

12-34

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Санкт-Петербургский государственный
технологический университет растительных полимеров»

Л. М. Попова
Т.В. Гончар
И. Н. Гайдуков

Практикум по химии и технологии органических веществ

Часть I

Санкт-Петербург

2008

СПГТУРП
НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ
ЦЕНТР
Санкт-Петербург, ул. Иоанна Черных, 4

ББК 24.23. я 7
П 115
УДК 661.7 (075)

Практикум по химии и технологии органических веществ. Часть 1 / сост.
Попова Л. М., Гончар Т. В., Гайдуков И. Н.; ГОУВПО СПбГТУРП. СПб.,
2008. – 39 с.

В практикуме представлены примеры получения, методов очистки и идентификации широкого спектра органических веществ, являющихся продуктами тонкого и основного органического синтеза.

Практикум предназначен для студентов химико-технологического факультета, обучающихся по направлению 240100 «Химическая технология и биотехнология».

Рецензенты: д-р техн. наук, вед. науч. сотр. ФГУП «РНИЦ «Прикладная химия» Д. Д. Молдавский;
канд. хим. наук, доцент кафедры технологии целлюлозы и композиционных материалов ГОУВПО СПбГТУРП
И. А. Степанов.

Подготовлен и рекомендован к изданию кафедрой органической химии Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров (протокол №2 от 01.02.08).

Утвержден к печати методической комиссией факультета СПбГТУРП (протокол №4 от 11.02.08).

Редактор и корректор Т. А. Смирнова
Техн. редактор Л. Я. Титова

Темплан 2008 г., поз. 25

Подп. к печати 21.02.08. Формат 60x84/16. Бумага тип №1.

Печать офсетная. Объем 2,5 печ. л.; 2,5 уч.-изд. л.
Изд. № 25. Тираж 100 экз. Цена «С». Заказ 1441

Ризограф ГОУВПО Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, 198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4

© Попова Л. М., Гончар Т. В.,
Гайдуков И. Н., 2008
© ГОУВПО Санкт-Петербургский
государственный технологический
университет растительных
полимеров, 2008

ВВЕДЕНИЕ

Содержание практикума представлено в виде двух автономных частей. Однако очередность размещения материала не означает такую же последовательность в их изучении.

Первая часть посвящена синтезу, выделению и идентификации органических соединений. В качестве объектов синтеза выбраны соединения, многие из которых являются продуктами или полупродуктами тонкого и основного органического синтеза. В практикуме подробно изложены методики синтеза большого числа соединений, широко используемых в технике, медицине, фармацевтической промышленности и в качестве красителей.

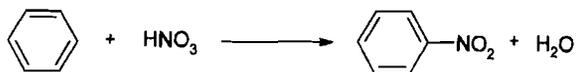
Каждый синтез представляет собой комплексную экспериментальную работу, включающую различные виды операций по проведению реакций (нагревание, охлаждение, перемешивание и др.) и выделению веществ из реакционной смеси и их очистке (кристаллизация, перегонка, хроматография). Студенты к этому моменту должны ознакомиться с оснащением лаборатории и правилами работы в ней, знать основные виды лабораторной посуды, владеть навыками сборки приборов, уметь определять физические константы органических веществ.

Настоящий практикум предназначен для студентов IV и V курсов специальности 240401 «Химическая технология органических веществ», а также бакалавров и магистров по направлению 240100 «Химическая технология и биотехнология».

Цель лабораторного практикума – закрепление и углубление полученных студентами знаний и навыков по синтезу, способам очистки и идентификации органических веществ.

Лабораторная работа № 1

НИТРОБЕНЗОЛ



Реактивы

Бензол	3,9 г
Серная кислота (d=1,84)	11,4 г
Азотная кислота (d=1,4)	7,7 г
Хлористый кальций безводный	
Сода	

Приборы

Колба круглодонная широкогорлая на 250 мл
Стакан толстостенный на 1000 мл
Холодильник обратный
Трубка стеклянная - диаметр 8 мм, длина 50 см
Воронка делительная на 100 мл
Колба коническая на 100 мл
Воронка
Колба перегонная с низкоприпаиваемой отводной трубкой на 100 мл
Баня водяная

В круглодонную колбу на 500 мл помещают 7,7 г концентрированной азотной кислоты, к которой при тщательном перемешивании добавляют 11,4 г концентрированной серной кислоты (*примечание 1*). Во время прибавления серной кислоты колбу охлаждают, погружая ее в баню с холодной водой. Колбу закрывают пробкой с термометром, доходящим почти до дна колбы, капельной воронкой емкостью 100 мл и стеклянной трубкой длиной 50 см и диаметром 8 мм, действующей как обратный холодильник. В капельную воронку помещают 3,9 г чистого бензола. Бензол прибавляют постепенно и очень медленно, порциями по 2-3 мл. После прибавления каждой порции бензола содержимое колбы тщательно встряхивают. Каждая прибавляемая порция вызывает появление бурой окраски жидкости. Скорость прибавления бензола должна быть такой, чтобы из колбы не выделялись бурые пары окислов азота.

Температуру смеси поддерживают около 55°C (*примечание 2*), что достигается охлаждением колбы холодной водой (под краном или в бане). После добавления всего количества бензола колбу помещают на водяную баню, нагретую до 60°C (но не выше) и выдерживают при этой температуре 45 мин, причем время от времени ее вынимают из бани и сильно встряхивают, не допуская расслоения реакционной смеси. Затем содержимое колбы выливают в толстостенный стакан с 100 мл холодной воды, и смесь сильно перемешивают для отделения продукта реакции от кислот. После отстаивания смесь кислот сливают как можно более тщательно, а нитробензол переносят в делительную воронку и несколько раз промывают, встряхивая с разбавленным раствором соды до прекращения выделения CO₂ (не закупоривать верхнее отверстие делительной воронки!). После промывки продукт тщательно отделяют и сушат над безводным хлористым кальцием, встряхивая время от времени колбу. Через 0,5 ч жидкость станет совсем прозрачной; ее фильтруют через маленький фильтр в перегонную колбу на 100 мл с низко припаиваемой отводной трубкой, снабженную термометром и соединенную с холодильником Либиха (*примечание 3*). Колбу нагревают на воздушной бане или сетке и собирают фракцию, кипящую при температуре 207-211°C (*примечание 4*). Выход ~80% от теоретического.

Нитробензол – желтоватая жидкость с т. кип. 210,9°C, обладающая запахом горького миндаля, растворимая в спирте и эфире, в воде почти нерастворимая. Нитробензол ядовит (в особенности его пары!) и вызывает ожоги кожи. При попадании нитробензола на кожу пораженное место нужно обмыть спиртом, а затем теплой водой с мылом.

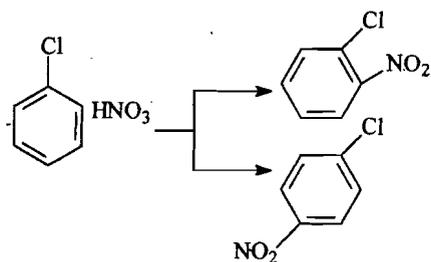
Примечание:

1. Бензол нитруется легко, однако нежелательно применять для нитрования одну азотную кислоту, чтобы избежать образования большого количества побочных продуктов.

- Во время нитрования следует тщательно выдерживать заданную температуру, чтобы не допустить образования *m*-динитробензола.
- Так как пары нитробензола ядовиты, при перегонке следует обращать особенное внимание на герметичность прибора.
- Нитробензол и другие нитросоединения никогда не следует отгонять «досуха», так как они могут содержать высшие продукты нитрования, которые при перегревании легко самовоспламеняются и даже взрываются. Перегонку нужно прекращать, когда в колбе останется немного жидкости или когда температура кипения достигнет 214°C.

Лабораторная работа № 2

o- и *p*-НИТРОХЛОРБЕНЗОЛ



Реактивы		Приборы
Хлорбензол	22,5 г	Колба круглодонная на 50 мл
Азотная кислота (d=1,5)	15 г	Стакан химический на 200 мл
Этиловый спирт	75 мл	Дефлегматор
Лед		Воронка Бюхнера
		Колба Бюнзена
		Воздушный холодильник
		Прибор для фракционной перегонки

В стакан ёмкостью 200 мл, помещенный в вытяжном шкафу, наливают 22,5 г хлорбензола и осторожно, при перемешивании, медленно добавляют

15 г азотной кислоты (*примечание*). Смесь оставляют на 24 ч в холодном месте, затем выливают на лед, причем выделяются *p*-нитрохлорбензол в виде кристаллов и *o*-нитрохлорбензол в виде масла. Кристаллы отделяют декантацией, тщательно фильтруют на воронке Бюхнера и перекристаллизовывают из горячего спирта. Для этого осадок растворяют в возможно малом количестве кипящего спирта; после охлаждения выпадают кристаллы достаточно чистого *p*-нитрохлорбензола.

