

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Кафедра органической химии

А.А.Данилин, Г.Ф.Названова

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Издательство «Самарский университет»
2003

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета
Самарского государственного университета*

ББК 24.2
УДК 547.1
Д 182

Данилин А.А., Названова Г.Ф. Лабораторный практикум по органической химии: Учебное пособие. Самара: Изд-во «Самарский университет», 2003. 60 с.

Учебное пособие предназначено для студентов химического факультета дневной и вечерней форм обучения и включает в себя синтетические работы по отдельным темам органической химии.

ББК 24.2
УДК 547.1

Рецензент д-р хим.наук, проф. И.К.Моисеев

© Данилин А.А., Названова Г.Ф.,
составление, 2003
© Изд-во «Самарский
университет», 2003

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	4
1. Окисление органических соединений	
1.1. Ацетон	5
1.2. Адипиновая кислота	6
1.3. Антрахинон	7
1.4. Бензойная кислота из толуола	9
1.5. <i>n</i> -Бензохинон	10
1.6. Пропионовый альдегид	12
2. Восстановление органических соединений	
2.1. Анилин	14
2.2. Бензпинакон	16
2.3. Фенилгидроксиламин	17
3. Галогенирование органических соединений	
3.1. Этилбромид (метод А)	18
3.2. Этилбромид (метод В)	20
3.3. <i>n</i> -Бутилбромид	21
3.4. Иодоформ (метод А)	23
3.5. Иодоформ (метод В)	24
4. Простые и сложные эфиры. Реакция этерификации	
4.1. Ди- <i>n</i> -бутиловый эфир	25
4.2. Этилацетат	27
4.3. Этилбензоат	28
4.4. Этилформат	30
5. Нитрование ароматических соединений	
5.1. <i>m</i> -Динитробензол	31
5.2. <i>m</i> -Нитробензойная кислота	32
5.3. <i>o</i> - и <i>n</i> -Нитрофенолы	34
5.4. <i>n</i> -Нитроанилин	37
5.5. 3-Нитрофталева кислота	38
6. Сульфирование ароматических соединений	
6.1. Сульфаниловая кислота (метод запекания)	40
6.2. 2,4-Ксилолсульфо кислота (натриевая соль)	41
6.3. β -Нафталинсульфо кислота (натриевая соль)	43
6.4. <i>n</i> -Толуолсульфо кислота	44
7. Диазотирование ароматических соединений	
7.1. Иодбензол	47
7.2. Хлорбензол	49
7.3. Фенол из анилина	50
7.4. <i>o</i> -Нитроидбензол	52
8. Реакция азосочетания	
8.1. Гелиантин (метиловый оранжевый)	54
8.2. <i>n</i> -Нитроанилиновый красный	55
8.3. β -Нафтоловый оранжевый	57
Литература	59

ПРЕДИСЛОВИЕ

Органическая химия – наука экспериментальная, и важная роль в формировании полноценного химика наряду со знанием теоретических вопросов принадлежит, несомненно, и классической синтетической органической химии. Выполнение синтезов следует после освоения основных методов очистки органических веществ, с которыми студенты знакомятся в начале прохождения органического практикума.

В данном пособии приведены методики синтезов, теоретический аспект которых находит отражение в читаемом лекционном курсе, в соответствии с наиболее типовыми реакциями органических соединений (окисление, восстановление, галогенирование, нитрование, сульфирование, диазотирование, азосочетание, этерификация). Это должно, на наш взгляд, способствовать более глубокому пониманию и лучшему усвоению общего курса органической химии.

Лабораторный практикум по органической химии предназначен для студентов химических специальностей университетов.

Авторы

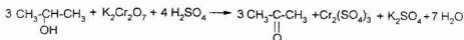
1. ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1.1. АЦЕТОН [1, с. 128]

Ацетон (пропанон) – бесцветная прозрачная жидкость с характерным запахом, смешивается с водой во всех отношениях. Т. кип. 56 °С; d_4^{20} 0,7908; n_D^{20} 1,3590.

ВНИМАНИЕ: при работе с концентрированной серной кислотой и хромовой смесью следует пользоваться перчатками и защитными очками во избежание их попадания на кожу и слизистую оболочку глаз. Избегать вдыхания паров ацетона. В случае легкой формы отравления ацетоном необходим свежий воздух, а также употребление сладкого крепкого чая или кофе.

Реакция:



РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
изопропиловый спирт		2 мл
бихромат калия	1,7 г	
серная кислота, $\rho=1,84 \text{ г/см}^3$		3,8 мл
2,4-динитрофенилгидразин	0,4 г	
этиловый спирт, 96%-ный		10 мл

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
колба круглодонная на 20 мл	1 шт
шариковый холодильник	1 шт
пипетка градуированная на 2 мл	4 шт
химический стакан на 50 мл	2 шт
мерная пробирка на 10 мл	4 шт
электроплитка	1 шт
водяная баня	1 шт
установка для простой перегонки	1 шт

Ход работы:

В круглодонную колбу емкостью 20 мл наливают пипеткой 2 мл изопропилового спирта и соединяют колбу с обратным холодильником. В небольшом стакане растворяют 1,7 г бихромата калия в 6 мл воды. К раствору осторожно прибавляют (пользуясь мерной пробиркой на 10 мл) 1,8 мл

концентрированной серной кислоты. Полученный раствор хромовой смеси постепенно при помощи пипетки вливают через холодильник в колбу.

При прибавлении первых же капель содержимое колбы закипает. Прежде чем прибавить следующую порцию окислителя, надо подождать, чтобы реакция замедлилась.

Когда вся хромовая смесь добавлена, колбу нагревают в течение 10 мин на водяной бане. Затем обратный холодильник заменяют на прямой и продолжают перегонку на водяной бане. В пробирку-приёмник, содержащую 3-4 капли заранее приготовленного раствора 2,4-динитрофенилгидразина*, собирают фракцию, кипящую в пределах 55-58 °С. Наблюдается выпадение кристаллов желтого цвета. Полученный 2,4-динитрофенилгидразон ацетона отфильтровывают и сушат на воздухе.

* *Приготовление раствора 2,4-динитрофенилгидразина* [1, с. 263].

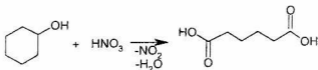
К 0,4 г 2,4-динитрофенилгидразина прибавляют 2 мл концентрированной серной кислоты, а затем при перемешивании или встряхивании 3 мл воды. В теплый раствор прибавляют 10 мл 96%-го этилового спирта.

1.2. АДПИНОВАЯ КИСЛОТА [2, с. 247]

Адипиновая кислота (гександиовая) – белое кристаллическое вещество с т. пл. 153 °С; растворима в горячей воде, этиловом спирте и эфире.

ВНИМАНИЕ: во избежание вдыхания паров окислов азота и попадания азотной кислоты на кожу работу следует проводить только в вытяжном шкафу, в резиновых перчатках и защитных очках! При попадании азотной кислоты на руки немедленно промыть пораженные участки проточной водой и затем 2%-ным раствором пищевой соды.

Реакция:



РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
циклогексанол		5,5 мл
азотная кислота, $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$		41,5 мл

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
круглодонная колба на 100 мл	1 шт
холодильник	1 шт

мерный цилиндр на 100 мл	2 шт
капельная воронка на 50 мл	1 шт
форштос двурогий	1 шт
химический стакан на 100 мл	2 шт
мерная пробирка на 10 мл	1 шт
колба Бунзена	1 шт
воронка Бюхнера	1 шт
воронка для горячего фильтрования	1 шт
фильтры	3 шт
электролитка	1 шт

Ход работы:

Круглодонную колбу соединяют с двурогим форштосом, к которому присоединены обратный холодильник и капельная воронка. Так как пары азотной кислоты и окислы азота сильно разъедают резиновые пробки, то прибор собирают на шлифах.

В колбу наливают 21,5 мл азотной кислоты и нагревают ее до кипения. К кипящей азотной кислоте из капельной воронки прибавляют несколько капель циклогексанола. При этом начинается бурная реакция, сопровождаемая обильным выделением окислов азота. *Необходимо строго следить за тем, чтобы окисление началось с момента попадания первых капель циклогексанола в раствор азотной кислоты, так как накопление циклогексанола в реакционной массе может явиться причиной сильного взрыва.* Остальную часть циклогексанола прибавляют осторожно по каплям (со скоростью 8-10 капель в мин.).

После прибавления всего циклогексанола реакционную смесь кипятят еще 10-15 мин до прекращения выделения окислов азота, затем выливают в стакан. Выделившуюся адипиновую кислоту отфильтровывают, промывают 10 мл ледяной воды и сушат на воздухе.

