последующие тома этих выпусков являются объединенными, т. е. в них охвачена литература с 1930 по 1959 г. Начат выпуск пятого дополнения, но не на немецком, а на английском языке. Это дополнение охватывает литературу с 1960 по 1979 г. Если в справочнике Бейльштейна сведения о веществе отсутствуют, это свидетельствует о том, что оно за период, охваченный справочником, еще ни разу в литературе описано не было.

Для распознавания принадлежности томов справочника к основному или к дополнительным выпускам на корешках имеются цветные наклейки. У томов основного выпуска — темно-зеленые, у томов первого дополнения — красные, второго — белые, третьего — синие, четвертого — черные. У объединенных томов третьего и четвертого дополнений — синие и черные.

Органические соединения в справочнике Бейльштейна расположены в соответствии со специально разработанной классификацией. Все описанные в литературе органические соединения распределены по трем большим разделам: I — ациклические соединения, II — изоциклические (карбоциклические) соединения, III — гетероциклические соединения.

По классификации, принятой в справочнике, галогены, нитро-, нитрозо- и азидогруппы являются нефункциональными заместителями, все же остальные — функциональными. Соединениями с функциональными заместителями образуют классы соединений, на которые разбиты все три раздела. Соединения с нефункциональными заместителями относятся к тому или иному классу в зависимости от природы содержащихся в них функциональных заместителей. При наличии в соединениях одних только нефункциональных заместителей эти соединения рассматриваются в разделе «Уг-

леводороды». Например, нитробензол помещен при бензоле, *п*-хлорфенол — при феноле.

Классы органических соединений разделены на группы, которым присвоены систематические номера. Последние присваиваются отдельным наиболее важным и хорошо изученным соединениям или группе родственных веществ. Одни и те же классы в основном и дополнительных выпусках размещены в томах под одним и тем же номером.

Принципы систематики справочника подробно изложены в специальном приложении.

Каждый приступающий к работе со справочником Ф. Ф. Бейльштейна должен прочесть введение к первому тому. В начале первого тома дается объяснение к пользованию справочником, список сокращенных обозначений литературных источников и список условных сокращений общеупотребительных терминов. Далее приводится краткое перечисление содержания всех разделов справочника и следует изложение основных положений принятой в справочнике систематики. В начале каждого тома даются таблицы сокращенных обозначений названий журналов и условных сокращений в тексте.

В дополнительных томах после наименования соединения в скобках приводится ссылка на страницу основного тома, где описывается это соединение. Дополнительные тома имеют двойную нумерацию страниц: цифры наверху в углу страницы указывают номера страниц данного тома, а цифры наверху посередине — страницы соответствующего основного тома.

Описание каждого соединения построено по общему плану:

1) название соединения (по различным номенклатурам) и формула;

2) нахождение в природе, образование соединения в различных случаях (*B.* — *Bildung*) и получение (*Darst.* — *Darstellung*);

3) физические свойства;

4) физиологические свойства;

5) химические превращения;

6) аналогические данные;

7) производные — сначала продукты присоединения (молекулярные соединения, соли), далее продукты замены водородов в функциональных группах, а затем в радикале.

Все данные о строении, методах получения и свойствах органических соединений сопровождаются ссылкой на первичные источники информации. Ссылка заключена в скобках и в ней указывается фамилия автора (авторов) работы, сокращенное название журнала, том и страница, которые приводятся полностью только один раз. При последующих упоминаниях той же работы (при описании физических свойств, химических превращений соединения и т. д.) в скобках приводится лишь начальная буква ранее цитированной фамилии автора.



В конце каждого тома справочника Бейльштейна приведен предметный указатель; 28-й том первого дополнительного выпуска является сводным предметным указателем для томов основного выпуска и первого дополнения, а тот же том второго дополнительного выпуска — для томов основного, первого и второго дополнения.

В сводных предметных указателях названия органических соединений расположены в алфавитном порядке. Около каждого названия приведены номер тома и страница, где описано данное соединение, причем цифра без скобок указывает на страницу в томе основного выпуска, а цифра в скобках — на страницу в томе дополнительного выпуска. В сводном предметном указателе второго дополнительного выпуска перед номером страницы, относящейся к первому дополнительному выпуску, стоит I, а ко второму — II.

29-й том первого дополнительного выпуска является сводным формульным указателем для томов основного выпуска и первого дополнения, а 29-й том второго дополнительного выпуска — формульным указателем для томов основного, первого и второго дополнительных выпусков.

Сводный формульный указатель для томов основного и первого дополнительного выпусков составлен по системе Рихтера, в соответствии с которой вначале приводятся формулы всех соединений с одним углеродным атомом и атомами любого другого элемента

(1 I), потом с одним углеродным атомом и атомами двух других элементов (1 II), затем с одним углеродным атомом и атомами трех других элементов (1 III) и т. д. Далее приводятся формулы с двумя углеродными атомами и атомами любого другого элемента (2 I), с двумя углеродными атомами и атомами других элементов (2 II) и т. д. В молекулярных формулах элементы располагаются в такой последовательности: C, H, O, N, Cl, Br, I, F, S, P, As, а затем символы остальных элементов в алфавитном порядке.

После молекулярной формулы приводятся название вещества, том и страница, где оно описано. В верхних углах страниц указателя арабские цифры соответствуют числу углеродных атомов, а римские — числу других элементов в формулах соединений, приведенных на данной странице.

В сводном формульном указателе второго дополнительного выпуска молекулярные формулы составлены и размещены в соответствии с системой Хилла, которая в настоящее время является общепринятой и используется во всех современных химических изданиях. При составлении молекулярной формулы по системе Хилла после углерода и водорода символы всех других элементов записываются в алфавитном порядке. Составленные таким образом молекулярные формулы в зависимости от числа углеродных атомов делятся на группы C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> и т. д., которые располагаются друг за другом. В каждой группе молекулярные формулы раз-

мещаются по мере увеличения в них числа атомов водорода, а молекулярные формулы с одинаковым числом атомов водорода — в последовательности, соответствующей алфавитному порядку символов других содержащихся в них элементов. После молекулярной формулы приводятся название соединения и ссылка на том, выпуск и страницу справочника. В верхней части страницы указано, какое число атомов углерода имеется в молекулярных формулах, приведенных на данной странице.

### 5.1.2. Реферативный журнал «Химия»

Реферативный журнал «Химия» начал регулярное реферирование статей по всем областям химии и химической технологии с 1953 г. Он издается Всесоюзным институтом научной информации АН СССР (ВИНИТИ) в виде отдельных тетрадей и сводного тома два раза в месяц.

Каждый номер журнала, а внутри каждого номера раздел, издающийся в виде отдельной тетради, имеют собственную нумерацию страниц. До 1961 г. рефераты имели сплошную нумерацию за весь год, начиная с первого номера журнала. В настоящее время рефераты нумеруются по разделам. Например, ЗЖ 426 означает, что реферат помещен в третьем номере журнала в разделе с индексом Ж (органическая химия) и имеет порядковый номер 426.

В сводном номере журнала рефераты подобраны в систематическом порядке по разделам, оглавление которых вместе с указанием присвоенных им индексов дано на внутренней стороне передней обложки.

Каждый раздел журнала заканчивается ссылками на номера рефератов, помещенных в других разделах, содержание которых может быть интересным для специалистов данной области химии.

До 1961 г. перед началом реферата помещался его номер, название статьи на русском языке, автор (или авторы) на русском языке без инициалов (или с инициалами, если работа отечественных авторов). Затем в скобках давалось название статьи на языке оригинала, авторы с инициалами или полными именами, как в подлиннике. После скобок следовало сокращенное название журнала, год, том, номер и страницы от начала до конца статьи, а в скобках — указание на язык оригинала (если не русский) и на язык резюме, если оно дано в статье не только на языке оригинала. После номера реферата ставились буквы, имеющие следующие значения: Д — диссертация, К — книга, П — патент, РЕЦ — рецензия.