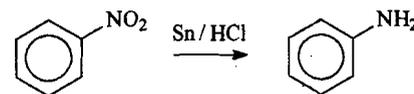
Оставшееся масло охлаждают льдом до кристаллизации. Для получения чистого *o*-нитрохлорбензола его перегоняют из колбы с дефлегматором, собирая фракцию, кипящую при температуре 244-247°C.

Выход *p*-нитрохлорбензола составляет 67% от теоретического, а *o*-нитрохлорбензола 28%. *p*-Нитрохлорбензол кристаллизуется в виде призм или пластинок с т. пл. 85°C и т. кип. 242°C. *o*-Нитрохлорбензол образует иглы с т. пл. 33°C и т. кип. 245,7°C. Оба вещества не растворяются в воде, растворяются в спирте и эфире, обладают запахом, напоминающим запах нитробензола, но более острым; они также ядовиты и раздражают кожу.

Примечание: нитрование хлорбензола дает смесь *o*- и *p*-нитрохлорбензолов в отношении приблизительно 1:2.

Лабораторная работа № 3

СИНТЕЗ АНИЛИНА



Реактивы		Приборы
Нитробензол	15,4 г	Колба круглодонная на 500 мл
Олово	30 г	Воздушный холодильник
Соляная кислота конц.	67,5 мл	Стакан химический на 500 мл
Едкий натр	37,5 г	Холодильник Либиха

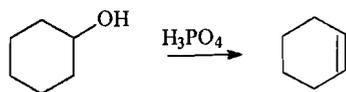
Дистиллированная вода	70 мл	Насадка Вюрца
Хлористый натрий	25 г/100 мл	Аллонж
Серный эфир	150 мл	Приемник
Едкое кали		Масляная баня
		Паровик

В круглодонной колбе емкостью 500 мл смешивают 30 г мелкогранулированного олова с 15,4 г нитробензола. К смеси постепенно прибавляют 67,5 мл концентрированной соляной кислоты следующим образом: сначала прибавляют одну десятую часть соляной кислоты, затем соединяют колбу с обратным воздушным холодильником и взбалтывают. Через короткое время смесь нагревается и вскипает. Колбу охлаждают холодной водой, но так, чтобы реакция не прекратилась совсем. Затем постепенно при постоянном взбалтывании прибавляют оставшуюся соляную кислоту, поддерживая довольно бурное течение реакции. Под конец нагревают смесь в течение часа на водяной бане.

К горячему раствору прибавляют 20 мл воды и затем приливают раствор 37,5 г едкого натра в 50 мл воды до сильнощелочной реакции. Колбу соединяют с прямым холодильником и отгоняют анилин с водяным паром до тех пор, пока дистиллят не станет совершенно прозрачным. К полученному дистилляту прибавляют поваренную соль (из расчета 25 г на 100 мл жидкости), растворяют ее и извлекают анилин диэтиловым эфиром. Эфирный раствор высушивают гранулами твердого едкого кали, и после отгонки эфира перегоняют анилин. Температура кипения чистого анилина 184 С. Выход 90-100% от теоретического.

Лабораторная работа № 4

ЦИКЛОГЕКСЕН



Реагенты	
Циклогексанол	25 мл
Фосфорная кислота 85 %- я	6 мл
Хлорид натрия насыщенный	10 мл
Карбонат натрия 10 %- й	5 мл
Сульфат натрия	3 г

Приборы
Колба круглодонная на 100 мл
Термометр 0-100 °С
Холодильник Либиха
Насадка Вюрца
Аллонж
Приемник 2 шт.
Прибор для простой перегонки
Электроплитка
Масляная баня

В колбу Вюрца вместимостью 100 мл помещают 25 мл циклогексанола, 6 мл 85%-го раствора фосфорной кислоты. Колбу снабжают термометром, соединяют с нисходящим холодильником, аллонжем и приемником, погруженным в баню со льдом. Колбу нагревают на масляной бане так, чтобы образующийся циклогексен медленно перегонялся. Температура отгоняющихся паров не должна быть выше 90°С. Перегонку ведут, пока в колбе не останется 5-10 мл жидкости.

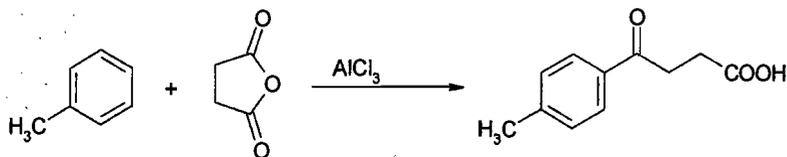
К полученному дистилляту прибавляют хлорид натрия до насыщения водного слоя. Органический слой отделяют в делительной воронке, промывают 5 мл 10%-го раствора карбоната натрия и 10 мл насыщенного хлорида натрия. Циклогексен высушивают сульфатом натрия и перегоняют из колбы с коротким дефлегматором, собирая фракцию в интервале 80-83°С.

Циклогексен – бесцветная жидкость с неприятным запахом, т. кип. 83°С; d_4^{20} 0,8110; n_D^{20} 1,4465; легко растворим в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, уксусной кислоте, плохо – в воде. С водой образует азеотропную смесь (90% циклогексена и 10% воды), кипящую при 70,8°С.

Лабораторная работа № 5

β-(4-МЕТИЛБЕНЗОИЛ)ПРОПИОНОВАЯ КИСЛОТА

Реакция. Ацилирование по Фиделю-Крафтсу ароматических соединений под действием янтарного ангидрида и хлорида алюминия (сукциноилирование), образование β-ароилпропионовой кислоты.



Реактивы		Приборы	
Янтарный ангидрид	40 г	Колба плоскодонная широкогорлая	на 500 мл
Хлорид алюминия безводный	60 г	Электроплитка	
Безводный толуол	200 г	Обратный холодильник	
Соляная кислота конц.	100 мл	Химический стакан	
Бензол	150 мл	Прибор для вакуумной перегонки	
Дихлорметан	400мл		
Ледяная вода	400 мл		
Сульфат натрия			

Тщательно перемешивают 40,0 г янтарного ангидрида, 60,0 г безводного хлорида алюминия и 200 г безводного толуола и затем встряхивают 15 ч при комнатной температуре. Наблюдается выделение хлороводорода.

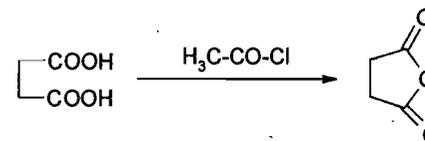
Темно-серую смесь выливают в 400 мл ледяной воды и выпавшую соль алюминия переводят в раствор путем осторожного добавления примерно 100 мл концентрированной соляной кислоты. Прибавляют 300 мл дихлорметана, энергично встряхивают, водную фазу еще раз экстрагируют 100 мл дихлорметаном, объединенные органические фазы высушивают над сульфатом натрия и отфильтровывают от осушителя. Полученный раствор упаривают до 1/5 объема. Продукт кристаллизуется после добавления ~ 100 мл бензола (*осторожно!*), через 14 ч кристаллы отфильтровывают и

промывают их несколько раз бензолом; вторую фракцию получают после упаривания коричневого маточного раствора примерно до 50 мл и добавления к нему 50 мл бензола. Всего получают продукт с выходом 72% от теоретического в виде бесцветных призм с т. пл. 126 – 127°C.

Лабораторная работа № 6

ПОЛУЧЕНИЕ ЯНТАРНОГО АНГИДРИДА

Реакция. Дегидратация амида кислоты с образованием ангидрида.



Реактивы		Приборы	
Янтарная кислота	59,0 г	Колба круглодонная широкогорлая	на 500 мл
Ацетилхлорид	107 г	Обратный холодильник	50 мл
Ледяная вода	500 мл	Стеклянный пористый фильтр	
Безводный эфир	80 мл		
P ₄ O ₁₀			

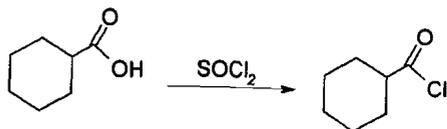
Смесь 59,0 г янтарной кислоты и 117 г (~ 107 мл) ацетилхлорида (перегн., т. кип. 50-51°C/760 мм рт. ст.) кипятят с обратным холодильником до тех пор, пока вначале нерастворимая янтарная кислота полностью не перейдет в раствор (примерно 1-2 ч).