Выход около 3,5 г. Адипиновую кислоту очищают перекристаллизацией из небольшого количества концентрированной азотной кислоты. Т. пл. 153 °С.

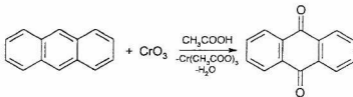
1.3. АНТРАХИНОН [2, с. 248]

Чистый антрахинон – кристаллическое вещество в виде светло-желтых ромбов, нерастворим в воде, трудно растворим в спирте, эфире, хорошо – в анилине, горячем толуоле, концентрированной серной кислоте. Т. пл. 286 °С.

ВНИМАНИЕ: антрацен оказывает раздражающее действие на слизистую оболочку и кожный покров. Канцероген. В связи с этим следует избегать любого непосредственного контакта с антраценом. Первая

помощь при отравлении – свежий воздух, обмывание глаз и полоскание 2%-ным раствором соды, прием успокаивающих средств. При работе с уксусной кислотой и хромовым ангидридом следует соблюдать правила ТБ при работе с едкими веществами (очки, перчатки, тяга).

Реакция:



РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
антрацен	1,25 г	
ледяная уксусная кислота		100 мл
хромовый ангидрид	5 г	
сода	10 г	

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
круглодонная колба на 250 мл	1 шт
двурогий форштос	1 шт
холодильник	1 шт
капельная воронка на 100 мл	1 шт
мерная пробирка на 10 мл	2 шт
химический стакан на 50 мл	1 шт
ступка с пестиком	1 шт
электроплитка	1 шт
мерный цилиндр на 250 мл	1 шт
химический стакан на 200 мл	2 шт
фильтр	3 шт
колба Бунзена	1 шт
воронка Бюхнера	1 шт

Ход работы:

В круглодонной колбе, снабженной двурогим форштосом с обратным холодильником и капельной воронкой, растворяют при кипячении 1,25 г тонко растертого антрацена в 55 мл ледяной уксусной кислоты и в течение 1 ч при постоянном кипячении прибавляют из капельной воронки раствор 5 г хромового ангидрида в 5 мл воды и 20 мл ледяной уксусной кислоты. После охлаждения реакционную смесь разбавляют 150 мл воды, через час отфильтровывают выпавший антрахинон на воронке Бюхнера, промывают его водой, разбавленным раствором соды, снова водой и сушат на воздухе. Полученный сухой антрахинон перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты.

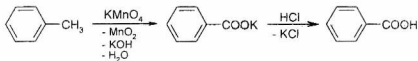
Выход около 1 г.

1.4. БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА ИЗ ТОЛУОЛА [2, с. 241]

Бензойная кислота – белое кристаллическое вещество в виде пластинок, плохо растворяется в холодной воде, лучше – в горячей (0,27 г в 100 мл при 18 °С и 5,9 г в 100 мл при 100 °С), летуча с водяным паром. Хорошо растворяется в хлороформе, ацетоне, бензоле. Т. пл. 122,5 °С.

ВНИМАНИЕ: толуол является ядом крови. Бензойная кислота обладает сильным раздражающим действием на слизистую оболочку глаз и органы дыхания. В связи с этим работу с вышеприведенными соединениями следует проводить под тягой и избегать попадания на кожу.

Реакция:



РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
толуол		1,2 мл
вода		75 мл
перманганат калия	3,4 г	
соляная кислота, $\rho=1,19 \text{ г/см}^3$		3 мл
этиловый спирт, 96%-ный		10 мл
индикаторная бумага		

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
колба круглодонная на 100 мл	1 шт
шариковый холодильник	1 шт

градуированная пипетка на 5 мл	2 шт
мерный цилиндр на 100 мл	1 шт
воронка Бюхнера	1 шт
колба Бунзена	1 шт
фильтры	1 шт
химический стакан вместимостью 100 мл	1 шт
фарфоровая чашка	1 шт
водяная баня	1 шт
электроплитка	1 шт

Ход работы:

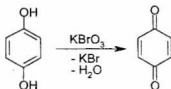
В круглодонной колбе, снабженной пришлифованным шариковым холодильником, нагревают на кипящей водяной бане 1,2 мл толуола и 75 мл воды. В течение 1 ч в реакционную колбу при взбалтывании вносят порциями через обратный холодильник 3,4 г перманганата калия. Нагревание продолжают при частом взбалтывании еще 4 ч до обесцвечивания (см. примечание). Отфильтровывают выпавшую в осадок двуокись марганца (на воронке Бюхнера) и дважды промывают ее кипящей водой (10-15 мл). Фильтраты объединяют, выпаривают их в фарфоровой чашке до объема 10-15 мл, отфильтровывают от снова выпавшего осадка двуокиси марганца и вновь промывают его на воронке небольшим количеством горячей воды. Промывные воды соединяют с упаренным раствором бензойнокислого калия, выпаривают до объема 7-10 мл и осаждают бензойную кислоту концентрированной соляной кислотой, прибавляя последнюю по каплям до кислой реакции по индикаторной бумаге. Бензойную кислоту отфильтровывают и промывают на воронке очень малым количеством ледяной воды. После высушивания на воздухе бензойная кислота плавится при 120-121 °С.

В случае надобности ее очищают возгонкой. Выход около 1 г (75% от теоретического).

ПРИМЕЧАНИЕ: Если реакционная смесь остается окрашенной, прибавляют несколько капель этилового спирта до полного обесцвечивания.

1.5. *n*-БЕНЗОХИНОН [2, с. 238]

n-Бензохинон (*n*-хинон) — кристаллическое вещество золотисто-жёлтого 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 °С.

Реакция:

РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
бромат калия	0,55 г	
серная кислота, 5%-ный р-р		0,5 мл
гидрохинон	1 г	
вода дистиллированная		10 мл
лед		

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
колба коническая на 50 мл	1 шт
стакан химический на 50 мл	2 шт
термометр 0-100 °С	1 шт
баня водяная	1 шт
электроплитка	1 шт
кристаллизатор	1 шт
стеклянная палочка	1 шт
пипетка градуированная на 1 мл	1 шт
пипетка градуированная на 10 мл	1 шт
химическая воронка	1 шт
фильтры	2 шт

Ход работы:

В колбу ёмкостью 50 мл вносят 10 мл воды, 0,55 г бромата калия и 0,5 мл 5%-ной серной кислоты. Перемешивают, прибавляют 1 г гидрохинона и, поместив в смесь термометр, нагревают до 50 °С. Твёрдые вещества при этом растворяются и начинается реакция с образованием в качестве промежуточного продукта темно-зеленого осадка хингидрона – комплексного эквимолекулярного соединения *p*-бензохинона и гидрохинона.

Без дальнейшего подогревания температура самопроизвольно поднимается до 75 °С.

Через 10-15 мин темно-зеленый цвет реакционной массы изменяется до ярко-жёлтого (цвет *p*-бензохинона), что свидетельствует об окончании реакции. Смесь охлаждают до 0 °С, отфильтровывают выпавшие кристал-

лы *n*-бензохинона, промывают их небольшим количеством ледяной воды и сушат. Никаких побочных продуктов не образуется.

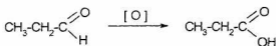
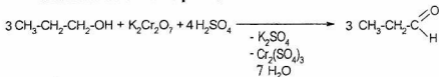
Выход *n*-бензохинона 0,51 г (95% от теоретического).

1.6. ПРОПИОНОВЫЙ АЛЬДЕГИД [3, с. 203]

Пропионовый альдегид (пропаналь) – бесцветная жидкость с т.кип. 49 °С; n_D^{20} 0,8058; d_4^{20} 1,3636; хорошо растворим в этаноле и эфире, умеренно растворим в воде.

ВНИМАНИЕ: пропионовый альдегид вызывает раздражение слизистых оболочек, приступы удушья. Вследствие этого работу с ним рекомендуется проводить в вытяжном шкафу. Первая помощь при отравлении – свежий воздух. При приготовлении хромовой смеси и работе с ней следует соблюдать правила ТБ работы с едкими химическими веществами (перчатки, очки).