В 1961 г. принята иная форма публикации реферата. За номером реферата следует название статьи на русском языке, фамилии авторов и название статьи на языке оригинала без скобок (за

исключением работ, где использованы иероглифы, арабский, грузинский и подобные алфавиты, в этом случае после названия статьи следуют фамилии авторов в русской транскрипции, а название на языке оригинала не дается). Далее форма записи осталась прежней. После такого библиографического описания следует текст реферата или аннотация. Для патента после названия и фамилий авторов указываются сокращенно страна, номер и дата выдачи патента. После фамилии авторов в скобках может следовать название фирмы — держательницы патентов.

Размер реферата зависит от объема статьи, ее содержания и научной ценности. Для обзорных статей и статей полемического характера даются краткие аннотации. Работы, содержащие новые экспериментальные данные, реферируются более подробно.

Каждый номер РЖ «Химия» снабжен предметным указателем (пономерной предметный указатель — ППУ). В ППУ рефераты отыскиваются с помощью ключевых слов. Описание того, как это делается, приводится в самом указателе. Наряду с ППУ к каждому номеру составляется авторский указатель.

К каждому тому составляются годовые патентный, авторский и формульный указатели. Годовой формульный указатель не охватывает данные, содержащиеся в выпусках Ж. «Органическая химия», О. «Технология органических лекарственных веществ, ветеринарных препаратов и пестицидов» и П. «Химия и переработка древесины, горючих ископаемых и природных газов». К этим выпускам составляются полугодовые формульные указатели к номерам 1—12 и 13—24. К этим же выпускам издаются Предметный указатель, Указатель элементов, Указатель циклов и Указатель тривальных названий.

Для нахождения вещества по формульному указателю составляется брутто-формула по системе Хилла. В формульном указателе после регулярной формулы приведено название вещества, в скобках регистрационный номер и буквенный код (термы), с помощью которого сообщаются некоторые данные о соединении. Расшифровка термов приводится в предисловии к формульному указателю.

**Указатель элементов** предназначен для поиска рефератов публикаций о соединениях, содержащих кроме С, Н, Вг, Cl, N и О другие элементы. Запись в указателе состоит из молекулярной формулы и индекса реферата. Если в соединении имеется несколько таких элементов, то соединение в указателе приводится соответствующее количество раз.

**Указатель циклов** предназначен для поиска рефератов публикаций о карбоциклических и гетероциклических соединениях. Циклические структуры описываются с помощью фрагментарного кода и содержат данные о количестве циклов и количестве тех или иных атомов в каждом цикле. В колонке указателя после кодового индекса той или иной циклической структуры приводятся молекуляр-

ные формулы соединений, содержащих эти структуры, затем регистрационные номера и индексы рефератов.

**Указатель тривиальных названий** содержит расположенные в алфавитном порядке все встречающиеся в публикациях тривиальные или фирменные названия соединений. После каждого такого названия приведены молекулярная формула и регистрационный номер, что позволяет дальше по формульному указателю найти индекс реферата, в котором это соединение описано.

### 5.1.3. Chemisches Zentralblatt

Журнал является старейшим реферативным изданием, основанным в 1830 г. под названием «Pharmazeutisches Centralblatt», с 1850 г. — «Chemisch-pharmazeutischen Centralblatt» с 1865 г. — «Chemisches Zentralblatt Volständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie». Принятые сокращения: Ch. Z.; Zbl.; Chem. Zbl.; C. (до 1897 г. писалось Centralblatt).

До 1892 г. ежегодные тома не делились на части. С 1893 по 1918 г. каждый том состоял из двух частей. В течение следующих 5 лет (1919—1923) журнал делился на четыре части: нечетные (I и III) содержали материал по чистой химии, а четные (II и IV) — по прикладной химии. С 1888 по 1919 г. рефераты по прикладной химии публиковались в журнале «Zeitschrift für angewandte Chemie». С 1924 г. Zbl. вновь перешел к своему обычному делению на две части — по полугодиям. Журнал выходил еженедельно. Части, включавшие рефераты по прикладной химии, имели отдельную нумерацию страниц. Ежегодно выходили указатели: авторский, предметный и патентный (по номерам). За двадцатилетия 1887—1907 и 1908—1928 гг. имеются сводные указатели.

В первые послевоенные годы (1945—1946) выпуск журнала прекратился, а в период с 1947 по 1950 г. он выходил двумя изданиями: одно в ГДР, другое — в ФРГ. С 1950 г. эти издания объединились. С этого времени журнал больше не разделялся по полугодиям. В год выходят 52 номера.

Неполное реферирование в военные годы, перерыв в издании, период раздвоения — все это привело к тому, что начиная с 1941 г. журнал потерял значение ведущего реферативного издания и на первый план выступил американский «Chemical Abstracts». Однако при изучении литературы XIX и начала XX в. Zbl. незаменим.

Еженедельный номер Zbl. содержит рефераты, собранные в систематическом порядке по отделам, оглавление которых дано на обложке каждой тетради.

В конце каждого перечня приводятся страницы, на которых помещены библиографические сведения о новых книгах. При подборе материала по какому-либо вопросу необходимо просматривать не один, а несколько отделов. Например, вопрос нитрования производных бензола может быть затронут с разных сторон не только

в отделе «В. Общая и теоретическая органическая химия» или «С. Препаративная органическая химия», но и в отделах «А. Общая, физическая и неорганическая химия», «Г. Анализ» и др.

Перед текстом каждого реферата до 1960 г. приводились инициалы и фамилии авторов статьи, заглавие и далее текст реферата, после которого указывался литературный источник: сокращенное название журнала, место (город, институт), где выполнена работа, если оно указано в оригинале.

В 1960 г. форма записи несколько изменилась: после фамилий авторов и заглавия статьи указывается литературный источник, а затем уже текст реферата. С 1961 г. заглавие статьи ставят на первом месте, а затем инициалы и фамилии авторов, литературный источник и текст реферата. С 1964 г. все рефераты нумеруются, причем в каждом номере журнала принята самостоятельная нумерация, начиная с № 1.

#### 5.1.4. Chemical Abstracts

Реферативный журнал «Chemical Abstracts» (принятые сокращения: С. А., Chem. Abstr., СА) выпускается Американским химическим обществом с 1907 г. В отличие от Zbl. этот журнал сразу стал реферировать статьи как по теоретической, так и по прикладной химии. Публикуемые здесь рефераты более кратки, чем в других реферативных журналах, и скорее приближаются к аннотациям. Теоретическая часть работы, как правило, не реферруется, а в экспериментальной упоминаются не все соединения.

До 1962 г. журнал выходил два раза в месяц. С 1962 г. в год выходит два тома по 13 номеров в каждом. С 1934 г. увеличился формат журнала, рефераты размещаются в два столбца, причем каждый столбец нумеруется как отдельная страница. Кроме того, столбец разбит на группы строк (по 9—10 строк), обозначаемых в порядке латинского алфавита от а до і (ранее группы строк обозначались цифрами от 1 до 9). В указателях журнала при ссылке на реферат рядом со страницей ставится цифра или буква, указывающая место реферата по высоте столбца.

В последние 30 лет число разделов в журнале неоднократно изменялось в сторону большей детализации и изменения размеров. В настоящее время материал распределен по 80 разделам (в 1962 г. их было 31). Выпуски с нечетными номерами содержат разделы 1—34, с четными — 35—80. Рефераты публикаций по органической химии содержатся в разделах 21—34.

К каждому тому издаются следующие указатели:

1. **Subject Index (предметный указатель)** издавался к томам С. А. до 75 включительно. Для ускорения ретроспективного обзора содержания С. А. издаются сводные предметные указатели (Collektive Subject Index). Пять первых сводных указателей охватывали сведения за десятилетия: 1907—1916, 1917—1926,

1927—1936, 1937—1946, 1947—1956 гг. Последующие сводные указатели охватывают сведения за пятилетия: 1957—1961, 1962—1966, 1967—1971 гг. Кроме того, имеется сводный указатель с 1920 по 1956 г.

2. **Chemical Substans Index** (указатель веществ). Издаётся, начиная с 76-го тома (1972). В указателе в алфавитном порядке приведены названия веществ, описанных в рефератах. После названия вещества указан его регистрационный номер, составленный с помощью ЭВМ по алгоритму, отличающемуся от принятого в РЖ «Химия». Затем для раскрытия сути информации приводятся пояснительные слова, а потом номер реферата. Если публикация является патентом, то перед номером ставится Р, если обзорной статьёй — R и т. д.