Смеси дают медленно остыть (под конец охлаждают на ледяной бане), выпавший янтарный ангидрид отфильтровывают на стеклянном пористом фильтре, промывают безводным эфиром: 2 раза по 40 мл и сушат под вакуумом над P₄O₁₀. Получают продукт в виде длинных блестящих игл с т.пл. 118-119°C. Выход 94% от теоретического.

Лабораторная работа № 7

ЦИКЛОГЕКСАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ ХЛОРАНГИДРИД

Реакция. Получение хлорангидрида из карбоновой кислоты и тионилхлорида.



Реактивы	
Циклогексанкарбоновая кислота	64,0 г
Тионилхлорид	89,0 г
Безводный эфир	80 мл
ДМФА	1 капля
P ₄ O ₁₀	

Приборы	
Колба круглодонная широкогорлая на 500 мл	
Обратный холодильник 50 мл	
Стекланный пористый фильтр	
Водяная баня	
Прибор для простой перегонки	

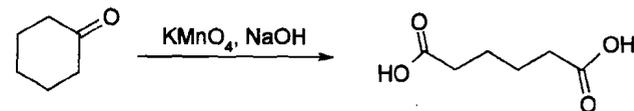
Нагревают смесь 64,0 г циклогексанкарбоновой кислоты, 89,0 г тионилхлорида и 1 капли ДМФА при перемешивании и медленно кипятят на водяной бане с обратным холодильником (вытяжной шкаф!). Примерно через 2 ч выделение газов заканчивается.

Избыток тионилхлорида отгоняют под вакуумом при температуре бани 25°C, а остаток перегоняют, получая хлорангидрида циклогексанкарбоновой кислоты в виде бесцветного масла с т. кип. 75-77°C / 15 мм рт. ст. и n_D^{20} 1,4711. Выход составляет 99%.

Лабораторная работа №8

АДИПИНОВАЯ КИСЛОТА

Реакция. Окислительное расщепление циклоалканона до α, ω -дикарбоновой кислоты перманганатом калия в щелочной среде.



Реактивы		Приборы	
Перманганат калия	91,5 г	Колба круглодонная широкогорлая на 500 мл	
Циклогексанон	29,5 г	Обратный холодильник 50 мл	
Вода	750 мл	Стекланный пористый фильтр	
Гидроксид натрия 10% ый	6мл		
Бисульфит			
Активированный уголь			
Соляная кислота конц.			

К раствору 91,5 г перманганата калия в 750 мл воды прибавляют 29,5 г циклогексанона, смесь нагревают до 30°C, добавляют 6 мл 10%-го раствора гидроксида натрия. В результате начавшейся экзотермической реакции температура смеси поднимается до 45°C, после чего смесь выдерживают 20 мин при этой температуре (при необходимости охлаждать). В результате реакции исчезает фиолетовая окраска и выпадает пиролюзит (MnO₂). До полного протекания реакции и коагуляции пиролюзита реакционную смесь немного кипятят (капельная проба не должна давать фиолетовую окраску, в противном случае избыток перманганата калия разлагают, добавляя немного бисульфита).

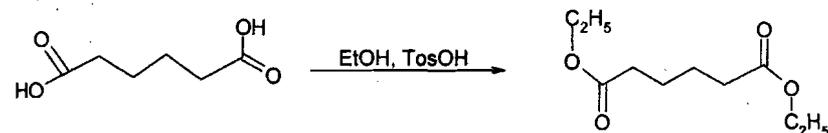
Осадок отфильтровывают, промывают водой, а фильтрат упаривают до ~ 200 мл (если фильтрат мутный, то его следует профильтровать через активированный уголь). Горячий раствор подкисляют концентрированной соляной кислотой. При охлаждении до 0°C выкристаллизовывается адипиновая кислота. Через 14 ч ее отсасывают, промывают небольшим

количеством ледяной воды и сушат под вакуумом над P_4O_{10} , получая продукт в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 149-151°C (53%).

Лабораторная работа № 9

АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ ДИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР

Реакция. Этерификация карбоновой кислоты спиртом (методом азеотропной этерификации) с удалением образующейся в результате реакции воды.



Реактивы	
Адипиновая кислота	73,1 г
Этанол 99%	80,5 г
Моногидрата <i>n</i> -толуолсульфокислоты	5,00 г
Хлороформ	100 мл

Приборы	
Колба круглодонная широкогорлая на 500 мл	
Обратный холодильник 50 мл	
Стеклянный пористый фильтр	
Насадка Дина-Старка	
Водоотделитель	
Прибор для перегонки при пониженном давлении	

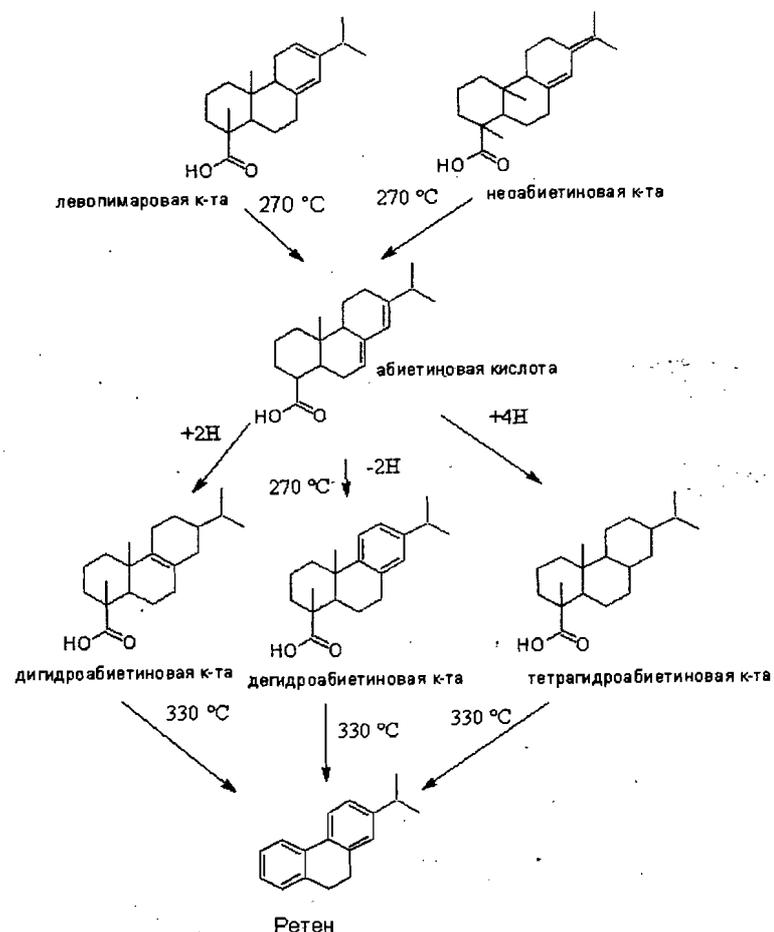
Смесь 73,1 г адипиновой кислоты, 80,5 г этанола (99%), 5,00 г моногидрата *n*-толуолсульфокислоты и 100 мл хлороформа кипятят с насадкой Дина-Старка (обратный холодильник и водоотделитель) (для случая, когда органический растворитель тяжелее воды) до прекращения отделения воды (примерно 8 ч).

Затем отгоняют под вакуумом хлороформ и избыток этилового спирта, а остаток перегоняют под вакуумом водоструйного насоса, получая диэтиловый эфир адипиновой кислоты в виде бесцветной жидкости с т. кип. 137-138°C / 20 мм рт. ст. и n_D^{20} 1,4278. Выход 95% от теоретического.

Лабораторная работа № 10

ВЫДЕЛЕНИЕ АБИЕТИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ТАЛЛОВОЙ КАНИФОЛИ

Диспропорционирование абиетиновой кислоты



I Стадия. *Изомеризация канифоли*

Реактивы		Приборы
Канифоль	25 г	Колба круглодонная на 250 мл
Этанол	75 мл	Обратный холодильник
Соляная кислота	5 мл	Термометр, 0+100°C
Аргон		Склянка Алифанова или Дрекселя
		Газоотводная трубка
		Электроплитка
		Водяная баня

В трехгорлую колбу, снабженную, термометром, обратным холодильником и газоотводной трубкой, помещают 25 г предварительно измельченной талловой канифоли, затем при интенсивном перемешивании добавляют 75 мл этанола и 5 мл концентрированной соляной кислоты под аргонной подушкой (*примечание*). Реакционную смесь кипятят в течение 2 ч. По окончании процесса изомеризации реакционная масса становится прозрачной, причем цвет раствора изменяется от светло-желтого до темно-желтых оттенков.

Примечание: для контроля за скоростью потока газа используют склянку Алифанова, соединенную с системой через обратный холодильник.