Основная и побочная реакции:



РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
пропиловый спирт		31 мл
бихромат калия	19 г	
серная кислота, $\rho=1,84 \text{ г/см}^3$		36 мл
сульфат натрия		

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
круглодонная колба на 500 мл	1 шт
трехрогий форштос	1 шт
ЛАТР	1 шт
мешалка	1 шт
затвор для мешалки	1 шт

мерный цилиндр на 100 мл	2 шт
стеклянная палочка	1 шт
капельная воронка на 250 мл	1 шт
обратный холодильник	1 шт
нисходящий холодильник	1 шт
стеклянная «Г-образная» трубка	1 шт
химическая воронка	1 шт
хирургический зажим	1 шт
алонж	1 шт
химический стакан на 500 мл	1 шт
плоскодонная колба на 25 мл	1 шт
фильтр	1 шт
установка для простой перегонки малых количеств веществ	1 шт
водяная баня	1 шт
электроплитка	1 шт

Сборка установки для проведения синтеза:

В круглодонную колбу емкостью 500 мл вставляют трехрогий форштос, снабженный мешалкой, капельной воронкой и шариковым обратным холодильником, через который пропускают нагретую до 60 °С воду. Шариковый холодильник закрепляют под углом 45 °.

К верхнему концу шарикового холодильника присоединяют нисходящий холодильник, через который циркулирует холодная вода. Конец второго холодильника снабжают алонжем, конец которого погружают в приемник, помещенный в баню с холодной водой.

Выполнение синтеза:

В круглодонную колбу емкостью 500 мл наливают 31 мл пропилового спирта, нагревают его до кипения, затем через капельную воронку медленно в течение 15-20 мин вносят хромовую смесь из 19 г бихромата калия, 36 мл концентрированной серной кислоты и 300 мл воды. Во время нагревания содержимое колбы сильно перемешивают и поддерживают сильное кипение. После внесения всего количества хромовой смеси содержимое колбы кипятят 15-20 мин, чтобы отогнать следы пропилового альдегида. Затем альдегид сушат безводным сернокислым натрием. Высушенный пропилоновый альдегид отгоняют методом простой перегонки на водяной бане при 50-55 °С.

Выход пропилового альдегида около 4 г.

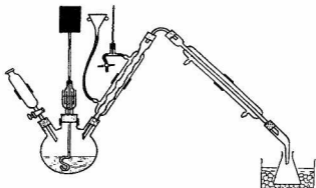


Схема установки для синтеза пропионового альдегида

2. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

2.1. АНИЛИН [1, с. 137]

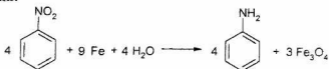
Анилин – слегка желтоватая маслянистая жидкость с т. кип. 184°C (68°C при 10 мм рт. ст.); d_{20}^{4} 1,0217; n_D^{20} 1,5863. Хорошо растворяется в ацетоне, бензоле, эфире, горячей воде.

ВНИМАНИЕ: нитробензол является ядом крови. Избегайте вдыхания его паров и попадания на кожу. При отравлении – свежий воздух, пораженные участки обмыть спиртом, а затем теплой водой.

Анилин токсичен, является кровавым ядом, абсорбируется кожей. При постоянном воздействии развивается хроническое поражение. При случае отравления через рот – выпить активированный уголь (1 ст. ложка на 500 мл воды) и вызвать искусственную рвоту.

Все операции с указанными соединениями проводить только под тягой и в перчатках, работу с эфиром проводить вдали от нагревательных приборов.

Реакция:



РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
нитробензол		11 мл
соляная кислота, 3%-ный раствор		50 мл

чугунные стружки	23,3 г	
гидроксид натрия	5 г	
хлорид натрия	25 г	
диэтиловый эфир		30 мл

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
круглодонная колба на 250 мл	1 шт
шариковый холодильник	1 шт
электроплитка	1 шт
установка для перегонки с водяным паром	1 шт
делительная воронка на 250 мл	1 шт
плоскодонная колба на 250 мл	3 шт
химическая воронка	1 шт
фильтры	3 шт
установка для простой перегонки	1 шт

Ход работы:

23,3 г измельченных чугунных стружек помещают в круглодонную колбу, вливают 50 мл 3%-ной соляной кислоты, добавляют 11 мл нитробензола и соединяют колбу с обратным водяным холодильником. Реакционную массу осторожно доводят до кипения и кипятят 4 – 4,5 ч.

Реакцию считают законченной, когда исчезает характерный запах нитробензола. После окончания восстановления в реакционную смесь прибавляют 1,5 г едкого натра и отгоняют анилин с водяным паром. Общий объем дистиллята составляет около 70 мл. Образовавшийся слой анилина отделяют от воды в делительной воронке. Водный слой насыщают хлористым натрием (около 25 г) и извлекают анилин эфиром (2 раза по 15 мл).

При извлечении тщательно взбалтывают раствор анилина в делительной воронке с эфиром, дают эмульсии отстояться, водный раствор выпускают через кран вместе с промежуточным слоем грязной эмульсии, а эфирный раствор через верхний край воронки сливают в колбу с чистым и ранее отделенным анилином.

Соединенные эфирные вытяжки сушат не менее 6 ч твердым едким натром. Высушенный эфирный раствор сливают в сухую перегонную колбу емкостью 50 мл и отгоняют эфир на водяной бане с водяным холодильником.

После отгонки эфира водяной холодильник заменяют воздушным и перегоняют анилин. Собирают фракцию, кипящую при 180-184 °С.

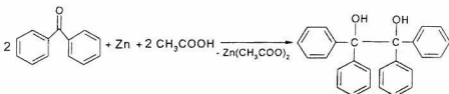
Выход 75 % от теоретического.

2.2. БЕНЗПИНАКОН [4, с. 104]

Бензпинакон (тетрафенилэтандиол-1,2) – бесцветное кристаллическое вещество, с т. пл. 193-195 °С (из ацетона). Растворяется в эфире, хлороформе, горячем ацетоне и бензоле, не растворяется в воде и лигроине.

ВНИМАНИЕ: уксусная кислота – едкое вещество, обладающее сильным раздражающим действием на органы дыхания. Работу с ней необходимо проводить под тягой в перчатках и защитных очках.

Реакция:



РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
бензофенон		0,45 мл
ледяная уксусная кислота		100 мл
цинковая пыль	2,5 г	

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
круглодонная колба на 100 мл	1 шт
круглодонная колба на 250 мл	1 шт
холодильник	1 шт
мерный цилиндр на 100 мл	2 шт
пипетка градуированная на 1 мл	1 шт
стеклянная палочка	1 шт
колба Бунзена	1 шт
воронка Бюхнера	1 шт
фильтры	4 шт
электроплитка	1 шт

Ход работы:

Помещают 0,45 мл бензофенона, 75 мл уксусной кислоты, 13 мл воды и 2,5 г цинковой пыли в круглодонную колбу емкостью 250 мл, присоединяют её к обратному холодильнику и кипятят смесь 2 ч. Из реакционной смеси после охлаждения выпадает бензпинакон. Его отфильтровывают на воронке Бюхнера и перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты.

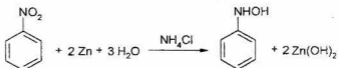
Получают около 3 г препарата с т. пл. 185-186 °С (с разложением).

2.3. ФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИН [1, с. 138]

Фенилгидроксиламин – бесцветное кристаллическое вещество, кристаллизующееся в виде игол из воды. Т. пл. 81 °С (с разложением). Хорошо растворим в этаноле, эфире, горячем бензоле, растворим в горячей воде.

ВНИМАНИЕ: фенилгидроксиламин является токсичным веществом, вследствие чего следует избегать его попадания на кожу. Работу необходимо проводить под тягой в резиновых перчатках.

Реакция:



РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
нитробензол		7 мл
цинковая пыль	12,5 г	
хлорид аммония	4,5 г	
хлорид натрия	70 г	
лед		
диэтиловый эфир		100 мл

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
трехгорлая колба на 500 мл	1 шт
ЛАТР	1 шт
глицериновый затвор	1 шт
мешалка	1 шт
термометр 0-100 °С	1 шт
химическая воронка	1 шт
мерная пробирка на 10 мл	1 шт
мерный цилиндр на 250 мл	1 шт
химический стакан на 200 мл	2 шт
водяная баня	1 шт
электроплитка	1 шт
фильтры	5 шт
плоскодонная колба на 250 мл	3 шт
кристаллизатор	1 шт
колба Бунзена	1 шт
воронка Бюхнера	1 шт
делительная воронка на 250 мл	1 шт

установка для простой перегонки	1 шт
химический стакан на 50 мл	1 шт

Ход работы:

В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную механической мешалкой, наливают раствор 4,5 г хлористого аммония в 140 мл воды и 7 мл нитробензола. Массу энергично перемешивают механической мешалкой и в течение 15-20 мин в колбу прибавляют 12,5 г цинковой пыли. По мере того, как идет восстановление, температура самопроизвольно повышается до 60-65 °С. В тех случаях, когда разогревания не происходит, реакционную массу нагревают до этой температуры на водяной бане.

После добавления последней порции цинковой пыли раствор перемешивают еще 15 мин до окончания реакции, о чем судят по исчезновению запаха нитробензола и прекращению саморазогревания реакционной массы.