3. **General Subject Index** (общий предметный указатель). Издаётся, начиная с 76 тома. В указателе приведены названия классов и групп химических соединений, материалов, химических процессов, физико-химических методов исследования, промышленных аппаратов и установок, биологических систем, растений, животных и т. д. с ссылкой на соответствующие номера рефератов. Этот указатель позволяет получить информацию о развитии работ в различных областях химии и химической технологии.

4. **Index Guide** («Ключ к указателям»). Состоит из основных и дополнительных выпусков. В них даётся описание указателей С. А., правила построения названий химических соединений, принятые в С. А. синонимы названий химических веществ с указанием, какой из этих синонимов приводится в указателе веществ, даются названия, под которыми в общем предметном указателе фигурируют те или иные объекты, явления, процессы и др. Дополнительные выпуски (*Index Guide Supplement*) издаются ежегодно.

5. **Author Index** (авторский указатель).

6. **Formula Index** (формульный указатель). Составлен по системе Хилла. Имеются сводные формульные указатели с 1920—1946 гг., 1947—1956 гг. и далее за каждые пять лет.

7. **Index Ring System** (указатель циклических систем). Служит для нахождения названий карбоциклических и гетероциклических соединений, под которыми они фигурируют в указателе веществ.

8. **HAIC Index** (**Hetero-Atom-in-Context Index**). Содержит перечень соединений, включающих кроме углерода и водорода атомы других элементов. Назначение указателя — дать возможность установить наличие всех органических соединений с данным элементом, молекулярные формулы которых приведены в формульном указателе.

9. **Registry Number Index** (указатель регистрационных номеров). Содержит перечень регистрационных номеров всех химических соединений, приведенных в указателях к данному тому С. А. После регистрационного номера указаны название и молекулярная формула соединения.

**10. Numerical Patent Index (указатель патентов) и Patent Concordance (вторичные патенты, патенты-«дубли»).** В Numerical Patent Index приведены номера патентов и номера их рефератов. Если в разных странах взяты патенты с одним и тем же содержанием, то один из них рассматривается как основной, и этот патент указан в Numerical Patent Index. Все остальные патенты рассматриваются как вторичные — патенты-«дубли» — номера их указаны в Patent Concordance, где рядом с номерами патентов-«дублей» приведен номер основного патента.

**11. Chemical-Biological Activities Index (указатель биологически активных соединений).** Содержит ссылки на рефераты статей, в которых рассматриваются биологическая активность химических соединений, их лекарственное действие и метаболизм.

**12. «CASSI» (указатель источников информации, приводимой в С. А.).** Содержит библиографическое описание изданий, реферируемых журналом С. А.

В конце каждого раздела помещаются рефераты соответствующих патентов: указываются автор и (или) держатель патента, страна, номер и дата выдачи патента, а также класс патента (в скобках). За рефератами патентов приведен список перекрестных сносков — отсылок к тем статьям, которые прореферированы в других разделах, но содержат материал, имеющий отношение к данному. Отсылка состоит из заглавия, фамилии первого автора (в скобках) и номера раздела.

В конце номера помещаются авторский и патентный указатели. Звездочка у фамилии автора (или названия фирмы) означает, что реферируется патент.

Рефераты оформлены следующим образом: сначала идет заглавие статьи, затем авторы (причем инициалы или имена располагаются впереди фамилии), а затем сокращенное название журнала, том, страницы начала и конца статьи, год (в скобках), затем текст реферата.

В конце разделов помещается список новых монографий, брошюр, диссертаций, справочников и т. д., для которых дается полное библиографическое описание: фамилии авторов, заглавие (по оригиналу), место издания, издательство, объем, цена.

Журнал «Chemical Abstracts» охватывает самые разные области науки и техники, поэтому им можно пользоваться для наведения справок из смежных областей знаний.

## **5.2. ЛИТЕРАТУРНАЯ ПОДГОТОВКА К СИНТЕЗУ**

Справочная и реферативная химическая литература является той базой, с которой начинается любое исследование. Она помогает выявить, что в мире опубликовано по интересующему исследователя вопросу. Выбор метода синтеза того или иного соединения — это частная задача, для решения которой иногда достаточно

знакомства с рефератами. Однако в большинстве случаев только точное соблюдение условий, описанных в оригинальных статьях, позволяет успешно провести синтез. Вследствие этого работу с реферативной и справочной литературой следует считать первым этапом подготовки.

Поиск следует начинать со справочника Бейльштейна. Для этого необходимо составить брутто-формулу соединения, синтез которого надо найти, и по формульному указателю второго дополнения установить номер тома и страницы основного выпуска, первого и второго дополнений, где рассматривается искомое соединение. Если имеются остальные дополнения, то каждый том их под тем же номером, что и основной том и оба первых дополнения, содержит несколько книг, включая собственный формульный указатель. Зная уже номер тома, следует воспользоваться и соответствующим указателем.

Предельно сжатые рефераты справочника Бейльштейна под рубрикой *Darstellung* часто содержат достаточно подробную пропись получения соединения с указанием количественного соотношения реагентов и условий проведения реакции.

При отсутствии соединения в справочнике обращаются к реферативным журналам, причем поиск необходимо вести до последних номеров, поскольку возможна разработка новых методов синтеза. Однако следует учесть, что выпуск указателей обычно значительно отстает от выпуска ежемесячных номеров, поэтому за последние 2—3 года приходится просматривать каждый номер, что, естественно, замедляет работу.

Реферативные журналы и справочник Бейльштейна являются вторичными источниками информации. К ним относятся также руководства по методам синтеза и анализа органических соединений, по технике проведения химического эксперимента, по физическим и химическим методам исследования органических соединений, по препаративной органической химии, различного рода справочники, монографии и обзорные статьи в периодической печати по отдельным вопросам органической химии. К числу наиболее важных журналов, публикующих обзорные статьи, относятся (в скобках даны принятые сокращения):

1. Успехи химии (Усп. хим.).
2. Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева (ЖВХО).
3. Chemical Reviews (Chem. Revs.).
4. Chemical Society Reviews (Chem. Soc. Revs.).

Справочником, в котором описано около 80 000 органических соединений, является «Dictionary of Organic Compounds» («Словарь органических соединений») И. Хейльброна и Г. М. Бэнбери, 5-е издание которого вышло в 1982—1983 гг. в 7 томах.

Оперативная информация осуществляется с помощью специальных изданий. ВИНТИ совместно с информационной службой ГДР.



два раза в месяц издает 41 серию выпусков «Сигнальной информации» (СИ) по различным разделам химии и химической технологии. Информационный центр по химии «Chemical Abstracts Service» (CAS, США) издает раз в две недели журнал «Chemical Titles». Сведения о всех новых соединениях содержатся в еженедельных выпусках «Current Abstracts of Chemistry and Index Chemicus».

По ссылкам, найденным во вторичных источниках информации, изучают оригинальные статьи в первичных источниках. К ним относятся журналы, сборники научных статей, издаваемые научными учреждениями и обществами, авторские свидетельства и патенты, т. е. такие издания, где результаты научных исследований публикуются впервые.

Наиболее важные журналы, публикующие статьи по органической химии:

1. Журнал общей химии (ЖОХ).
2. Журнал органической химии (ЖОрХ).
3. Химия гетероциклических соединений (ХГС).
4. Известия Академии наук СССР. Отделение химических наук (Изв. АН СССР. Сер. хим).
5. Journal of the American Chemical Society (J. Am. Chem. Soc.).
6. Journal of the Organic Chemistry (J. Org. Chem.).
7. Journal of the Chemical Society (J. Chem. Soc.). В настоящее время издается в шести выпусках, из которых два посвящены органической химии: Perkin Transaction (Perkin Trans.).
8. Chemische Berichte (Chem. Ber.).
9. Bulletin de la Societe chimique de France (Bull. Soc. Chim).
10. Tetrahedron (Tetrahedron).
11. Tetrahedron Letters (Tetrahedron Lett).

Выданные в СССР авторские свидетельства публикуются в сборнике «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки» (официальный бюллетень Государственного комитета Совета Министров СССР по делам изобретений и открытий).