II Стадия. *Отгонка смеси растворителей с водяным паром*

Реактивы	Приборы
Реакционная масса I стадии	Колба круглодонная на 500 мл
	Холодильник Либиха
	Аллонж
	Приемник на 250 мл
	Электроплитка
	Паровик

Горячий изомеризат переносят в круглодонную колбу на 500 мл и отгоняют с водяным паром смесь этанола соляной кислоты. По мере удаления из системы растворителя начинается выделение твердой фазы

изомеризата в виде воскообразных комочков желтого цвета. По окончании отгонки установку разбирают, оставшийся растворитель декантируют.

III Стадия. *Промывка изомеризованной канифоли от остатков соляной кислоты и этилового спирта*

Реактивы		Приборы
Изомеризованная канифоль		Делительная воронка на 500 мл
Диэтиловый эфир	100 мл	Химический стакан на 250 мл
Дистиллированная вода	180 мл	Колба Эрленмейера на 100 мл
Сульфат магния прокаленный	3 г	Стеклообразная пробка

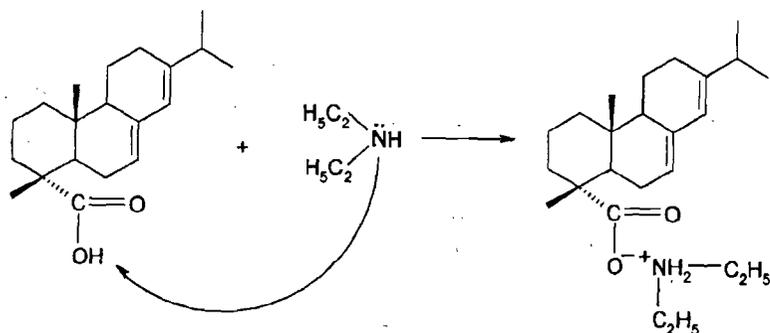
Отфильтрованную твердую фазу (канифоль) -продукт II стадии, переносят в делительную воронку, и добавляют 100 мл диэтилового эфира. Воронку осторожно встряхивают несколько раз до полного растворения изомеризата, после чего эфирный раствор промывают 60 мл дистиллированной воды. Когда эмульсия расслоится, водную фазу (нижний слой) отделяют и повторяют операцию промывки свежей порцией воды еще 2 раза, затем промытый эфирный раствор изомеризованной канифоли переносят в колбу Эрленмейера, засыпают сульфат магния и сушат.

IV Стадия. *Очистка диэтиламина методом простой перегонки*

Реактивы	Приборы
Диэтиламин 50 мл	Колба круглодонная на 100 мл
	Термометр, 0-150 °C
	Холодильник Либиха
	Насадка Вюрца
	Аллонж
	Приемник на 100 мл
	Электроплитка
	Водяная баня

В круглодонную колбу на 100 мл помещают 50 мл диэтиламина и проводят простую перегонку. Диметиламин – бесцветная жидкость с резким запахом, т. кип. 55,5°C, n_D^{20} 1,3860.

V Стадия. Получение абиетата диэтиламмония



Реагенты
Высушенная канифоль
Диэтиламин 8 мл

Приборы
Колба Эрленмейера на 100 мл
Коническая воронка
Стеклопалочка

После высушивания эфирный раствор изомеризованной канифоли (продукт III стадии) отделяют от сульфата магния, затем к раствору осторожно добавляют 8 мл свежеперегнанного диэтиламина и перемешивают стеклянной палочкой, после чего колбу закрывают пробкой и охлаждают. Через несколько часов из раствора начинают выпадать игольчатые кристаллы абиетата диэтиламмония.

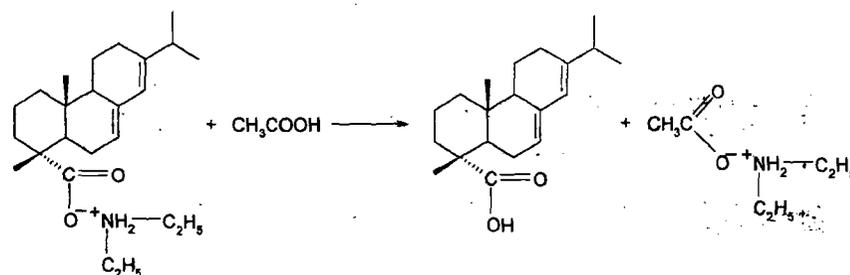
VI Стадия. Выделение и очистка абиетата диэтиламина

Реактивы
Абиегат диэтиламмония
Гексан охлажденный 150 мл
Петролейный эфир (фр. 70 ÷ 100 °C)

Приборы
Колба плоскодонная коническая на 250 мл
Химический стакан на 250 мл
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена
Фильтр Шотта

Выпавшие кристаллы абиетата диэтиламмония (продукт V стадии) отфильтровывают на воронки Бюхнера и промывают небольшими порциями охлажденного гексана до исчезновения запаха диэтиламина. Затем промытую соль переносят в плоскодонную коническую колбу и перекристаллизовывают из горячего петролейного эфира не менее 3-х раз, после чего очищенный абиегат диэтиламмония отделяют от маточного раствора на фильтре Шотта, промывают охлажденным гексаном и сушат в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 .

VII Стадия. Получение абиетиновой кислоты путем разложения абиетата диэтиламмония



Реактивы
Высушенный абиегат диэтиламмония
Дистиллированная вода 700 мл
Ледяная уксусная кислота

Приборы
Химический стакан на 750 мл
Мерный стакан на 500 мл
Цилиндр на 50 мл
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена
Механическая мешалка

Высушенную соль абиетата диэтиламмония (продукт VI стадии) взвешивают и рассчитывают по уравнению реакции необходимое количество ледяной уксусной кислоты. Затем соль переносят в химический стакан и перемешивают механической мешалкой до полного ее растворения, после чего медленно небольшими порциями добавляют ледяную уксусную кислоту. Выпадает белый творожистый осадок абиетиновой кислоты,

которую отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают дистиллированной водой и сушат с начала на воздухе, затем в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 .

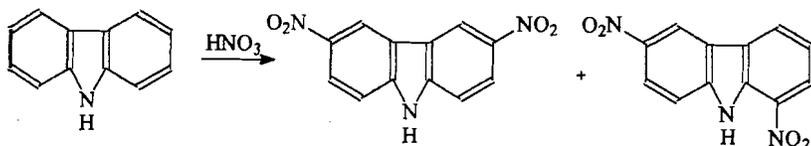
VIII стадия. Перекристаллизация абиединовой кислоты

Реактивы	Приборы
Сырец абиединовой кислоты	Колба плоскодонная коническая на 100 мл
Этанол	Обратный холодильник
	Химический стакан на 250 мл
	Мерный стакан на на 100 мл
	Коническая воронка
	Фильтр Шотта
	Электроплитка
	Водяная баня

Высушенную абиединовую кислоту (продукт VII стадии) переносят в плоскодонную коническую колбу на 100 мл, снабженную холодильником, добавляют небольшое количество этанола и начинают нагревать на водяной бане, постепенно добавляя этанол через обратный холодильник до полного растворения всей кислоты. Затем горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр в химический стакан. Выпадают белые кристаллы абиединовой кислоты, которую отфильтровывают на фильтре Шотта, промывают дистиллированной водой и сушат с начала на воздухе, затем в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 .

Лабораторная работа №11

1,3- и 1,6-ДИНИТРОКАРБАЗОЛ



Реактивы

Карбазол	20 г
Ледяная уксусная кислота	250 мл
Азотная кислота 70 %-ая	17 мл
1,4-Диоксан	310 мл
Дистиллированная вода	200 мл

Приборы

Колба круглодонная на 500 мл
Обратный холодильник
Капельная воронка на 25 мл
Термометр 0-150°C
Колба Бунзена
Воронка Бюхнера
Механическая мешалка
Электроплитка
Масляная баня

1. *β,6-Динитрокарбазол*. К 20 г карбазола в 100 мл ледяной уксусной кислоты при 85°C прикапывают 17 мл 70%-й азотной кислоты с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы держалась в интервале 85-87°C. После введения всей кислоты температуру в колбе поднимают до 95°C и выдерживают 4 ч. Полученную смесь 1,6- и 3,6-динитрокарбазолов отфильтровывают под вакуумом, промывают 150 мл ледяной уксусной кислоты, затем водой до нейтральной реакции и сушат на воздухе. Полученную смесь изомеров кипятят в 200 мл 1,4-диоксана 1 ч. Не растворившийся в 1,4-диоксане продукт отфильтровывают, промывают 1,4-диоксаном, смешивают со 100 мл 1,4-диоксана и повторяют описанную операцию. Остаток, не растворимый в 1,4-диоксане после двойной обработки, представляет собой 3,6-динитрокарбазол. Выход 3,6-динитрокарбазола составляет 51%, т.пл. 379-381°C, R_f 0,42. По литературным данным т. пл. 386-387°C.