Теплый раствор фильтруют, осадок промывают 20 мл горячей воды. Затем фильтрат насыщают поваренной солью (50 г) и помещают в охлаждающую смесь (смесь льда и соли) на 1 ч. Фенилгидроксиламин выделяется в виде длинных светло-желтых игл, которые отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат.

Для очистки фенилгидроксиламина от содержащихся в нем примесей минеральных солей его извлекают эфиром. Полученный после удаления эфира фенилгидроксиламин перекристаллизовывают из воды. Очищенный таким образом препарат на воздухе относительно устойчив.

Выход 4 – 4,5 г.

3. ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

3.1. ЭТИЛБРОМИД (метод А) [5]

Этилбромид (бромистый этил, бромэтан) – бесцветная жидкость; смешивается со спиртом, эфиром, хлороформом; умеренно растворим в воде (0,9 г в 100 мл воды при 20 °С). Т. кип. 38,4 °С; d_4^{20} 1,4555; n_D^{20} 1,4239.

ВНИМАНИЕ: этилбромид обладает слабым наркотическим и токсическим действием, в связи с чем работу с ним следует проводить под тягой. При работе с концентрированной серной кислотой соблюдайте правила техники безопасности работы с едкими веществами (перчатки, очки, тяга).

Реакция:



РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
этиловый спирт, 96 %-ный		28 мл
серная кислота, $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$		8 мл
бромид калия	5 г	
лед		
хлорид кальция	10 г	
медная проволока		

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
установка для получения этилбромида	1 шт
мерная пробирка на 10 мл	2 шт
пипетка	1 шт
ступка с пестиком	1 шт
электроплитка	1 шт
делительная воронка на 100 мл	1 шт
плоскодонная колба на 100 мл	2 шт
химическая воронка	1 шт
фильтр	1 шт
установка для простой перегонки	1 шт
спиртовка	1 шт

Ход работы:

Собирают установку (по рисунку). В реакционную колбу 1 помещают 8 мл этилового спирта и 8 мл серной кислоты. Дают смеси остыть, затем добавляют в нее 5-6 капель воды и 5 г бромида калия, растертого в порошок, и быстро вставляют холодильник 2 в горло колбы. Наполняют охлаждающей смесью (водой со льдом) приёмник холодильника. Уровень охлаждающей смеси не должен быть выше суженной части колпака. Закрывают газоотводную трубку 6 колпаком 3 и нагревают реакционную колбу 1 на плитке. Наблюдается выделение паров, которые, проходя по воздушному холодильнику 2 и газоотводной трубке 6, охлаждаются и выпадают в воду в виде тяжелых капель этилбромида на дно пробирки 5. Во время поступления паров этилбромида установку следует периодически встряхивать для обеспечения быстрого падения капель этилбромида в пробирку 5. Отгонку продолжают до тех пор, пока выпадение капель этилбромида не прекратится.

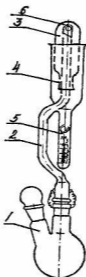
После проведения синтеза полученный объём этилбромида определяют по градуированной части пробирки 5.

По объёму и плотности этилбромида определяют его выход в граммах и вычисляют количество целевого соединения в процентах от теоретически возможного (на сырой продукт).

Этилбромид хранят в толстостенной склянке под слоем холодной воды.

Для получения сухого этилбромида его отделяют от воды и сушат безводным хлоридом кальция до тех пор, пока он не станет прозрачным. Высушенный этилбромид перегоняют методом простой перегонки, собирая в приемник, охлаждаемый снаружи льдом с солью, фракцию, отгоняющуюся в интервале 35-40 °С.

Проба Бейльштейна [6]. Для качественного обнаружения бромсодержащих органических соединений проводят следующую реакцию: в пламени спиртовки прокаливают медную проволочку с колечком на конце, после чего её вносят в исследуемое соединение и снова помещают в пламя спиртовки. Наблюдают ярко-зеленое окрашивание пламени вследствие образования бромида меди.



Установка для синтеза бромистого этила

3.2. ЭТИЛБРОМИД (метод В) [1, с. 68]

РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
этиловый спирт, 96%-ный		60 мл
серная кислота, $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$		75 мл
бромид калия	60 г	
лед		
хлорид кальция	20 г	
тонкая медная проволока		

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
установка для фракционной перегонки	1 шт
плоскодонная колба на 100 мл	2 шт
мерный цилиндр на 100 мл	2 шт
делительная воронка на 100 мл	1 шт
электроплитка	1 шт
ступка с пестиком	1 шт
химическая воронка	1 шт
кристаллизатор	1 шт
спиртовка	1 шт

Ход работы:

В круглодонную колбу вливают 40 мл этилового спирта, добавляют 35 мл воды (чтобы предотвратить вспенивание реакционной массы, уменьшить потери бромистоводородной кислоты и образование побочных продуктов) и при помешивании и охлаждении постепенно приливают 75 мл концентрированной серной кислоты. Смесь охлаждают до комнатной температуры и добавляют при перемешивании тонко растертый бромистый калий. Колбу соединяют с дефлегматором и длинным водяным холодильником, к которому присоединен алонж.

Так как этилбромид очень летуч, его собирают в ледяную воду (конец алонжа опущен в воду со льдом). Реакционную смесь нагревают до тех пор, пока в приемник не перестанут поступать тяжелые маслянистые капли, опускающиеся на дно. Если реакционная смесь начинает сильно пениться, необходимо на время прекратить нагревание. По окончании реакции этилбромид в случае его дальнейшей востребованности отделяют от воды в делительной воронке, высушивают прокаленным хлоридом кальция и через 30-40 мин, отфильтровав от осушителя, перегоняют на водяной бане при 36 – 40 °С. В противном случае полученный в ходе синтеза этилбромид хранят под слоем воды.

Качественная реакция на этилбромид дана в методе А.

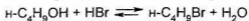
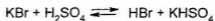
3.3. *n*-БУТИЛБРОМИД [7, с. 55]

n-Бутилбромид (бромистый бутил, 1-бромбутан) – бесцветная жидкость, смешивается с этиловым спиртом и эфиром, хорошо растворяется в ацетоне, ограниченно в воде (0,061 г в 100 мл при 30° С). Т. кип. 101,6 °С; d_4^{20} 1,2990; n_D^{20} 1,4398.

ВНИМАНИЕ: бутилбромид обладает слабым наркотическим действием, токсичен для печени и почек. Первая помощь при отравлении – свежий воздух, крепкий сладкий чай, покой. Во избежание вдыхания его

паров все манипуляции с ним следует проводить в вытяжном шкафу. При работе с концентрированной серной кислотой необходимо соблюдать правила ТБ работы с едкими веществами (перчатки, защитные очки).

Реакция:



РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
n-бутиловый спирт		9,3 мл
бромид калия	10 г	
гидроксид натрия, 10%-ный р-р		6,7 мл
хлорид кальция	1,7 г	
серная кислота, $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$		20 мл
сульфит натрия	2 г	

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
круглодонная колба на 100 мл	2 шт
холодильник	1 шт
мерная пробирка на 10 мл	4 шт
установка для простой перегонки	1 шт
делительная воронка на 100 мл	1 шт
колба плоскодонная на 100 мл	2 шт
химический стакан вместим. 100 мл	2 шт
электроплитка	1 шт
водяная баня	1 шт
установка для фракционной перегонки	1 шт
химическая воронка	1 шт
фильтр	1 шт

Ход работы:

В круглодонную колбу на 100 мл помещают несколько «кипелок», наливают 10 мл воды, 9,3 мл бутилового спирта и вносят 10 г бромида калия. Колбу снаружи охлаждают проточной водой и медленно добавляют 7,7 мл концентрированной серной кислоты, хорошо перемешивая смесь покачиванием колбы. Содержимое колбы нагревают на плитке в течение 2-х ч с обратным холодильником. Затем заменяют обратный холодильник нисходящим и быстро отгоняют бромистый бутил, который содержит примеси воды, бутилового эфира, бутилена, бутилового спирта, брома.

Дистиллят переносят в делительную воронку, промывают 6,6 мл воды с небольшим количеством сульфита натрия для устранения окраски, вызванной присутствием следов брома; отделив верхний водный слой, переливают бутилбромид в сухую делительную воронку и для удаления эфира промывают равным объемом холодной концентрированной серной кислоты. Происходит образование 2-х слоев: верхний – бутилбромид, нижний – сернокислотный слой. Разделяют слои и промывают бутилбромид 6,7 мл 10%-го раствора едкого натра (для удаления следов серной кислоты), а затем водой до нейтральной среды. Мутный бутилбромид сушат 1,7 г хлористого кальция, слегка нагревая колбу на водяной бане. Как только содержимое колбы станет прозрачным, высушенный бутилбромид фильтруют на химической воронке в круглодонную колбу и перегоняют с дефлегматором, собирая фракцию, кипящую в пределах 99-103 °С.