Все номера этих изданий, не вошедшие в самые последние выпуски реферативных журналов, следует тщательно просмотреть. Только после этого литературную подготовку можно считать законченной.

# ПРИЛОЖЕНИЕ

## I. Классификация органических соединений по их растворимости

Растворимость в воде	Группы и их характеристики		Вещества
Растворимы в холодной воде <sup>1</sup>	Группа I Растворимы в эфире		Некоторые фенолы (см. группу IV B) Некоторые оксикислоты
		Группа II Нерастворимы в эфире <sup>2</sup>	А Кислые (по лакмусу) плавящиеся вещества
		Б Нейтральные вещества	Соли металлов (неплавящиеся), соли аминов (плавящиеся)
Нерастворимы в холодной воде	Группа III Растворимы в 5%-ном растворе HCl <sup>3</sup>		Амины
	Группа IV Растворимы в разбавленном растворе NaOH <sup>4</sup>	А Растворимы в 5%-ном растворе NaHCO <sub>3</sub>	Карбоновые кислоты <sup>5</sup> , некоторые фенолы <sup>6</sup> , аминосульфокислоты
		Б Нерастворимы в	Фенолы <sup>7</sup>
Нерастворимы в холодной воде, растворимы в концентрированной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>8,9</sup>	Группа V Карбонильные соединения	А Окрашены	Хиноны <sup>10</sup> , дикетоны
		Б Реагируют с фенилгидразином	Альдегиды, кетоны
		В Гидролизуются горячим NaOH <sup>11</sup>	Эфиры, ангидриды
	Группа VI Нейтральные азотсодержащие соединения	А Окрашены, восстанавливаются <sup>12</sup>	Полинитросоединения (желтые), азосоединения (оранжевые или красные)
Б Обычно бесцветные твердые вещества, способные гидролизываться <sup>13</sup>		Амиды, ацилированные амины (N-замещенные ацетамины)	

**Примечания:** <sup>1</sup> Характер среды определяют по индикаторной бумаге. Соединения, плохо растворимые в воде, относят к группе нерастворимых, но проверяют характер среды раствора.

<sup>2</sup> Добавление соляной кислоты к водному раствору неизвестного вещества может вызвать осаждение твердой карбоновой кислоты.

При добавлении гидроксида натрия может произойти выделение амина в виде масляобразного или твердого вещества (особенно при достаточной высокой концентрации растворов или из растворов, насыщенных поваренной солью) или аммиака.

Во всех испытаниях при работе с достаточным количеством вещества его следует выделять фильтрованием или экстракцией. Карбоновые кислоты и амины исследуют затем как соединения групп III и IVA соответственно.

Соли сульфокислот индифферентны по отношению к соляной кислоте. Если предполагается присутствие таких солей, то проводят испытание на серу. Сульфокислоты и их соли можно идентифицировать также по температурам плавления их *n*-толуидиновых солей.

<sup>3</sup> Некоторые амины растворяются только при нагревании. Такой раствор нейтрализуют щелочью и наблюдают, осаждается ли амин. Если же вещество окажется лишь частично растворимым, то раствор декантируют и нейтрализуют.

<sup>4</sup> Берут 2...3 капли 10%-ного раствора гидроксида натрия и 0,5 мл воды. Если вещество растворяется частично, то смесь разбавляют водой, так как натриевые соли некоторых фенолов менее растворимы в щелочи, чем в воде.

В случае окрашенных веществ необходимо точно установить, растворяется оно в щелочи или реагирует с ней, так как хиноны часто реагируют со щелочами, образуя интенсивно окрашенные растворы. С другой стороны, бесцветные фенолы сначала растворяются, а затем начинают окисляться с образованием окрашенных растворов.

Такие соединения, как бензамиды, очень легко гидролизуются и требуются большое внимание, чтобы не принять их за вещества кислотного характера.

<sup>5</sup> Карбоновые кислоты могут быть идентифицированы путем превращения в эфиры, нерастворимые в разбавленных щелочах. Метилловый эфир можно получить путем кипячения в течение 1 ч смеси 0,2 г кислоты, 2...3 мл метанола и 2...3 капель концентрированной серной кислоты.

Наиболее удобны для идентификации *n*-нитробензиловые эфиры, представляющие собой твердые кристаллические вещества с четкой температурой плавления (см. с. 103, опыт 6, а также приложение XI). Амиды и анилиды получают из соответствующих хлорангидридов кислот реакцией с аммиаком или анилином.

<sup>6</sup> Нитрофенолы (желтые), альдегидофенолы и полигалогенофенолы обладают достаточно сильными кислотными свойствами и реагируют с гидрокарбонатом натрия.

<sup>7</sup> Разбавленные водные или спиртовые растворы некоторых фенолов дают характерное окрашивание при добавлении капли раствора хлорида железа (III). Нитрофенолы, а также *m*- и *p*-оксибензойные кислоты этой реакции не дают. Многоатомные фенолы *o*- и *p*-строения окисляются в щелочной среде кислородом воздуха с образованием окрашенных растворов. Хорошей реакцией идентификации фенолов и аминов является бромирование в разбавленном водном растворе.

Очень полезными для идентификации фенолов могут быть их производные — уретаны, образующиеся при взаимодействии фенолов с  $\alpha$ -нафтализонами в присутствии щелочного катализатора:



Нагревают в пробирке на слабом пламени 0,2 г фенола, 0,2 г изоцианата и 1 каплю пиридина или триэтиламина. Обычно через несколько минут смесь становится красной. Выделенный после охлаждения твердый продукт кристаллизуют из лигроина. Удобными для идентификации фенолов являются также 3,5-динитробензоаты,

<sup>8</sup> Это общее свойство кислород- и азотсодержащих соединений зависит от образования оксониевых и аммониевых солей. Такой пробой можно отличить растворимые эфиры фенолов от растворимых углеводородов.

<sup>9</sup> Делают испытание на присутствие азота.

<sup>10</sup> Окрашенные хиноны могут быть определены по способности легко восстанавливаться в бесцветные гидрохиноны. Несколько миллиграммов вещества растворяют в минимальном количестве воды, добавляют маленькую щепотку дитионита натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  и нагревают. Иногда наблюдается образование в качестве промежуточного продукта зеленого хингидрона. Последний может выпасть в осадок или остаться в горячем растворе. Если предполагается присутствие антрахинона, который отличается высокой температурой плавления, малой растворимостью и медленным восстановлением, то вместе с восстановителем добавляют раствор гидроксида натрия, чтобы среда все время оставалась щелочной. Хинон антраценового ряда образует характерный красный раствор.

<sup>11</sup> Нагревают 10...20 мин 0,2 г вещества и 5 мл 5%-ного раствора гидроксида натрия. Образовавшийся прозрачный раствор охлаждают и подкисляют. Если при этом вещество не выделяется, повторяют испытание с более концентрированным раствором.

<sup>12</sup> При восстановлении в присутствии соляной кислоты эти соединения образуют растворимые в воде гидрохлориды аминов. Нагревают в течение 1 мин смесь 0,5 г хлорида олова (II), 0,1 г исследуемого вещества и 1 мл  $\text{HCl}$  (конц.). Вещество должно растворяться с исчезновением окраски. При разбавлении водой раствор должен оставаться прозрачным.

<sup>13</sup> Большинство амидов можно гидролизовать кратковременным нагреванием с 10%-ным раствором гидроксида натрия. Реакция сопровождается выделением аммиака. Замещенные ацетамиды можно гидролизовать либо кислотой, либо щелочью. Для этого нагревают смесь 0,2 г исследуемого вещества с 5 мл разбавленного (1:1) раствора соляной кислоты или с 5 мл 10%-ного раствора щелочи в течение 15...20 мин. Если вещество гидролизуеться, проверяют, является ли продукт гидролиза амином.