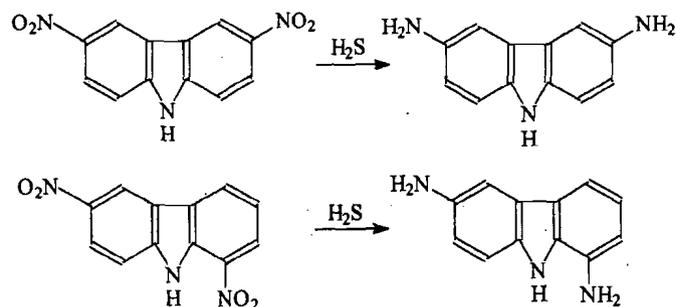
Смесь изомерных 3,6- и 1,6-динитрокарбазолов разделяют способом, основанном на их различной растворимости в 1,4-диоксане. Так, 1,6-динитрокарбазол переходит в раствор, из которого его упаривают в вакууме. Выход 3,6-динитрокарбазола составляет 51%, а 1,6-динитрокарбазола – 40%, чистота полученных соединений подтверждают методом ТСХ.

2. *1,6-Динитрокарбазол* получают путем отгонки 1,4-диоксана в виде желто-оранжевых кристаллов. Выход 1,6-динитрокарбазола составляет 40%,

т.пл. 342-344 °С. $R_f = 0,51$. По литературным данным т. пл. 344-346 °С (испр. из нитробензола).

Лабораторная работа №12

1,3- и 1,6-ДИАМИНОКАРБАЗОЛ



Реагенты	
1,3- или 1,6-Динитрокарбазол	25,7 г
Сульфид натрия	96 г
Медный купорос водный раствор	5 мл
Соляная кислота	30 мл
Активированный уголь, ОУ марка «А»	5 г
Аммиак водный около	10 мл
Дистиллированная вода	900 мл

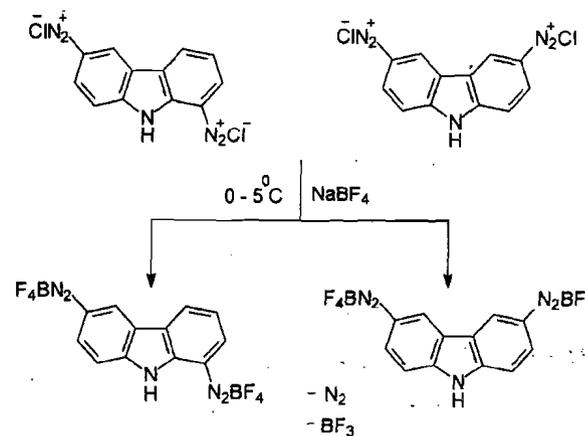
Приборы	
Колба круглодонная на 1000 мл	
Обратный холодильник	
Термометр, 0-150°С	
Стаканы на 100 и 500 мл	
Цилиндр на 50 мл	
Колба Бунзена	
Воронка Бюхнера	
Механическая мешалка	
Электроплитка	
Масляная баня	

В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную обратным холодильником и мешалкой, загружают раствор 96 г сульфида натрия в 200 мл воды и нагревают до 100°С, после чего добавляют суспензию 25,7 г 1,3- или 1,6-динитрокарбазола в 160 мл воды. Реакционную массу выдерживают при 100°С в течение 1 ч и охлаждают. Осадок отфильтровывают и промывают водой до полного отсутствия сульфид-иона в промывных водах. Остаток растворяют при нагревании в 30 мл концентрированной соляной кислоты и 400 мл воды, кипятят с активированным углем, фильтрат охлаждают и нейтрализуют водным

аммиаком до нейтральной реакции. Осадок отделяют, промывают водой и сушат на воздухе. Выход 1,6-диаминокарбазола составляет 66 % от теоретического.

Лабораторная работа №13

ДИАЗОТИРОВАНИЕ ДИАМИНОКАРБАЗОЛОВ



Реагенты	
1,3- или 1,6-Динитрокарбазол	2,54 г
Нитрит натрия	3 г
Соляная кислота	7 мл
Дистиллированная вода	70 мл
Тетрафторборат натрия	5 г
Лед	

Приборы	
Химический стакан на 250 мл	
Термометр - 10-100°С	
Цилиндр на 50 мл	
Фильтр Шотта	
Механическая мешалка	
Ледяная баня	

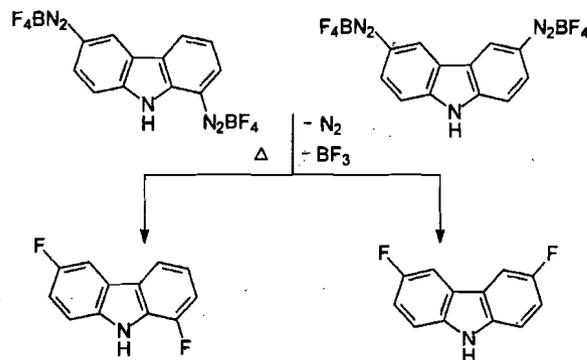
В химическом стакане на 250 мл растворяют 2,54 г диаминокарбазола в 7 мл соляной кислоты и 27 мл воды и отфильтровывают через коническую воронку с бумажным фильтром. К полученному раствору при 0 ÷ +5°С и прикапывают раствор нитрита натрия (3 г в 20 мл воды), затем смесь выдерживают в течение 40 мин и отфильтровывают от механических примесей, в результате получают раствор бис(хлориддiazоний)карбазола.

Полученный раствор бис(хлориддiazоний)карбазола охлаждают до +5°С и добавляют 2 г тетрафторбората натрия в виде 40%-го раствора в

воде, смесь выдерживают в течение 30 мин при перемешивании. Выпавший осадок бис(тетрафторборатдиазоний)карбазола (коричневого цвета) отфильтровывают на фильтре Шотта, промывают небольшим количеством ледяной воды и оставляют сушиться на воздухе.

Лабораторная работа № 14

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СОЛИ ДИАЗОНИЯ

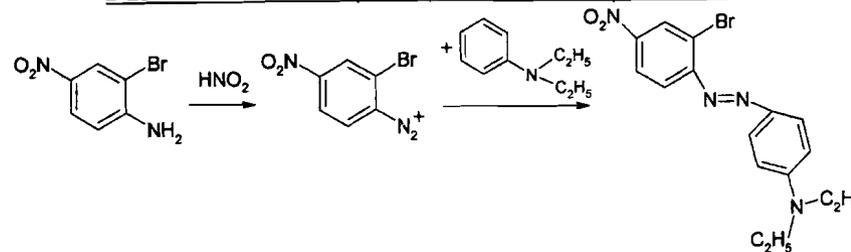


Реагенты		Приборы	
Бис(тетрафторборатдиазоний)карбазола	1 г	Чашка Петри	
Гексан	20 мл	Термометр, 0-250 °С	
		Химический стакан на 100 мл	
		Электроплитка	

Высушенный бис(тетрафторборатдиазоний)карбазола 1 г помещают на меньшую половинку чашки Петри, закрывают второй половиной, на штативе фиксируют термометр и медленно начинают нагревать на электроплитке. При температуре выше 170°С происходит термическое разложение соли, затем полученный дифторкарбазол перекристаллизовывают из гексана, сушат на воздухе и в вакуум-эксикаторе, после чего определяют температуру плавления.

Лабораторная работа № 15

2-БРОМ-4-НИТРО-4'-(N,N-ДИЭТИЛАМИНО)АЗОБЕНЗОЛ



Реактивы		Приборы	
2-Бром-4-нитроанилин	21,7 г	Колба круглодонная на 1000 мл	
Соляная кислота конц.	105 мл	Капельная воронка на 50 мл	
Нитрит натрия	8,6 г	Термометр 0-150°С	
N,N-диэтиланилин	14,9 г	Колба Бунзена	
Ацетат натрия	82,0 г	Воронка Бюхнера	
Сульфаминовая кислота		Механическая мешалка	
Хлористый кальций безводный			
Ацетонитрил			
Дистиллированная вода			
Лед			

В круглодонную колбу на 1 л помещают 21,7 г 2-бром-4-нитроанилина, 90 мл концентрированной соляной кислоты и 250 мл воды, перемешивают при комнатной температуре в течение 2 ч. Затем добавляют 200 г льда, доводят температуру раствора до 0-5 °С и в течение 30 мин прикапывают раствор 8,60 г нитрита натрия в 37 мл воды. Смесь перемешивают в течение 2 ч, а избыток нитрита натрия разлагают сульфаминовой кислотой (*примечание 1*).