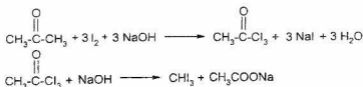
Выход *n*-бутилбромида 7 г.

3.4. ИОДОФОРМ (метод А) [8, с. 147]

Иодоформ – твердое кристаллическое вещество желтого цвета со специфическим запахом. Т. пл. 119 °С. Растворяется в этиловом спирте, хлороформе. В воде практически нерастворим.

ВНИМАНИЕ: во избежание отравления следует избегать вдыхания паров ацетона, а также иода, способных вызвать ожог слизистых оболочек. Первая помощь при отравлении – свежий воздух, крепкий сладкий чай или кофе. Иодоформ оказывает слабое токсическое влияние, в связи с чем следует также избегать вдыхания его паров и попадания на кожу.

Реакция:



РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
ацетон		2,5 мл
иод	1 г	
иодид калия	2 г	
гидроксид натрия, 10%-ный р-р		3 мл

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
стакан вместимостью 100 мл	1 шт
капельная воронка на 50 мл	1 шт
мерная пробирка на 10 мл	2 шт
стеклянная палочка	1 шт
химический стакан на 50 мл	1 шт
колба Бунзена	1 шт
воронка Бюхнера	1 шт
фильтры	2 шт

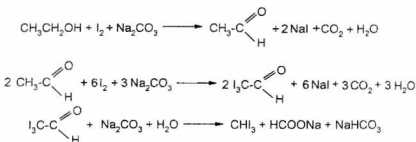
Ход работы:

В стакан помещают 2 г иодида калия, приливают 3,5 мл дистиллированной воды и после растворения соли прибавляют 1 г иода. К полученному раствору приливают 8,5 мл воды. Затем в реакционную массу вводят 2,5 мл ацетона и при перемешивании по каплям медленно добавляют из капельной воронки 10%-ный раствор гидроксида натрия до исчезновения красноватой окраски раствора (приблизительно 3 мл). *Под действием света иодоформ быстро гидролизуеться раствором щелочи, поэтому следует избегать сильнощелочной среды в процессе синтеза.* Иодоформ, который при этом выпадает в виде жёлтого кристаллического осадка, через 30 мин отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством холодной воды и высушивают на воздухе в темном месте.

Выход 0,46 г (90 % от теоретического).

3.5. ИОДОФОРМ (метод В) [9, с. 132]

Реакция:



РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
карбонат натрия	10 г	
этиловый спирт, 96 %-ный		50 мл
иод	5 г	
вода дистиллированная		

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
плоскодонная широкогорлая колба на 100 мл	1 шт
химический стакан на 100 мл	1 шт
магнитная мешалка	1 шт
мерная пробирка на 10 мл	1 шт
мерный цилиндр на 100 мл	1 шт
термометр 0-100 °С	1 шт
колба Бунзена	1 шт
воронка Бюхнера	1 шт
фильтры	3 шт
ступка с пестиком	1 шт

Ход работы:

К раствору 10 г кристаллической соды в 50 мл воды прибавляют 7 мл спирта и нагревают (на магнитной мешалке) до 70 °С.

В нагретую смесь вносят при тщательном перемешивании небольшими порциями 5 г измельченного иода, растворяющегося с желто-бурой окраской, которая, однако, скоро исчезает. После того, как внесен весь иод и жидкость обесцветилась, смеси дают остыть. Реакционную массу оставляют на 4-5 ч (можно на ночь). Выпавший осадок отфильтровывают, тщательно промывают холодной водой на фильтре и сушат на воздухе в темном месте.

Выход иодоформа около 1,2 г (30 % от теории, считая на взятый в реакцию иод). Т. пл. 119 °С (из небольшого количества спирта).

4. ПРОСТЫЕ И СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ. РЕАКЦИЯ ЭТЕРИФИКАЦИИ

4.1. ДИ - n - БУТИЛОВЫЙ ЭФИР [8, с. 156]

Ди-*n*-бутиловый эфир – бесцветная жидкость, смешивается с этиловым спиртом, диэтиловым эфиром; нерастворим в воде. Т. кип. 142,2 °С; d_4^{20} 0,6788; n_D^{20} 1,4010.

ВНИМАНИЕ: при длительном вдыхании паров бутанола возникают жжение в глазах, слезотечение, насморк, кашель и общее недомогание. Первая помощь при отравлении – промыть глаза 2%-ным раствором борной кислоты, ингаляции 2%-ным раствором соды. Пить теплое молоко с боржомом.

Ди-*n*-бутиловый эфир обладает слабым наркотическим действием. Поэтому все операции, связанные с данным синтезом, следует проводить в вытяжном шкафу.

Работу с концентрированной серной кислотой необходимо осуществлять в перчатках и защитных очках.

Реакция:



РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
<i>n</i> -бутиловый спирт		30 мл
серная кислота, $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$		3,5 мл
гидроксид натрия, 10%-ный раствор		30 мл
хлорид кальция (безводный)		
универс. индикаторная бумага		

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
установка для фракционной перегонки	1 шт
мерный цилиндр на 100 мл	1 шт
мерная пробирка на 10 мл	2 шт
электроплитка	1 шт
делительная воронка на 50 мл	1 шт
химический стакан на 50 мл	3 шт
установка для простой перегонки	1 шт
химическая воронка	1 шт
фильтры	3 шт
колба на 50 мл шлифованная	1 шт

Ход работы:

В круглодонную колбу емкостью 100 мл (или колбу Фаворского) помещают 30 мл *n*-бутилового спирта и 3,5 мл концентрированной серной кислоты. Смесь тщательно перемешивают. Затем добавляют кипелки и медленно нагревают на плитке, отгоняя с небольшим дефлегматором легкокипящую фракцию (т. кип. около 90°C), состоящую преимущественно из спирта и воды (нижний слой). Когда объем дистиллята достигнет 3-4 мл, его помещают в делительную воронку и отделяют от воды (нижний слой). Верхний слой (спирт) возвращают в реакционную колбу. Операцию повторяют несколько раз. Когда отгонится 3-4 мл воды (количество, рассчитанное по уравнению реакции), перегонку прекращают.

После охлаждения реакционную смесь переносят в делительную воронку, промывают 10 %-ным раствором едкого натра до тех пор, пока промывные воды не станут щелочными (приблизительно 3 раза по 20 мл), затем водой (2 раза по 15 мл). Продукт реакции сушат прокаленным хлоридом кальция (в течение суток), затем фильтруют и перегоняют из круг-

лодонной колбы методом простой перегонки, собирая фракцию с т. кип. 140-145 °С (*перегоняют не досуха, т. к. могут образовываться взрывчатые перекиси*).

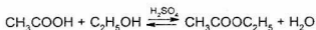
Выход 12 г (55 % от теоретического).

4.2. ЭТИЛАЦЕТАТ [8, с. 166]

Этилацетат (уксусноэтиловый эфир, этилэтаноат) – бесцветная жидкость с приятным запахом. Смешивается со многими органическими растворителями: этиловым спиртом, диэтиловым эфиром, бензолом, хлороформом, ограниченно растворяется в воде. Т. кип. 77 °С; d_4^{20} 0,9010; n_D^{20} 1,3724.

ВНИМАНИЕ: при работе с концентрированными кислотами следует соблюдать правила ТБ работы с едкими веществами (перчатки, очки, тяга). Во избежание вдыхания паров этилацетата, обладающего токсическим действием на печень, работу с ним следует проводить только в вытяжном шкафу.

Реакция:



РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
ледяная уксусная кислота		20 мл
этиловый спирт, абсолютный		23 мл
серная кислота, $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$		2,5 мл
карбонат натрия	35 г	
хлорид кальция, насыщ. раствор	100 г	
хлорид кальция, безводный	20 г	
индикаторная бумага		

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
установка для простой перегонки	1 шт
термометр 0-150 °С	1 шт
капельная воронка на 100 мл	1 шт
делительная воронка на 250 мл	1 шт
колба плоскодонная на 100 мл	2 шт
химический стакан на 100 мл	2 шт
мерная пробирка на 10 мл	2 шт
мерный цилиндр на 50 мл	2 шт
электроплитка	1 шт
водяная баня	1 шт

Ход работы:

В круглодонную колбу на 150 мл, снабженную насадкой Вюрца, капельной воронкой и соединенную с нисходящим водяным холодильником, помещают 3 мл абсолютного этилового спирта и 2,5 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое нагревают до 140 °С (термометр в бане) и после достижения этой температуры из капельной воронки медленно приливают смесь 20 мл ледяной уксусной кислоты и 20 мл абсолютного этилового спирта с такой же скоростью, с какой отгоняется образующийся этиловый эфир уксусной кислоты.