II. Характеристические полосы поглощения отдельных классов органических соединений в инфракрасной области спектра (с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, п. и. — переменной интенсивности)

№ п/п	Соединения, структуры	Частота, см <sup>-1</sup>	Интенсивность	Отнесение, примечания
1	Алканы	2960—2950	с.	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$
		2880—2860	с.	$\nu_s(\text{CH}_3)$ в $\text{OCH}_3$ 2830—2815, в $\text{NCH}_3$ 2820—2730
		1470—1435	ср.	$\delta_{as}(\text{CH}_3)$
		1380—1365	с.	$\delta_s(\text{CH}_3)$ , расщепляется в дуплет для гем-диметильной группы
		2950—2916	с.	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
		2870—2845	с.	$\nu_s(\text{CH}_2)$
		1470—1440	ср.	$\delta(\text{CH}_2)$
		725—720	с.	маятниковое $-(\text{CH}_2)_n-$
		2900—2880	сл.	$\nu(\text{CH})$
		1340	сл.	$\delta(\text{CH})$
		3095—3010	ср.	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
		2975	ср.	$\nu_s(\text{CH}_2)$
		1645—1640	ср.	$\nu(\text{C}=\text{C})$
		995—985	с.	$\delta(\text{CH})$ неплоские
915—905	с.	$\delta(\text{CH}_2)$ неплоские		
3095—3075	ср.	$\nu(\text{CH}_2)$		
1660—1640	ср.	$\nu(\text{C}=\text{C})$ неплоские		
895—885	с.			
2	Алкены $\text{RCH}=\text{CH}_2$  $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$  $\text{RCH}=\text{CHR}$ <i>цис-</i>  <i>транс-</i>  $\text{RR}'\text{C}=\text{CHR}$  $\text{RR}'\text{C}=\text{CR}''\text{R}'''$	3040—3010	ср.	$\nu(\text{CH})$
		1665—1635	ср.	$\nu(\text{C}=\text{C})$
		730—665	ср.	$\delta(\text{CH})$ неплоские
		3040—3010	ср.	$\nu(\text{CH})$
		1675—1665	ср.	$\nu(\text{C}=\text{C})$
		980—960	с.	$\delta(\text{CH})$ неплоские
		3040—3010	ср.	$\nu(\text{CH})$
		1675—1665	ср.	$\nu(\text{C}=\text{C})$
		850—790	с.	$\delta(\text{CH})$ неплоские
		1690—1670	сл.	$\nu(\text{C}=\text{C})$

№ п/п	Соединения, структуры	Частота, см <sup>-1</sup>	Интенсивность	Отнесение, примечания
3	Диены >C=C-Ar. >C=C-C=O	1650 1600 1625  1660—1580	с.  с.	$\nu$ (C=C) $\nu$ (C=C) $\nu$ (C=C)
4	Алкины RC≡CH	3310—3300 2140—2100 2260—2190	с. сл.	$\nu$ (CH) $\nu$ (C≡C)
5	RC≡CR' Ароматические соединения	3080—3030 1625—1575 1525—1475 1465—1440 1590—1575 770—730 710—690 770—735 900—860 810—750 725—680 860—800 800—770 720—685 860—800 900—860 900—860 865—810 730—675 3640—3610	ср. п. и. п. и. п. и. п. и. с. с. с. ср. с. ср. с. ср. с. ср. с. ср. ср. ср. с. п. и.	$\nu$ (C≡C) $\nu$ (CH) Колебания кольца В сопряженных соединениях $\delta$ (CH) неплоские $\delta$ (CH) неплоские $\delta$ (CH) неплоские $\delta$ (CH) неплоские $\delta$ (CH) неплоские $\delta$ (CH) неплоские $\delta$ (CH) неплоские $\nu$ (OH) свободной группы OH, узкая полоса $\nu$ (OH), межмолекулярная водородная связь димеров, узкая полоса $\nu$ (OH), межмолекулярная водород-
6	Спирты и фенолы	3550—3450 3400—3200	п. и. с.	

№ п/п	Соединения, структуры	Частота, см <sup>-1</sup>	Интенсивность	Отнесение, примечания
7	<p>Простые эфиры</p>	<p>3590—3420 3200—2500 3640 3630 3620 3610 1050 1100 1150 1200 1150—1070 1275—1200 2830—2815 2850</p>	<p>п. и. сл. п. и. п. и. п. и. п. и. ср. ср. ср. ср. ср. ср. ср. с.</p>	<p>ная связь полимеров, широкая полоса ν(OH), внутримолекулярная водородная связь, узкая полоса ν(OH), хелаты, очень широкая полоса ν(OH) первичная ν(OH) вторичная ν(OH) третичная ν(OH) фенольная ν(C—O) у перв. ν(C—O) у втор. ν(C—O) у трет. ν(C—O) у фенолов ν(C—O) ν(C—O) в системах =C—O—C ν(CH<sub>3</sub>) в —OCH<sub>3</sub> алиф. ν(CH<sub>3</sub>) в —OCH<sub>3</sub> аром.</p>
8	<p>Альдегиды RCHO &gt;C=C—CHO Ar—CHO</p>	<p>1740—1720 1705—1685 1715—1695 2880—2650</p>	<p>с. с. с. ср.</p>	<p>ν(C=O) ν(C=O) ν(C=O) ν(CH) во всех альдегидах (могут быть две полосы)</p>
9	<p>Кетоны R—CO—R' &gt;C=C—CO—R   &gt;C=C—CO—C=C   циклопентаноны</p>	<p>1725—1700 1695—1660 1670—1660 1750—1740</p>	<p>с. с. с. с.</p>	<p>ν(C=O) ν(C=O) ν(C=O) ν(C=O)</p>

№ п/п	Соединения, структуры	Частота, см <sup>-1</sup>	Интенсивность	Отнесение, примечания
10	Ag—CO—R Ag—CO—Ag $\text{>C=O—R}$ $\text{—CO—CH}_2\text{—CO—}$ енольная форма кетонная форма <b>Кислоты</b> R—COOH $\text{>C=C—COOH}$   Ag—COOH $\text{>C=O—COOH}$	1700—1680 1670—1650 1745—1725 1640—1535 3200—2700 1720 1725—1700 1715—1680 1700—1680 1740—1715 3300—2500	с. с. с. с. п. и. с. с. с. с. п. и. с. ср.	ν(C=O) ν(C=O) ν(C=O) ν(C—O) ν(OH) ν(C=O) ν(C=O) ν(C=O) ν(C=O) ν(C=O) ν(OH), широкая полоса для всех кислот ν <sub>as</sub> (COO <sup>-</sup> ) ν <sub>s</sub> (COO <sup>-</sup> )
11	Соли карбоновых кислот	1610—1550 1420—1300	с.	
12	<b>Сложные эфиры</b> R—COOR' $\text{>C=C—COOR}$ и Ag—COOR   —COOC=C <sup>&lt;</sup> и —COOAg	1750—1735 1730—1715 1800—1700 1840—1800 1780—1740 1820—1780 1760—1720 1870—1830 1800—1760 1850—1810 1795—1740	с. с. с. с. с. с. с. с. с. с.	ν(C=O) ν(C=O) ν(C=O) ν <sub>as</sub> (C=O) ν <sub>s</sub> (C=O) ν <sub>as</sub> (C=O) ν <sub>s</sub> (C=O) ν <sub>as</sub> (C=O) ν <sub>s</sub> (C=O) ν <sub>as</sub> (C=O) ν <sub>s</sub> (C=O)
13	<b>Ангидриды</b> ациклические насыщенные ациклические сопряженные ангидриды с пятичленным циклом: насыщенные неопределенные			



№ п/п	Соединения, структуры	Частота, см <sup>-1</sup>	Интенсивность	Отнесение, примечания
14	Галогенангидриды R-COHal $\text{>C=C-COHal}$	1815—1785 1800—1770	с. с.	$\nu(\text{C}=\text{O})$ $\nu(\text{C}=\text{O})$
15	Амиды кислот R-CONH <sub>2</sub>  R-CONHR'	3540—3200 1690—1650 1650—1590 3460—3100	с. с. п. и.	$\nu(\text{NH}_2)$ , две полосы в разбавленных растворах Полоса «Амид I» Полоса «Амид II» $\nu(\text{NH})$ , одна полоса в разбавленных растворах
16	R-CONR' <sub>2</sub> H-CO-NH- -CO-NH-CO- Амины R-NH <sub>2</sub>  R <sub>2</sub> NH  + RNH <sub>3</sub>  + R <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1680—1630 1570—1510 1670—1630 1660 1790—1720  3500—3300  1650—1580 900—650 3500—3300  1650—1550 3350—3150  1600 1300  2700—2250	с. с. с. с. п. и.  п. и. п. и. п. и. сл. ср.  ср. ср. сл.	$\nu(\text{NH}_2)$ , в разбавленных растворах две полосы: $\nu_{\text{ас}}$ и $\nu_{\text{s}}$ $\delta(\text{NH}_2)$ , плоские $\delta(\text{NH}_2)$ , неплоские $\delta(\text{NH})$ , в разбавленных растворах одна полоса $\delta(\text{NH})$ + $\nu(\text{NH}_3)$ , широкая полоса и группа полос + $\delta(\text{NH}_3)$ + $\nu(\text{NH}_2)$