К полученной соли диазония при охлаждении льдом и хорошем перемешивании прикапывают в течение 30 мин раствор 14,9 г N,N-диэтиланилина в 15 мл концентрированной соляной кислоты и 250 мл ледяной воды (*примечание 2*). По окончании прикапывания этого раствора реакционная смесь представляет собой медно-красную суспензию; далее к ней добавляют 82,0 г ацетата натрия в 400 мл воды, и смесь перемешивают еще 2 ч.

После этого краситель отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции и после высушивания в вакууме при 50°C. Получают конечный продукт с выходом 89% от теоретического и т.пл. 148-150°C. Далее продукт перекристаллизуют из ацетонитрила и получают уже 70% продукта в виде черно-красных игл с т.пл. 156-157°C.

Примечание:

1. Контроль ведут по иодкрахмальной бумаге.
2. Температура реакционной смеси поддерживают не выше 0-5°C.

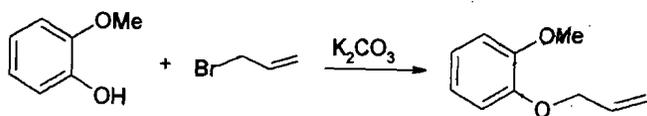
Лабораторная работа № 16

СИНТЕЗ *o*-ЭВГЕНОЛА

Синтез *o*-эвгенола проводят в две стадии: первоначально получают гваякловый эфир, а только потом сам эвгенол.

I стадия. Гваяколаллиловый эфир

Гваяколаллиловый эфир (простой эфир фенола) получают взаимодействием фенолов с галогеналканами (бромиды или иодидами) в ацетоне в присутствии карбоната калия.



Реактивы		Приборы	
Гваякол	21,8 г	Колба круглодонная широкогорлая на 250 мл	
Аллилбромид	26,6 г	Холодильник обратный	
Карбонат калия безводный	28,0 г	Колба Бунзена	
Ацетон безводный	40 мл	Воронка Бюхнера	
Диэтиловый эфир	200 мл	Механическая мешалка	
Гидроксид натрия 10%-ый	200 мл	Электроплитка	
Вода дистиллированная	80 мл	Установка для перегонки при пониженном давлении	
Карбонат калия			

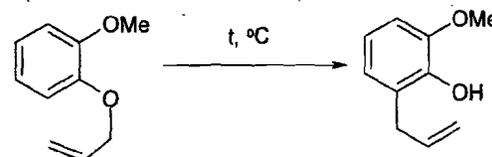
Смесь 21,8 г гваякола, 26,6 г аллилбромида, 28,0 г безводного карбоната калия и 40 мл безводного ацетона в течение 8 ч кипятят с обратным холодильником при перемешивании.

Затем реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры и добавляют к ней 80 мл воды, а потом экстрагируют 100 мл эфира, делают это два раза. Объединенные эфирные фазы встряхивают с 10%-ым раствором гидроксида натрия (2 раза по 100 мл) и высушивают над карбонатом калия.

После отгонки растворителя в вакууме продукт представляет собой масло; его перегоняют при пониженном давлении (при 15 мм рт.ст.) и получают гваяколаллиловый эфир с выходом 85% от теоретического и т. кип. 110-114°C/15 мм рт.ст., n_D^{13} 1,5367.

II стадия. *o*-Эвгенол

Реакция представляет собой сигма-тропную [3,3]-перегруппировку аллилфенилового эфира в аллилфенол (перегруппировка Кляйзена).



Реактивы		Приборы	
Гваяколаллиловый эфир	25,0 г	Колба круглодонная широкогорлая на 250 мл	
Ацетон безводный	40 мл	Холодильник обратный	
Диэтиловый эфир	400 мл	Прибор для вакуумной перегонки	
Гидроксид натрия 10%-ый	300 мл	Приемник	
Соляная кислота (6 М)	100 мл	Электроплитка	
Карбонат калия безводный		Масляная баня	
Сульфат натрия			

В круглодонную колбу помещают 25,0 г гваяколаллилового эфира и нагревают на масляной бане в течение 30 мин до температуры 230°C (до

начала кипения и появления оранжевой окраски). Нагревание при 230-240°C продолжают еще 1,25 ч.

Затем охлаждают реакционную смесь до комнатной температуры и добавляют 100 мл диэтилового эфира, затем экстрагируют 10%-ым гидроксидом натрия: 3 раза по 100 мл. Объединенные эфирные фазы подкисляют 100 мл 6 М соляной кислотой и экстрагируют эфиром 3 раза по 100 мл. Объединенные эфирные фазы высушивают над сульфатом натрия и отгоняют растворитель в вакууме. После перегонки оставшегося масла в вакууме водоструйного насоса получают 85% *o*-эвгенола в виде бесцветной жидкости с т. кип. 123-126°C/ 18 мм рт. ст. и n_D^{13} 1,5426.

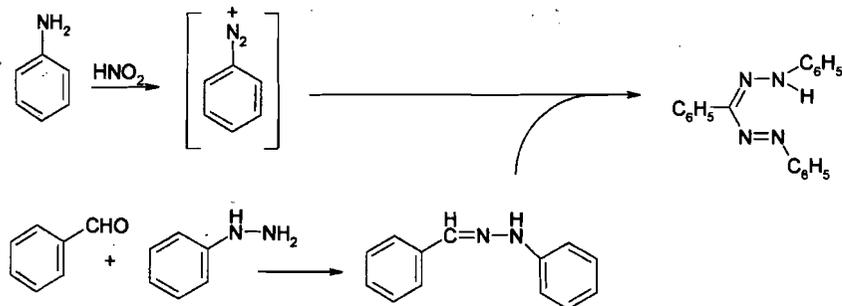
Лабораторная работа № 17

1,3,5-ТРИФЕНИЛВЕРДАЗИЛ

Синтез является двухстадийным.

I стадия. Получение трифенилформазана

Реакция. Получение формазана сочетанием фенилгидразона альдегида с солью диазония.



Реактивы		Приборы
Анилин	14,0 г	Колба круглодонная широкогорлая на 250 мл
Соляная кислота конц.	32 мл	Колба круглодонная широкогорлая на 1000 мл
Нитрит натрия	10,5 г	Капельная воронка на 50 мл
Вода	518 мл	Термометр 0-150 °С
Лед	25 г	Механическая мешалка
Пиридин	280 мл	
Фенилгидразин	16,2 г	
Бензальдегид	17,0 г	
Ледяная уксусная кислота	10 мл	
Метанол	220 мл	
Поваренная соль		

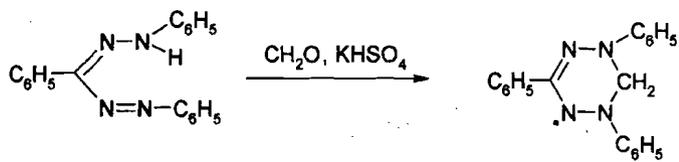
1. Раствор соли диазония. Растворяют 14,0 г анилина в 32 мл концентрированной соляной кислоты и 15 г льда и диазотируют при 0-5 °С (примечание) прикапыванием раствора 10,5 г нитрита натрия в 18 мл воды. Объем раствора составляет ~ 80 мл.
2. Получение фенилгидразона. 16,2 г фенилгидразина (*осторожно!* токсичное вещество) растворяют в 280 мл пиридина и при охлаждении льдом прикапывают 17,0 г бензальдегида с такой скоростью, чтобы температура смеси не превышала 10°C еще 1 ч. Затем добавляют 10 г льда и 10 мл ледяной уксусной кислоты.
3. Получение формазона. К раствору фенилгидразона бензальдегида, полученного по методике 2 (нужна, по меньшей мере, литровая колба!), при хорошем перемешивании и охлаждении (лед с солью) прикапывают, раствор соли диазония, полученный по методике 1, с такой скоростью, чтобы температура не превышала 5°C. При этом необходимо, чтобы носик капельной воронки был погружен в раствор. В процессе взаимодействия наблюдается постоянное пенообразование. После добавления соли диазония смесь перемешивают при 5°C еще 30 мин, непродолжительное время нагревают при 50-60°C и охлаждают до комнатной температуры.

Образовавшуюся кристаллическую кашичу отсасывают, промывают небольшим количеством метанола, взмучивают в 500 мл воды и снова отсасывают. Повторяют такую чистку, используя метанол (2 раза по 100

мл). После высушивания в вакууме получают трифенилформазон в виде темно-коричневого кристаллического порошка с т. пл. 175-176°C, с выходом 50% от теоретического.

Примечание: Охлаждают до данной температуры при помощи бани со смесью: лед - поваренная соль.