После окончания отгонки этилацетата, его переносят в делительную воронку и промывают насыщенным раствором карбоната натрия ($P_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^{25^\circ\text{C}} = 35 \text{ г/100 мл воды}$) для удаления непрореагировавшей уксусной кислоты, контролируя рН индикаторной бумагой. Эфирный слой отделяют и встряхивают с насыщенным раствором хлорида кальция ($P_{\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}^{20^\circ\text{C}} = 100 \text{ г/100 мл воды}$) для удаления непрореагировавшего спирта. После разделения слоев в делительной воронке эфирный слой отделяют, сушат безводным хлоридом кальция и перегоняют на водяной бане, собирая фракцию, кипящую при 75-79 °С.

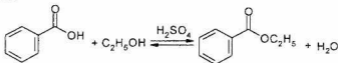
Выход 20 г (65% от теоретического).

4.3. ЭТИЛБЕНЗОАТ [8, с. 168]

Этилбензоат (этиловый эфир бензойной кислоты, бензойноэтиловый эфир) – бесцветная жидкость, растворяется в этиловом спирте, диэтиловом эфире, хлороформе, мало растворим в воде (0,08 г в 100 мл). Т. кип. 212,6 °С; d_4^{20} 1,0470; $n_D^{17,3}$ 1,5068.

ВНИМАНИЕ: при работе с концентрированной серной кислотой соблюдайте правила техники безопасности при работе с едкими веществами. В случае попадания кислоты на кожу или слизистую оболочку глаз промойте пораженный участок большим количеством воды, затем 1%-ным раствором двууглекислого натрия (чайной соды).

Реакция:



РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
бензойная кислота	5 г	
этиловый спирт, абсолютный		16,7 мл
серная кислота, $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$		0,5 мл

диэтиловый эфир		30 мл
карбонат натрия, 5 %-ный р-р		50 мл
сульфат натрия (безводный)	5 г	
вода дистиллированная		50 мл

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
колба круглодонная на 50 мл	1 шт
колба плоскодонная на 100 мл	3 шт
мерный цилиндр на 25 мл	1 шт
градуированная пипетка на 1 мл	1 шт
химический стакан на 150 мл	2 шт
холодильник	1 шт
делительная воронка на 100 мл	1 шт
хлоркальциевая трубка	1 шт
термометр 0-250 °С	1 шт
электроплитка	1 шт
баня водяная	1 шт
установка для простой перегонки	1 шт
баня металлическая	1 шт

Ход работы:

В круглодонную колбу помещают 5 г бензойной кислоты, 16,7 мл абсолютного этилового спирта, 0,5 мл концентрированной серной кислоты. Реакционную смесь нагревают с обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой на кипящей водяной бане в течение 4 ч. *Во избежание попадания сконденсированной на холодильнике воды в реакционную колбу на муфту колбы надевают манжет из фильтровальной бумаги.*

После окончания реакции избыток этилового спирта отгоняют, остаток переносят в делительную воронку с 35 мл воды.

Этилбензоат извлекают тремя порциями эфира по 10 мл. Эфирный экстракт промывают 5%-ным раствором карбоната натрия для удаления бензойной кислоты, затем водой и сушат безводным сульфатом натрия.

Высушенный раствор этилбензоата фильтруют в перегонную колбу и диэтиловый эфир отгоняют на водяной бане*. Остаток, представляющий собой этилбензоат, перегоняют на металлической бане, собирая фракцию, кипящую при температуре 210 – 212 °С.

Выход этилбензоата 5 г (83% от теоретического).

** Все операции с диэтиловым эфиром следует проводить только вдали от источников нагрева!*

4.4. ЭТИЛФОРМИАТ [4, с. 60]

Этилформиат (этиловый эфир муравьиной кислоты, этилметаноат) – бесцветная жидкость с т. кип. 55 °С; d_4^{20} 0,9168; n_D^{20} 1,3598; хорошо растворим в этиловом спирте, умеренно в воде.

ВНИМАНИЕ: муравьиная кислота – едкое органическое вещество, сильно раздражает кожу, слизистые оболочки глаз и органов дыхания. Вследствие этого данную работу следует проводить под тягой в перчатках и защитных очках. В случае её попадания на кожу немедленно промыть пораженный участок проточной водой, а затем спиртом.

Реакция:



РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
муравьиная кислота, 96%-ная		17 мл
этиловый спирт, абсолютный		28 мл
гидрокарбонат натрия, 10%-ный р-р		50 мл
хлорид кальция	5 г	
лёд		

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
установка для фракционной перегонки	1 шт
делительная воронка на 100 мл	1 шт
химический стакан на 100 мл	2 шт
плоскодонная колба на 100 мл	3 шт
мерный цилиндр на 100 мл	2 шт
баня водяная	2 шт
электроплитка	1 шт

Ход работы:

В круглодонной колбе емкостью 100 мл смешивают 17 мл 96%-ной муравьиной кислоты и 28 мл абсолютного этилового спирта и прибавляют 5 г безводного хлористого кальция. Смесь нагревают с дефлегматором, соединенным с нисходящим холодильником, на водяной бане; при этом этилформиат отгоняется и собирается в приемнике, охлаждаемом холодной водой.

Полученный продукт последовательно промывают водой, раствором соды и затем снова водой, после чего высушивают безводным хлористым кальцием. Высушенный этилформиат после его фильтрации отгоняют на

водяной бане из колбы с высоким дефлегматором, собирая фракцию, кипящую в интервале 53-56 °С.

Выход 26 г (84 % от теоретического).

5. НИТРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

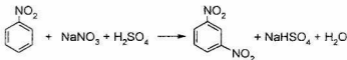
5.1. *m*-ДИНИТРОБЕНЗОЛ [10, с. 74]

m-Динитробензол представляет собой желтоватые ромбические иглы или пластины (из этанола). Т. пл. 89-90 °С; т. кип. 291 °С. Плохо растворим в воде и этаноле, хорошо в бензоле.

ВНИМАНИЕ: нитробензол и *m*-динитробензол – ядовиты (кровавые яды). Всю работу следует проводить под тягой. Остерегаться вдыхания выделяющихся паров. При попадании веществ на руки немедленно удалить их и обмыть кожу спиртом. Операции с нитросоединениями и кислотой проводить в очках и перчатках.

Первая помощь при отравлении: кислород, много молока.

Реакция:



РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
нитробензол		4,1 мл
серная кислота, $\rho=1,84 \text{ г/см}^3$		12,5 мл
нитрат натрия	6,3 г	
карбонат натрия	15 г	
хлорид кальция безводный		
универс. индикаторная бумага		
лёд		
этиловый спирт		50 мл

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
круглодонная колба на 50 мл	1 шт
мерный цилиндр	2 шт
термометр 0-150 °С	1 шт
химический стакан на 600 мл	2 шт
ступка с пестиком	1 шт
электроплитка	1 шт
эксикатор с хлоридом кальция	1 шт

фильтры	4 шт
стеклянная палочка	1 шт

Ход работы:

В круглодонной колбе на 50 мл растворяют 4,1 мл нитробензола в 12,5 мл концентрированной серной кислоты, погружают термометр в раствор и нагревают до 80-90 °С. Затем маленькими порциями прибавляют растертый в порошок 6,3 г нитрата натрия так, чтобы температура не поднималась выше 130 °С. Нитрат натрия растворяется, серная кислота мутнеет и наблюдается выделение оксидов азота; образующийся *m*-динитробензол всплывает в виде маслянистого слоя. Нагревание продолжают ещё в течение получаса, пока не образуется гомогенный раствор. После этого содержимое колбы охлаждают до 70 °С и выливают в стакан с 60-70 г толченого льда при перемешивании, причем *m*-динитробензол выпадает в виде аморфного осадка. Кислый раствор сливают с осадка декантацией, прибавляют к осадку 25 мл воды, нагревают до кипения при перемешивании (*m*-динитробензол расплавляется), охлаждают и сливают водный раствор через фильтр. Эту обработку повторяют, добавляя теперь содовый раствор до явно щелочной реакции и нагревают затем до кипения, а после этого ещё 2 раза обрабатывают только водой (по 25 мл), каждый раз сливая охлаждённый раствор через фильтр. Кристаллы на фильтре промывают несколько раз холодной водой, присоединяют к основной массе целевого соединения, отжимают между листами фильтровальной бумаги и высушивают в эксикаторе над хлоридом кальция или на воздухе (под тягой!).