№ п/п	Соединения, структуры	Частота, см <sup>-1</sup>	Интенсивность	Отнесение, примечания
17	$\begin{matrix} + \\ R_3NH \end{matrix}$ Непредельные азотсодержащие соединения $R_2C=N-$ $>C=C-C=N-$ $>C=N-$ в цикле $R-C \equiv N$ $>C=C-C \equiv N$ $Ar-C \equiv N$ $Ar-N \equiv N$	1620—1560 2700—2250 1690—1635 1665—1630 1660—1480 2260—2240 2235—2215 2240—2220 2300—2230	ср. ср. п. и. п. и. п. и. п. и. с. с. с.	$\delta(NH_2)^+$ $\nu(NH)^+$ $\nu(C=N)$ $\nu(C=N)$ $\nu(C \equiv N)$ $\nu(C \equiv N)$ $\nu(C \equiv N)$ $\nu(C-N \equiv N)^+$
18	Нитросоединения и родственные им а) $R-NO_2$ б) $>C=C-NO_2$ в) $Ar-NO_2$ г) $R-O-NO_2$ д) $R-N-NO_2$ е) $R-NO$	1565—1530 1385—1340 1530—1510 1360—1335 1550—1510 1365—1335 860—840 750 1655—1610 1300—1255 1630—1550 1300—1250 1600—1500	с. с. с. с. с. с. с. с. с. с. с. с. с. с.	$\nu_{as}(NO_2)$ $\nu_s(NO_2)$ $\nu_{as}(NO_2)$ $\nu_s(NO_2)$ $\nu_{as}(NO_2)$ $\nu_s(NO_2)$ $\nu_{as}(NO_2)$ $\nu_s(NO_2)$ $\nu_{as}(NO_2)$ $\nu_s(NO_2)$ $\nu_s(NO)$

№ ц/п	Соединения, структуры	Частота, см <sup>-1</sup>	Интенсивность	Отнесение, примечания
	ж) R-O-NO	1680—1610 815—750 690—620 625—565	с. с. сл. сл.	$\nu(\text{NO})$
	з) R-N-NO   H	1500—1430	с.	$\nu(\text{NO})$
	и) >C=N-OH	3650—3500	с.	$\nu(\text{OH})$
	к) R-N $\rightarrow$ O   алиф.	1685—1650	с.	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
	аром.	970—950	ср.	$\nu(\text{N}\rightarrow\text{O})$
		1300—1200	ср.	$\nu(\text{N}\rightarrow\text{O})$
		1310—1250	ср.	$\nu(\text{N}\rightarrow\text{O})$
	л) —N-N $\rightarrow$ O 	1410—1340	ср.	$\nu(\text{N}\rightarrow\text{O})$
	м) —NO <sub>2</sub> - Серосодержащие соединения	860—800	сл.	
	R-SH	2600—2550	сл.	$\nu(\text{SH})$

№ п/п	Соединения, структуры	Частота, см <sup>-1</sup>	Интенсивность	Отнесение, примечания
	R <sub>2</sub> SO	1060—1040	с.	ν(SO)
	R <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	1350—1310	оч. с.	ν <sub>as</sub> (SO <sub>2</sub> )
		1160—1120	оч. с.	ν <sub>s</sub> (SO <sub>2</sub> )
	R—SO <sub>3</sub> H	1260—1150	с.	ν <sub>as</sub> (SO <sub>2</sub> )
		1080—1010	с.	ν <sub>s</sub> (SO <sub>2</sub> )
		700—600	с.	ν(SO)
	R—SO <sub>2</sub> NR <sub>2</sub> и R—SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	1370—1330	с.	ν <sub>as</sub> (SO <sub>2</sub> )
		1180—1160	с.	ν <sub>s</sub> (SO <sub>2</sub> )
	R—SOOR'	1135—1125	сп.	ν(SO)
	R—OSO <sub>2</sub> R'	1200	сп.	ν(SO)
		1440—1350	с.	ν <sub>as</sub> (SO <sub>2</sub> )
		1230—1150	с.	ν <sub>s</sub> (SO <sub>2</sub> )
	R—SO <sub>2</sub> —R'	1350—1310	с.	ν <sub>as</sub> (SO <sub>2</sub> )
		1160—1120	с.	ν <sub>s</sub> (SO <sub>2</sub> )
	R—SO <sub>2</sub> OR'	1420—1330	с.	ν <sub>as</sub> (SO <sub>2</sub> )
		1200—1145	с.	ν <sub>s</sub> (SO <sub>2</sub> )
	R—SO <sub>2</sub> Hal	1370—1365	с.	ν <sub>as</sub> (SO <sub>2</sub> )
		1190—1170	с.	ν <sub>s</sub> (SO <sub>2</sub> )
	R—SOOH	1090	сп.	ν(SO)

### III. Химические сдвиги некоторых протонов

№ п/п	Тип протона	Химический сдвиг $\delta$ , м. д.	Примечания
1	RO—H свободный с водородными связями	0,5 5,5	Первичные, вторичные и третичные различаются по интенсивности или взаимодействию
2	AgO—H свободный с водородными связями	4,5 7,0	
3	—COO—H	9,5 ... 13	Все O—H сигналы исчезают в D <sub>2</sub> O
4	>CH—O <sup>-</sup>	3,5 ... 5,1	
5	>N—H		Вследствие квадрупольного взаимодействия. Часто широкий пик едва виден
6	>CH—N<	2,0 ... 3,8	
7	≡C—H	2,0 ... 3,2	$J_{\text{CH-C}=\text{C}-\text{H}}=2 \dots 3$ Гц
8	—CH=CH <sub>2</sub>	4,5 ... 7,5	3 сигнала: $J_{\text{cis}}=6 \dots 14$ Гц $J_{\text{trans}}=11 \dots 18$ Гц $J_{1,1}=0 \dots 3,5$ Гц
9	>C=CH <sub>2</sub>	5,3 ... 6,3	2 сигнала: $J_{1,1}=0 \dots 3,5$ Гц
10	>C=C—H	5 ... 6	1 сигнал
11	H—C=C—H, цис	4,5 ... 7,5	2 сигнала: $J_{1,2}=6 \dots 14$ Гц
12	H—C=C—H, транс	5,8 ... 7,1	2 сигнала: $J_{1,2}=11 \dots 18$ Гц
13	=C—H в аренах	6,5 ... 8,5	$J_o=7 \dots 10$ Гц $J_m=2 \dots 3$ Гц $J_n=1$ Гц
14	Ag—C—H	2,2 ... 2,8	
15	—CH <sub>3</sub>		
16	>CH <sub>2</sub>		
16	>CH	0,5 ... 4,3	$J_{\text{CH-CH}}=6 \dots 7$ Гц
17			
18	—O—C—H	3,2 ... 4,0	
19	>N—C—H	2,1 ... 3,1	
20	—N—H		Триплет, $J_{\text{NH}}=50$ Гц. Сигналы слабые или отсутствуют