II стадия. Синтез 1,3,5-Трифенилвердазил



Реактивы		Приборы	
Трифенилформазан	2,0 г	Колба круглодонная широкогорлая	на 500 мл
ДМФА	200 мл	Холодильник обратный	
Гидросульфат калия	6,0 г	Механическая мешалка	
Формалин 30% -ый	60 мл		
Вода	200 мл		
Соляная кислота	100 мл		
Гидроксид натрия (2 М)			
Сульфат натрия			

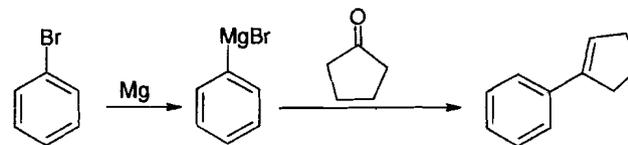
Растворяют 2,0 г трифенилформазана (полученного в стадии 1) в 200 мл ДМФА и прибавляют 6,0 г гидросульфата калия и 60 мл 30 % - го формалина. Перемешивают 2 ч при комнатной температуре, после чего темно-коричневый раствор становится фиолетовым.

К нему прибавляют 200 мл воды и затем 2М гидроксид натрия до получения отчетливой щелочной реакции (по индикаторной бумаге); при этом выпадает трифенилвердазил. Его отсасывают, промывают водой и после высушивания в вакууме получают продукт в виде темно-зеленого кристаллического порошка с выходом 90% от теоретического и т. пл. 140-141°C.

Лабораторная работа № 18

ПОЛУЧЕНИЕ 1-ФЕНИЛЦИКЛОПЕНТЕНА

Синтез основан на нуклеофильном присоединении магниорганических соединений по карбонильной группе (реакция Гриньяра). Получение третичного спирта с последующим 1,2-элиминированием воды (дегидратацией).



Реактивы		Приборы	
Магний	20,0 г	Колба круглодонная трехгорлая	на 1000 мл
Диэтиловый эфир безводный	500 м	Холодильник обратный	
Вода	200 мл	Механическая мешалка	
Циклопентанон	31,0 г	Капельная воронка	
Соляная кислота (1М)	200 мл	Хлоркальциевая трубка	
Бромбензол		Делительная воронка	
Гидрокарбонат натрия		Прибор для фракционной перегонки	при пониженном давлении
Лед			
Хлорид натрия			
Сульфат натрия			
Иод кристаллический			

В прогретую круглодонную трехгорлую колбу, емкостью 1 л с механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой. Засыпают 20,0 г магния в 150 мл безводного эфира и добавляют 1/20 (!) 78,5 г бромбензола (*примечание*). Затем добавляют кристаллик иода и нагревают до начала образования реактива Гриньяра (помутнение). Далее при перемешивании прикапывают остальной бромбензол в 200 мл эфира с такой скоростью, чтобы эфир слабо кипел (~ 30 мин). Смесь кипятят с обратным холодильником еще ~ 30 мин, охлаждают и прикапывают к ней при перемешивании и охлаждении льдом

31,0 г циклопентанона в 50 мл эфира. Затем перемешивают 4 ч при комнатной температуре и кипятят в течение 1 ч с обратным холодильником.

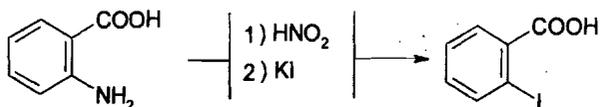
По охлаждении реакционную смесь выливают в 200 мл 1М соляной кислоты (охлаждение льдом), эфирную фазу отделяют, а водную фазу экстрагируют эфиром 2 раза по 50 мл. Объединенные эфирные фазы после промывания насыщенными растворами гидрокарбоната натрия и хлоридом натрия высушивают над сульфатом натрия. Затем растворитель отгоняют и фракционируют остаток в вакууме, что дает 91% продукта в виде бесцветной жидкости с т. кип. 53°C/0,1 мм рт. ст., n_D^{20} 1,5734.

Примечание: бромбензол предварительно должен быть перегнан. над P_4O_{10} , после чего его т. кип. 156°C/760 мм рт. ст.

Лабораторная работа № 19

o-ИОДБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА

Реакция представляет собой диазотирование первичного ароматического амина, реакция Зандмейера (в данном случае замещение NH_2 на I).



Реактивы		Приборы
Антралиловая кислота	34,2 г	Колба круглодонная широкогорлая на 500 мл
Соляная кислота конц.	62,5 мл	Холодильник обратный
Нитрит натрия	17,7 г	Механическая мешалка
Иодид калия	42,5 г	Ледяная баня
Вода	365 мл	
Этанол	175 мл	
Гидроксид натрия (2 М)		
Сульфат натрия		
Гидросульфит натрия		
Активированный уголь		

Смесь 34,2 г антралиловой кислоты в 250 мл воды и 62,5 мл концентрированной соляной кислоты нагревают в атмосфере азота до полного растворения. Затем ее охлаждают до 0-5°C (лед - хлорид натрия) и, перемешивая при этой температуре, прикапывают раствор 17,7 г нитрита натрия в 50 мл воды. После этого смесь перемешивают еще 5 мин и прибавляют раствор 42,5 г иодида калия в 65 мл воды, а затем после перемешивания в течение 5 мин без охлаждения нагревают до 40-50°C, при этом начинается интенсивное выделение газа и выпадает коричневое твердое вещество.

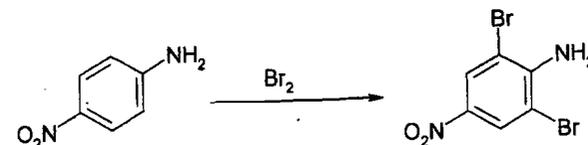
Далее температуру поднимают до 70-80°C. Затем смесь охлаждают на ледяной бане и добавляют немного гидросульфита натрия для удаления избытка иода. Выпавший продукт отфильтровывают, несколько раз промывают ледяной водой, растворяют в 175 мл горячего этанола, кипятят с активированным углем, а затем фильтруют. Эту операцию повторяют три раза. К фильтрату прибавляют 80 мл горячей воды, нагревают до кипения, прибавляют 100 мл холодной воды и оставляют кристаллизоваться. После фильтрования получают 68% o-иодбензойной кислоты в виде желто-оранжевых игл с т. пл. 159-160°C.

Лабораторная работа № 20

1,2,3-Трибромбензол

I стадия. Получение 2,6-Дибром-4-нитроанилина

Реакция. Многократное галогенирование активированных ароматических соединений (SE).



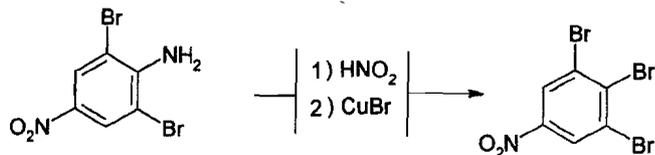
Реактивы	Приборы
4-Нитроанилин 44,2 г	Колба круглодонная широкогорлая на 1000 мл
Уксусная кислота ледяная 640 мл	Холодильник обратный
Бром 102 г	Механическая мешалка
Вода 1000 мл	Ледяная баня
Лед 500 г	Капельная воронка
Монометилловый эфир этиленгликоля	Химический стакан 2 л
	Электроплитка

К раствору 44,2 г 4-нитроанилина в 400 мл ледяной уксусной кислоты при нагревании реакционной смеси до 65°C (внутренняя температура) и перемешивании прикапывают в течение 4-5 ч раствор 102 г брома в 240 мл ледяной уксусной кислоты и по окончании прибавления перемешивают еще 1 ч при этой же температуре.

По охлаждении реакционную смесь выливают в смесь из 1 л воды и 500 г льда, через 2 ч отфильтровывают образовавшийся осадок, промывают его водой до удаления следов кислоты и высушивают при 100°C, получая 96% продукта с т. пл. 199-200°C. После перекристаллизации из монометилового эфира этиленгликоля получают зеленовато-желтые призмы с т. пл. 201-202°C.

II стадия. Синтез 1,2,3-трибром-5-нитробензола

Реакция. Диазотирование слабоосновного первичного ароматического амина и реакция Зандмейера (в данном случае – обмен диазогруппы на бром).