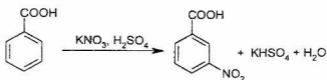
Выход сырого *m*-динитробензола 6,3 г.

После перекристаллизации из небольшого количества этилового спирта получают 5,3 г чистого продукта с т. пл. 90 °С.

5.2. *m*-НИТРОБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА [11, с. 232]

m-Нитробензойная кислота – кристаллическое вещество (моноклинные листочки из воды), с т. пл. 141 °С; плохо растворима в воде, бензоле, хлороформе, умеренно в этаноле и эфире.

ВНИМАНИЕ: ароматические нитросоединения – яды, действующие на кровь, они могут поглощаться при вдыхании паров и через кожу. Поэтому все операции, проводимые с ними, следует проводить с особой аккуратностью (в частности, в данной работе фильтрацию через воронку для горячего фильтрования и перекристаллизацию *m*-нитробензойной кислоты, равно как и сам синтез, необходимо проводить под тягой). При попадании веществ на руки немедленно удалить их и обмыть кожу спиртом. При работе с кислотами следует соблюдать правила ТБ работы с едкими веществами. Первая помощь при отравлении – кислород, много молока.

Реакция:

РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
бензойная кислота	6 г	
серная кислота, $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$		15,6 мл
нитрат калия	12 г	
гидроксид бария	10 г	
соляная кислота, 10%-ный р-р		20 мл
универс. индикаторная бумага		

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
фарфоровый стакан на 100 мл	1 шт
мерный цилиндр на 25 мл	1 шт
химическая воронка	1 шт
фильтры	5 шт
стеклянная палочка	1 шт
термометр 0-100 °С	1 шт
колба Бунзена	1 шт
воронка Бюхнера	1 шт
воронка для горячего фильтрования	1 шт
водяная баня	1 шт
электроплитка	1 шт

Ход работы:

В фарфоровый стакан на 100 мл помещают 15,6 мл серной кислоты и нагревают на водяной бане до 70 °С (термометр в стакане). Удаляют баню и при постоянном перемешивании постепенно прибавляют к раствору порошкообразную смесь 6 г бензойной кислоты и 12 г нитрата калия таким образом, чтобы температура реакционной массы не была выше 80 °С. В случае необходимости её охлаждают с помощью бани с холодной водой. Затем реакционную массу нагревают на водяной бане при 80-90 °С до тех пор, пока на поверхности не образуется маслянистый слой *m*-нитробензойной кислоты, который после охлаждения затвердевает. В полученную массу наливают воду, при этом целевое соединение всплывает в виде

взвеси, которую отфильтровывают на воронке Бюхнера и последовательно промывают холодной и дважды кипящей водой.

Очищают *m*-нитробензойную кислоту в виде бариевой соли, которая очень мало растворима в холодной воде. Сырую *m*-нитробензойную кислоту растворяют в 20-кратном (по весу) количестве воды и обрабатывают раствором гидроксида бария до слегка щелочной реакции (контроль по индикаторной бумаге). После этого добавляют 250 мл воды и кипятят смесь до полного растворения осадка. Горячий раствор фильтруют через воронку для горячего фильтрования и после охлаждения отфильтровывают бариевую соль *m*-нитробензойной кислоты.

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

Т. пл. *m*-нитробензойной кислоты 141 °С.

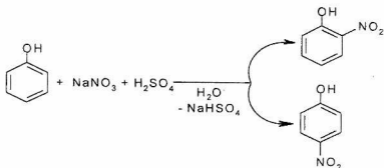
5.3. *o*- и *n*-НИТРОФЕНОЛЫ [8, с. 110]

o – Нитрофенол – желтое кристаллическое вещество со специфическим запахом, т. пл. 45 °С; легко растворится в эфире, этаноле, ацетоне, ограничено в воде (0,21 г в 100 мл при 20 °С).

n – Нитрофенол – бесцветные иглы с т. пл. 114 °С; легко растворяется в диэтиловом эфире, хлороформе, этиловом спирте, умеренно – в воде (1,6 г в 100 мл при 25 °С); d_4^{20} 1,479.

ВНИМАНИЕ: фенол поражает нервную систему, вызывает сильное раздражение и ожог слизистых оболочек и кожных покровов. Особенно опасно попадание 70-80% раствора на кожу. При смачивании одежды фенолом – немедленно сменить одежду. Протереть пораженные места этиловым спиртом, а затем теплой водой с мылом. При отравлении через рот – выпить 5-7 стаканов теплой воды, взвеси жженой магнезии или активированного угля и вызвать рвоту. При ожоге кожи – обильное промывание 40% раствором этанола. При работе с концентрированными серной и азотной кислотами соблюдайте правила ТБ работы с едкими и агрессивными химическими веществами (перчатки, защитные очки, тяга). Следует избегать вдыхания паров и пыли, а также попадания на кожу *o*- и *n*-нитрофенолов, являющихся кровяными ядами. При попадании их на кожу пораженные участки промыть спиртом, а затем теплой мыльной водой.

Реакция:



РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
фенол	5 г	
нитрат натрия	8 г	
серная кислота, $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$		5,5 мл
гидроксид натрия, 10%-ный р-р		40 мл
соляная кислота, 10%-ный р-р		40 мл
соляная кислота, 2%-ный р-р		30 мл
уголь активированный		
универс. индикаторная бумага		
лед		

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
широкогорлая круглодонная колба на 100 мл	1 шт
термометр 0-200 °С	1 шт
стеклянная палочка	1 шт
мерный цилиндр на 25 мл	2 шт
мерная пробирка на 10 мл	1 шт
электроплитка	1 шт
кристаллизатор	1 шт
химический стакан на 50 мл	1 шт
асбестовая сетка	1 шт
химическая воронка	1 шт
фильтры	7 шт
колба Бунзена	1 шт
воронка Бюхнера	1 шт
фарфоровая чашка	1 шт
предметное стекло	1 шт

Ход работы:

В круглодонной колбе растворяют при нагревании 8 г нитрата натрия в 20 мл воды. К этому раствору постепенно, при перемешивании добавляют 5,5 мл концентрированной серной кислоты. Смесь охлаждают до 20 °С.

В химический стакан помещают 5 г фенола, приливают 2 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 °С (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 маслянистый 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 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 3 г (40 % от теоретического).

Для выделения *n*-нитрофенола оставшуюся в перегонной колбе смолистую массу после охлаждения отделяют от воды декантацией. К содержимому колбы приливают 20 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия, вносят 0,2 г активированного угля, смесь кипятят 5-10 мин и фильтруют через складчатый фильтр. Горячий фильтрат упаривают в фарфоровой чашке 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 её 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 2%-ной соляной кислоты. При охлаждении раствора он выделяется в виде длинных бесцветных игл.

Выход 0,8 г (11% от теоретического).

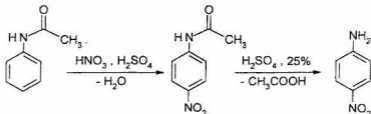
5.4. *n*-НИТРОАНИЛИН [8, с. 113]

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

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

ВНИМАНИЕ: *n*-нитроанилин — яд, действующий на кровь, легко проникает через кожный покров. Поэтому все операции с ним следует проводить с особой аккуратностью в перчатках под тягой. При попадании на руки немедленно удалить его и обмыть кожу спиртом.

Реакция:



РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
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%-ный р-р		26 мл
гидроксид натрия, 10%-ный р-р		50 мл
вода дистиллированная		200 мл
универс. индикаторная бумага		
лед		

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
колба двугорлая вместимостью 100 мл	1 шт
химический стакан вместимостью 500 мл	1 шт
мерный цилиндр на 10 мл	1 шт
пипетка градуированная на 5 мл	1 шт
колба Бунзена	1 шт
воронка Бюхнера	1 шт
фильтры	7 шт
колба круглодонная на 100 мл	1 шт
холодильник	1 шт

стеклянная палочка	1 шт
химический стакан на 50 мл	1 шт
мерный цилиндр на 100 мл	1 шт
плоскодонная колба на 100 мл	1 шт
химическая воронка	1 шт
термометр 0-150 °С	1 шт
электроплитка	1 шт
кристаллизатор	1 шт
химический стакан вместимостью 200 мл	1 шт

Ход работы:

В двугорлой колбе с термометром при перемешивании растворяют 5 г ацетанилида в 10 мл концентрированной серной кислоты при температуре не выше 40 °С. Затем в охлажденный до 5 °С 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 °С. Реакционную смесь выдерживают при этой температуре 45 мин и выливают в 250–300 мл охлажденной льдом воды. Выпавший в осадок *n*-нитроацетанилид отфильтровывают и промывают водой.