№ п/п	Тип протона	Химический сдвиг $\delta$ , м. д.	Примечания
21	$\begin{array}{c} -S-H \\   \end{array}$	1 ... 2	
22	$\begin{array}{c} -S-C-H \\   \end{array}$	2 ... 3	
23	$\begin{array}{c} -C \equiv C-C-H \\   \end{array}$	2 ... 3	
24	$\begin{array}{c} N=C-C-H \\   \end{array}$	2 ... 2,5	
25	$\begin{array}{c} N=C-S-C-H \\   \end{array}$	2,5 ... 3	
26	$\begin{array}{c} ROOC-C-H \\   \end{array}$	2 ... 2,6	
27	$\begin{array}{c} HOOC-C-H \\   \end{array}$	2 ... 2,6	
28	$\begin{array}{c} O=C-C-H \\   \end{array}$	2,0 ... 2,5	
29	$\begin{array}{c} H-C=C-C=O \\   \quad   \quad   \end{array}$	6,5 ... 7,2	
30	$\begin{array}{c} O=C-H \\   \end{array}$	9,4 ... 10,0	
31	$\begin{array}{c} O=CH-C-H \\   \quad   \end{array}$	2,0 ... 2,6	
32	$\begin{array}{c} H-C-C=C-CHO \\   \quad   \quad   \end{array}$	6,5 ... 7,2	
33	$\begin{array}{c} O=C-N-H \\   \end{array}$		Слабая широкая полоса
34	$\begin{array}{c} -CO-N-C-H \\   \quad   \end{array}$	3,0 ... 3,8	
35	$-O-H \dots O=C<$	7,0 ... 13,0	
36	$\begin{array}{c} O_2N-C-H \\   \end{array}$	4,2 ... 4,5	
37	$\begin{array}{c} O_2S-C-H \\   \end{array}$	2,5 ... 3,5	
38	$\begin{array}{c} -O-C-H \\   \end{array}$	3,3 ... 4,0	
39	$\begin{array}{c} Ar-CH_2O-C-H \\   \end{array}$	4,1 ... 4,6	
40	$\begin{array}{c} Hal-C-H \\   \end{array}$	2,6 ... 3,1	
41	$-CH_2Cl$	3,3 ... 3,6	
42	$-CH_2Br$	3,2 ... 3,6	
43	$-CH_2I$	3,0 ... 3,2	
44	$>CHBr$	4,0 ... 4,2	

IV. Поглощение изолированных хромофоров в ультрафиолетовой области спектра

Хромофорная группа	Система	Пример	$\lambda_{\text{макс. нм}}$	Растворитель	$\lambda_{\text{макс. нм}}$
Этиленовая	$RCH=CHR$	Этилен	165	Газ	15 000
			193		10 000
Ацетиленовая	$R-C\equiv C-R$	Ацетилен	173	»	6 000
Карбо- нильная	$RR_1C=O$	Ацетон	188	n-Гексан	900
			279		15
»	$RCH=O$	Ацетальде- гид	290	Гептан	16
Карбо- кислотная	$RCOOH$	Уксусная кислота	204	Вода	60
Амидная	$RCONH_2$	Ацетамид	208	—	—
Азомети- новая	$>C=N-$	Ацетоксим	190	Вода	5 000
Нитриль- ная	$-C\equiv N$	Ацетонитрил	160	—	—
Азо-	$-N=N-$	Азотетан	347	Диоксан	4,5
Нитрозо-	$-N=O-$	Нитрозобу- тан	300	Эфир	100
			665		20
Нитрат- ная	$-ONO_2$	Этилнитрат	270	Диоксан	12
Нитро-	$-NO_2$	Нитрометан	271	Этиловый спирт	18,6
Нитрит- ная	$-ONO$	Амилнитрит	218,5	Петролей- ный эфир	1 120
			346,5*		
Сульфо- кислотная	$>S=O$	Циклогексил- метилсульфо- кисл	210	Этиловый спирт	1 500
Сульфо- новая	$\begin{array}{c}   \\ O=S=O \\   \end{array}$	Диметил- сульфон	180	—	—

\* Наиболее интенсивный пик группы полос тонкой структуры.

## V. Постоянные точки для калибрования термометров и дериватографа

Постоянные точки	Температура, °C
Температура затвердевания ртути	-38,87
Точка плавления льда	0,000
Температура тройной точки воды	0,01
Температура превращения $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	32,38
Точка кипения воды	100,00
Температура тройной точки бензойной кислоты	122,36
Температура равновесия между нафталином и его парами:	218,0
$t_p = 218,0 + 44,4 \left( \frac{p}{p_0} - 1 \right) - 119 \cdot \left( \frac{p}{p_0} - 1 \right)^2$	
Температура затвердевания олова	231,91
Температура равновесия между бензофеноном и его паром:	305,9
$t_p = 305,9 + 48,8 \left( \frac{p}{p_0} - 1 \right) - 21 \left( \frac{p}{p_0} - 1 \right)^2$	
Температура затвердевания кадмия	321,03
Температура затвердевания свинца	327,3
Температура равновесия между ртутью и ее паром: $t_p =$	356,58
$= 356,58 + 55,552 \left( \frac{p}{p_0} - 1 \right) - 23,03 \cdot \left( \frac{p}{p_0} - 1 \right)^2$	
Температура затвердевания цинка	419,505
Точка кипения серы	444,6

## VI. Твердые осушители для различных классов органических соединений

Класс соединений	Следует применять	Нельзя применять
Углеводороды	Хлорид кальция, сульфаты натрия и магния, металлический натрий	
Галогенопроизводные	Хлорид кальция, сульфаты натрия и магния	Металлический натрий (взрыв!)
Спирты	Карбонат калия, сульфаты натрия, магния и меди, оксид кальция	Металлический натрий, хлорид кальция
Альдегиды и кетоны	Сульфаты натрия и магния	Гидроксиды натрия и калия, оксид кальция
Амины	Гидроксиды натрия и калия, карбонат калия, оксид кальция	Хлорид кальция
Кислоты, сложные эфиры	Сульфаты натрия и магния	Гидроксиды натрия и калия, оксид кальция, металлический натрий
Простые эфиры	Хлорид кальция, сульфаты натрия и магния, оксиды кальция и бария, металлический натрий	



## VII. Производные для идентификации спиртов

Спирты	Т. кип., °С	Температура плавления производных, °С	
		фенилуретаны	3,5-динитро-бензоаты
Метилловый	66	47	107
Изопропиловый	83	88	122
<i>трет</i> -Бутиловый	83	136	142
<i>n</i> -Пропиловый	97	57	74
Изоамиловый	130	57	62
Изобутиловый	108	86	88
<i>n</i> -Бутиловый	118	61	64
Пентанол-3	116	48	97
<i>втор</i> -Бутиловый	100	64	76
Циклопентанол	140	132	—
Этиленхлоргидрин	129	51	92
Бензиловый	205	78	112
1,2-Пропиленгликоль	188	153*	—
Диэтиленгликоль	245	—	149
Этиленгликоль	197	156	169
Циклогексанол	160	82	112
Глицерин	290	180	—
Этиловый	78	53	93
Аллиловый	97	70	50
<i>n</i> -Амиловый	138	46	46
Фурфуриловый	161	—	81
Метилфенилкарбинол	204	—	95
$\beta$ -Фенилэтиловый	218	79	108

\* В табл. VII—XIII для ди- и трифункциональных соединений даны соответствующие ди- и тризамещенные производные.