Реактивы	Приборы
Нитрит натрия 17,3 г	Колба круглодонная широкогорлая на 1000 мл
Уксусная ледяная кислота 325 мл	Холодильник обратный
Серная кислота конц. 130 мл	Механическая мешалка
2,6-Дибром-4-нитроанилин 74 г	Ледяная баня
Бромистоводородная кислота 48 %-ая 130 мл	Водяная баня
Бромид меди (I)	Стеклянный фильтр
Этиловый спирт	Капельная воронка
Активированный уголь	Химический стакан
Монометилловый эфир этиленгликоля	Электроплитка

Тонко растертый нитрит натрия (17,3 г) вносят в течение 5 мин при перемешивании в 130 мл концентрированной серной кислоты, обязательно охлаждая на водяной бане до температуры не выше 50°C. Прозрачный раствор охлаждают до 10°C, прикапывают к нему 150 мл ледяной уксусной кислоты и в течение 1 ч порциями прибавляют 74,0 г тонко растертого 2,6-дибром-4-нитроанилина (полученного в первой стадии) с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси держалась между 20 и 25°C (охлаждать ледяной баней). Получают густой, мутный раствор, который по окончании прибавления анилина перемешивают еще в течение 1 ч при температуре 20-25°C.

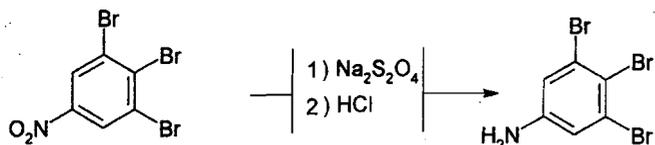
Полученный раствор соли диазония переносят в капельную воронку (ее предварительно надо ополоснуть небольшим количеством ледяной уксусной кислоты!) и в течение 15 мин приливают в интенсивно перемешиваемый раствор 0,30 моль бромида меди (I) в 130 мл 48%-ой бромистоводородной кислоты. Смесь при этом сильно разогревается, начинаются вспенивание и выделение азота. Капельную воронку ополаскивают 100 мл ледяной уксусной кислоты и полученную темную реакционную смесь перемешивают 15 ч при комнатной температуре.

Образовавшийся осадок отфильтровывают на стеклянном фильтре. Три раза промывают ледяной уксусной кислотой по 25 мл каждый раз, и после перекристаллизации из монометилового эфира этиленгликоля получают

продукта в виде бледно-коричневых игл с т. пл. 107-109°C и выходом 78%.
 А после перекристаллизации из этилового спирта с добавлением активированного угля – в виде бесцветных игл с т. пл. 110-111 °С.

III стадия. 3,4,5-Триброманилин

Восстановление ароматического нитросоединения до первичного ароматического амина.



Реактивы		Приборы	
1,2,3-Трибром-5-нитробензол	26,5 г	Колба круглодонная широкогорлая на 500 мл	
Дитионит натрия	47 г	Капельная воронка на 50 мл	
Вода	250 мл	Термометр 0-150 °С	
Соляная кислота конц.	100 мл	Механическая мешалка	
Ледяная вода	500 мл	Электроплитка	
Циклогексан	250мл	Обратный холодильник	
Монометиловый эфир этиленгликоля	150 мл		
Карбонат натрия			

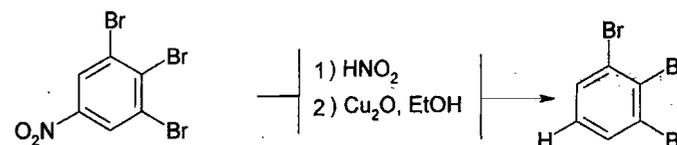
Смесь 26,5 г 1,2,3-трибром-5-нитробензола (см. II стадия) и 47,0 г дитионита натрия с 150 мл монометилового эфира этиленгликоля и 150 мл воды кипятят с обратным холодильником в течение 3 ч при перемешивании. Затем добавляют 100 мл воды и прикапывают к еще теплomu раствору 100 мл концентрированной соляной кислоты (выделение SO₂, тяга!), в результате чего выпадают бесцветные кристаллы гидрохлорида амина. Реакционную смесь кипятят с обратным холодильником еще 15 мин при интенсивном перемешивании.

Охлаждают реакционную смесь и выливают в 500 мл ледяной воды и подщелачивают добавлением карбоната натрия. После перемешивания в течение 15 мин выпавший сырой продукт отфильтровывают, промывают

водой и высушивают над P₂O₁₀ под вакуумом, получая 21,7 г продукта с т. пл. 113-119°C. Его кипятят с 250 мл циклогексана, горячий раствор отфильтровывают от осадка и охлаждают. Выпавшие кристаллы отфильтровывают. Повторная перекристаллизация указанным способом и упаривание маточного раствора дают в целом 3,4,5-триброманилин (выход 67%) с т. пл. 123-125°C. После двукратной перекристаллизации из циклогексана получают бесцветные шелковистые иглы продукта с т. пл. 126-127°C.

IV стадия. 1,2,3-Трибромбензол

Восстановительное дезаминирование (обмен первичной аминогруппы на водород через катион диазония).



Реактивы		Приборы	
3,4,5-Триброманилин	26,5 г	Колба круглодонная широкогорлая на 500 мл	
Нитрит натрия	2,25 г	Капельная воронка на 50 мл	
Серная кислота конц.	15 мл	Термометр 0-150 °С	
Ледяная уксусная кислота	60 мл	Механическая мешалка	
Оксид меди (I)	14 г	Электроплитка	
Дихлорметан	300мл	Обратный холодильник	
Ледяная вода	600 мл	Химический стакан	
n-Гексан	150мл	Прибор для вакуумной перегонки	
Этанол	100 мл		
Сульфат натрия			

Тонко растертый нитрит натрия (2,25 г) медленно вносят в 15 мл концентрированную серную кислоту при перемешивании (повышение температуры примерно до 40°C), а затем при охлаждении и перемешивании прикапывают 8,30 г 3,4,5-триброманилина (см. III стадию) в 60 мл ледяной уксусной кислоты с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
Лабораторная работа № 1. Нитробензол.....	4
Лабораторная работа № 2. <i>o</i> -, <i>n</i> -Нитрохлорбензол.....	6
Лабораторная работа № 3. Синтез анилина.....	7
Лабораторная работа № 4. Циклогексен.....	8
Лабораторная работа №5. β -(4- Метилбензоил)пропионовая кислота.....	10
Лабораторная работа № 6. Получение янтарного ангидрида.....	11
Лабораторная работа №7. Циклогексанкарбоневой кислоты хлорангидрид.....	12
Лабораторная работа №8. Адипиновая кислота.....	13
Лабораторная работа №9. Адипиновой кислоты диэтиловый эфир.....	14
Лабораторная работа №10. Выделение абиетиновой кислоты из талловой канифоли.....	15
Лабораторная работа №11. 1,3- и 1,6-Динитрокарбазол.....	20
Лабораторная работа №12. 1,3- и 1,6-Диаминокарбазол.....	22
Лабораторная работа №13. Диазотирование диаминокарбазолов.....	23
Лабораторная работа №14. Термическое разложение соли diaзония.....	24
Лабораторная работа №15. 2-Бром-4-нитро-4'-(<i>N,N</i> -диэтиламино) азобензол.....	25
Лабораторная работа №16. Синтез <i>o</i> -эвгенола.....	26
Лабораторная работа №17. 1,3,5-Трифенилвердазил.....	28
Лабораторная работа №18. Получение 1-Фенилциклопентена.....	31
Лабораторная работа №19. <i>o</i> -Иодбензойная кислота.....	32
Лабораторная работа №20. 1,2,3-Трибромбензол.....	33
Библиографический список.....	38

оставалась ниже 20°C (~15 мин). По окончании прибавления амина реакционную смесь перемешивают еще 30 мин при 10°C; полученный раствор соли диазония в течение 15 мин при интенсивном перемешивании прикапывают к суспензии 14,0 г оксида меди (I) в 100 мл этанола безводного. Температура повышается до 50°C и выделяется азот. Перемешивание продолжают еще 15 мин.

Реакционную смесь выливают в 600 мл ледяной воды, экстрагируют дихлорметаном 3 раза по 100 мл, объединенные органические фазы ветрячивают с водой. После высушивания над сульфатом натрия и отгонки растворителя под вакуумом остается 8,70 г кристаллического сырого продукта зеленоватого цвета. Для очистки его кипятят с 150 мл *n*-гексана, фильтруют и фильтрат упаривают досуха, получая (выход 93%) 1,2,3-трибромбензол с т. пл. 82-84°C; при перекристаллизации из этанола получают желтоватые пластинки продукта с т.пл. 86-87°C.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия.- М.: Изд-во Мир, 1999.- 704 с.

Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя и А.М. Понамаревой. – СПб.: Иван Федоров, 2003. – 240 с.

А. Гордон, Р. Форд. Спутник химика: справочник.-М.: Мир, 1976. – 542 с.

Лазурьевский Л.В., Терентьева И.В., Шамшурин А.А. Практические работы по химии природных соединений. Вып. 1. – М.: Высшая школа, 1961. – С. 102–103.