## VIII. Производные для идентификации фенолов

Фенолы	Т. пл. (кип.),	Температура плавления производных, °С	
		Фенилуретаны	3,5-динитро-бензоаты
o-Крезол	31 (192)	143	138
m-Крезол	12 (203)	122	55
p-Крезол	36 (202)	114	71
Гидрохинон	169	224	199
Фенол	42	126	68
Тимол	50	107	32
Резорцин	110	164	117
Пирокатехин	104	169	84
o-Бромфенол	5 (195)	—	86
Гваякол	32 (205)	136	57
2,4-Дихлорфенол	45	—	97
p-Хлорфенол	43	—	93
α-Нафтол	94	178	56
β-Нафтол	122	156	107
Пикриновая кислота	122	—	163
p-Нитрофенол	114	148	142
o-Хлорфенол	7 (176)	121	—
m-Бромфенол	32 (236)	—	86
p-Бромфенол	64	144	102
o-Нитрофенол	45	—	59
m-Нитрофенол	97	129	95
Пирогаллол	133	173	90

### IX. Производные для идентификации альдегидов

Альдегиды	Т. кип., °С	Температура плавления производных, °С	
		семикарба- зоны.	2,4-динитро- фенилгидра- зоны
Уксусный	21	162	165
Пропионовый	49	154	154
Изомасляный	63	125	182
<i>n</i> -Масляный	74	106	122
<i>n</i> -Валериановый	102	—	98
Фурфурол	161	202	202
Бензальдегид	179	222	235
Салициловый	196	231	248
Изовалериановый	92	—	123
Коричный	252	215	255
Хлораль	98	190	131
Анисовый	248	203	254
<i>m</i> -Нитробензальдегид	58 (т. пл.)	246	293
<i>n</i> -Масляный	74	106	122
Янтарный	170	—	280
<i>o</i> -Нитробензальдегид	44 (т. пл.)	256	250
<i>p</i> -Нитробензальдегид	106 (т. пл.)	221	320
Ванилин	80	230	271

### X. Производные для идентификации кетонов

Кетоны	Т. кип., °С	Температура плавления производных, °С	
		семикарба- зоны	2,4-динитро- фенилгидра- зоны
Ацетон	56	189	128
Метилэтилкетон	80	146	117
Циклопентанон	131	203	146
Циклогексанон	155	166	162
Ацетофенон	200	198	238
Окись мезгила	130	164	203
Метилизопропилкетон	94	113	120
Метилпропилкетон	102	112	144
Диэтилкетон	102	139	156
Пинаколин	106	157	125
Метилбутилкетон	129	125	108
Дипропилкетон	145	133	75
2-Метилциклогексанон	163	195	137
Бензофенон	48 (т. пл.)	166	239
Бензилиденацетон	41 (т. пл.)	186	227

# XI. Производные для идентификации кислот

Кислоты	Т. кип. (т. пл.*), °С	Температура плавления производных, °С		
		аналиды	л-нитробензиловые эфиры	л-бромфенициловые эфиры
Муравьиная	101	50	31	135
Уксусная	118	114	78	85
Пропионовая	140	105	31	59
Изомасляная	155	105	—	77
Масляная	163	95	35	63
Изовалериановая	176	109	—	68
Валериановая	186	63	—	75
Фенилуксусная	76*	117	65	89
Щавелевая (водная)	101*	257	204	242 (разл.)
Бензойная	121*	163	89	137
Малеиновая	130*	186	89	168
Себациновая	133	198	72	147
Коричная (транс-)	135*	153	116	145
Малоновая	135* (разл.)	224	85	147
Салициловая	157*	134	96	152
Янтарная	185*	230	88	211
Гиппуровая	187*	208	136	151
Фумаровая	286*	314	151	—
о-Фталевая	200*	251	—	153
Олеиновая	223 (1,3 кПа или 10 мм рт. ст.)	41	—	40
п-Хлорбензойная	243*	194	129	226
α-Нафтойная	162	163	—	—
Хлоруксусная	189; 63*	137	—	103
Трихлоруксусная	197; 53*	95	—	—
Пироксизевая	133*	123	—	—
п-Толуиловая	179*	148	104	153
о-Нитробензойная	146*	155	—	—

## ХII. Производные для идентификации первичных и вторичных аминов

Амины	Т. кип. (пл.), °С	Температура плавления производных, °С			
		бензами-ды	п-толуол-сульфа-миды	фенилтио-мочевины	пикраты
<i>n</i> -Пропиламин	49	84	52	63	135
<i>n</i> -Бутиламин	77	42	—	65	151
<i>втор</i> -Бутиламин	63	76	55	101	139
Изобутиламин	69	57	78	82	150
Пиперидин	105	48	96	101	152
Этилендиамин	116	249	160	102	233 (ди)
<i>n</i> -Гексиламин	130	40	—	77	126
Морфолин	130	75	147	136	146
Циклогексиламин	134	149	—	148	—
Анилин	183	160	103	154	180
Бензиламин	184	105	185	156	194
<i>о</i> -Толуидин	199 (111)	146	108	136	213
<i>м</i> -Толуидин	203 (65)	125	114	94	200
<i>N</i> -Этиланилин	205	60	87	89	136
Дифениламин	302 (54)	180	144	152	182
<i>п</i> -Толуидин	200 (45)	158	118	141	182
<i>N</i> -Метиланилин	196	63	94	87	144
<i>о</i> -Анизидин	225 (5)	84	127	136	200
<i>п</i> -Анизидин	240 (57)	157	114	171	—
<i>п</i> -Хлоранилин	232 (72)	192	119	152	—
<i>м</i> -Аминофенол	186 (122)	174	157	156	—

## ХIII. Производные для идентификации третичных аминов

Амины	Т. кип., °С	Температура плавления производных, °С		
		тозилаты	иодметилаты	пикраты
Пиридин	116	139	117	167
Диметиланилин	193	161	228 (разл.)	163
Диэтиланилин	218	—	102	142
Хинолин	239	126	133	203
Триэтиламин	89	—	—	173
Изохинолин	240	163	159	222
Хинальдин	247	162	195	194
$\alpha$ -Пиколин	129	150	230	169

XIV. Плотность растворов сильных кислот и оснований (при 20°C)

%	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl	HNO <sub>3</sub>	NaOH	KOH	NH <sub>3</sub>
1	1,005	1,003	1,004	1,010	1,007	0,994
2	1,012	1,008	1,009	1,021	1,017	0,990
3	1,018	1,013	1,015	1,032	1,026	0,985
4	1,025	1,018	1,020	1,043	1,035	0,981
6	1,039	1,028	1,031	1,065	1,053	0,973
8	1,052	1,038	1,041	1,087	1,072	0,965
10	1,066	1,047	1,054	1,109	1,090	0,958
12	1,080	1,057	1,066	1,131	1,109	0,950
14	1,095	1,068	1,078	1,153	1,128	0,943
16	1,109	1,078	1,090	1,175	1,148	0,936
18	1,124	1,088	1,103	1,197	1,167	0,930
20	1,139	1,098	1,115	1,219	1,186	0,923
22	1,155	1,108	1,128	1,241	1,206	0,916
24	1,170	1,119	1,140	1,263	1,226	0,910
26	1,186	1,129	1,153	1,285	1,247	0,901
28	1,202	1,139	1,167	1,306	1,267	0,898
30	1,219	1,149	1,180	1,328	1,288	0,892
35	1,260	1,174	1,214	1,380	1,341	
40	1,303	1,198	1,246	1,430	1,396	
45	1,348		1,278	1,478	1,452	
50	1,395		1,310	1,525	1,511	
55	1,445		1,339			
60	1,498		1,367			
65	1,553		1,391			
70	1,611		1,413			
75	1,669		1,434			
80	1,727		1,452			
85	1,779		1,469			
90	1,814		1,483			
92	1,824		1,487			
94	1,831		1,491			
96	1,836		1,495			
98	1,836		1,501			
100	1,831		1,513			

## **РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА**

Грандберг И. И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии. М., 1987.

Ионин Б. И., Ершов Б. А., Кольцов А. И. ЯМР-Спектроскопия в органической химии. Л., 1983.

Иоффе Б. В., Костиков Р. Р., Разин В. В. Физические методы определения строения органических соединений. М., 1984.

Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрометрии в органической химии. М., 1979.

Лабораторные работы по органической химии/Под ред. О. Ф. Гинзбурга, А. А. Петрова. М., 1982.

Органикум. Практикум по органической химии. Ч. 1 и 2. М., 1979.

*Учебное издание*

**Гитис Семен Семенович,  
Глаз Анатолий Иосифович,  
Иванов Аркадий Васильевич**

## **ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Редактор А. В. Бородина. Мл. редактор Л. С. Макаркина. Художественный редактор Т. А. Коленкова. Художник В. В. Гарбузов. Технический редактор Н. А. Битюкова. Корректор С. К. Завьялова.  
ИБ № 8203

Изд. № ХИМ-914. Сдано в набор 19.02.91. Подп. в печать 11.06.91. Формат 60×88<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бум. офс. № 2. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Объем 18,62 усл. печ. л. 18,62 усл. кр.-отг. 20,39 уч.-изд. л. Тираж 24 000 экз. Зак. № 923. Цена 1 р. 80 к.

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.

Московская типография № 8 Государственного комитета СССР по печати, 101898, Москва, Хохловский пер., 7.