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

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

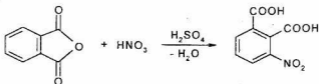
5.5. 3-НИТРОФТАЛЕВАЯ КИСЛОТА [4, с. 134]

3-Нитрофталеваая кислота – кристаллическое вещество, кристаллизующееся из воды в виде желтых призм кристаллогидрата с т. пл. 219,5 °С; мало растворима в эфире, нерастворима в бензоле и хлороформе.

ВНИМАНИЕ: при работе с концентрированными серной и азотной кислотами соблюдайте правила техники безопасности при работе с едкими веществами. В случае попадания кислоты на кожу или слизистую оболочку глаз промойте пораженный участок большим количеством воды, затем 1%-ным раствором чайной соды. Нагревание реакционной смеси сопровождается выделением оксидов азота, поэтому синтез следует проводить только в вытяжном шкафу.

Ароматические нитросоединения являются кровяными ядами, вследствие чего следует избегать их контакта с кожей. При попадании 3-нитрофталевой кислоты на кожу пораженный участок необходимо промыть сначала спиртом, а затем водой.

Реакция:



РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
фталевый ангидрид	9 г	
серная кислота, $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$		8,1 мл
азотная кислота, $\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$		10,1 мл
дистиллированная вода		50 мл
лёд		

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
круглодонная колба на 100 мл	1 шт
мерный цилиндр на 10 мл	2 шт
мерный цилиндр на 100 мл	1 шт
химический стакан на 50 мл	2 шт
стеклянная палочка	1 шт
водяная баня	1 шт
электроплитка	1 шт
колба Бунзена	1 шт
воронка Бюхнера	1 шт
фильтры	5 шт
кристаллизатор	1 шт

Ход работы:

В круглодонную колбу емкостью 100 мл вносят 9 г фталевого ангидрида (или 10 г фталевой кислоты), 8,1 мл концентрированной серной кислоты и 10,1 мл дымящей азотной кислоты. Реакционную смесь нагревают 2 ч на кипящей водяной бане; при этом наблюдается энергичное выделение оксидов азота. К концу реакции 3-нитрофталева кислота начинает выпадать в виде блестящих призм. После охлаждения к реакционной смеси добавляют 50 мл воды. Раствор охлаждают в бане со льдом и выпавшую приблизительно через час 3-нитрофталевою кислоту трижды пе-

рекристаллизуют из минимального количества воды, каждый раз охлаждая раствор в бане со льдом. Такой прием позволяет полностью избавиться от примеси 4-нитрофталево́й кислоты.

Выход около 5 г (40 % от теоретического).

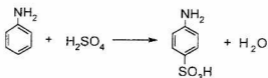
6. СУЛЬФИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

6.1. СУЛЬФАНИЛОВАЯ КИСЛОТА (метод запекания) [10, с. 139]

Сульфаниловая кислота (*n*-аминобензолсульфо́кислота; *n*-анилинсульфо́кислота) – кристаллизуется, как правило, в виде кристаллогидрата с двумя молекулами воды, представляющего собой бесцветные ромбические пластинки. При 100 °С происходит отщепление воды; т. пл. безводной кислоты – 280 °С (разл.). Плохо растворима в воде, этаноле и эфире.

ВНИМАНИЕ: отравление анилином может произойти при вдыхании паров или попадании на кожу. Первая помощь – свежий воздух, обмыть пораженные участки теплой мыльной водой. В случае отравления через рот – выпить много воды с добавкой активированного угля. Меры предосторожности: работать в перчатках с эффективной вытяжкой. При работе с концентрированными кислотами и щелочами соблюдать правила ТБ работы с едкими и агрессивными химическими веществами (перчатки, очки).

Реакция:



РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
анилин (свежеперегнанный)		9 мл
серная кислота, $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$		5,5 мл
гидроксид натрия	4 г	
соляная кислота, 2 н. раствор		60 мл
активированный уголь		
универс. индикаторная бумага		

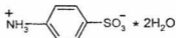
ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
ступка с пестиком	1 шт
фарфоровая чашка	1 шт
термометр 0-250 °С	1 шт

мерный цилиндр на 25 мл	2 шт
химический стакан на 100 мл	1 шт
воронка Бюхнера	1 шт
колба Бунзена	1 шт
пробирка	1 шт
электроплитка	1 шт
асбестовый картон с отверстием для термометра	1 шт
химическая воронка	1 шт
плоскодонная колба на 50 мл	2 шт
химический стакан на 50 мл	1 шт
фильтры	3 шт

Ход работы:

В фарфоровую ступку помещают 5,5 мл концентрированной серной кислоты и осторожно, мелкими порциями, прибавляют 9 мл свежеперегнанного анилина, тщательно растирая пестиком образующуюся кислую сернокислую соль анилина. Затем переносят соль в фарфоровую чашку, накрывают её куском асбестового картона с отверстием для термометра, помещают в соль термометр и нагревают на плитке под тягой в течение 3-4 ч при 170 -180 °С, пока масса не сделается сухой и твердой, а взятая проба сульфомассы, разбавленная в пробирке с водой, не перестанет выделять капелек анилина при прибавлении едкого натра.

Полученную таким путем сульфаниловую кислоту ещё горячей измельчают в ступке, растворяют в 40 мл раствора, содержащем 4 г едкого натра, кипятят 5 мин с активированным углем, фильтруют и выделяют сульфаниловую кислоту, прибавляя 2 н. раствор соляной кислоты до явно кислой реакции (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Раствор охлаждают холодной водой и через 20 мин отсасывают на воронке Бюхнера кристаллы сульфаниловой кислоты состава:



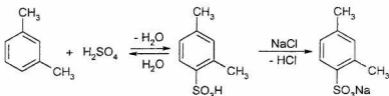
Сульфаниловую кислоту перекристаллизовывают из воды. Выход 11 - 12 г.

6.2. 2,4-КСИЛОЛСУЛЬФОКИСЛОТА (НАТРИЕВАЯ СОЛЬ) [12, с. 128]

ВНИМАНИЕ: ксилол, равно как и другие ароматические углеводороды, является кровавым ядом. Вдыхание его паров вызывает тошноту, головную боль, учащенное сердцебиение. В связи с этим работу с ним сле-

дует проводить в вытяжном шкафу, избегая его попадания на кожу. При работе с концентрированной серной кислотой следует соблюдать правила ТБ работы с едкими веществами (перчатки, очки).

Реакция:



РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
<i>m</i> -ксилол, абсолютный		9 мл
серная кислота, $\rho=1,84 \text{ г/см}^3$		8,1 мл
хлорид натрия	37 г	

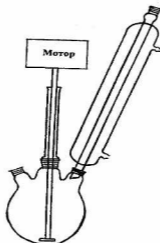
ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
трехгорлая колба на 50 мл	1 шт
холодильник	1 шт
мешалка	1 шт
глицериновый затвор	1 шт
электроплитка	1 шт
ЛАТР	1 шт
мерный цилиндр на 25 мл	2 шт
водяная баня	1 шт
химический стакан на 100 мл	2 шт
мерный цилиндр на 100 мл	1 шт
колба Бунзена	1 шт
воронка Бюхнера	1 шт
фильтры	5 шт
мерная пробирка на 10 мл	2 шт
химическая воронка	1 шт
плоскодонная колба на 100 мл	1 шт

Ход работы:

Прибор для сульфирования состоит из реакционной колбы, снабженной обратным холодильником и мешалкой (см. рисунок). В реакционную колбу помещают *m*-ксилол, а затем серную кислоту. Смесь *m*-ксилола и серной кислоты при энергичном перемешивании нагревают на кипящей водяной бане до исчезновения двух слоев и образования однородной массы (около 2 ч).

Охлажденную до комнатной температуры реакционную смесь выливают в стакан, содержащий 45 мл насыщенного раствора хлористого натрия ($P_{\text{NaCl}}^{25^{\circ}\text{C}} = 37 \text{ г} / 100 \text{ мл H}_2\text{O}$). Выпавшие кристаллы натриевой соли сульфокислоты отфильтровывают, тщательно отжимают на фильтре и промывают 5 мл насыщенного раствора хлористого натрия. Полученный продукт растворяют в 30 мл кипящей воды и горячий раствор фильтруют. Фильтрат постепенно охлаждают до 0°C и выпавшие кристаллы натриевой соли сульфокислоты отфильтровывают, тщательно отжимают на фильтре и промывают двумя порциями холодной воды (по 5 мл каждая).

Выход порядка 9 г.



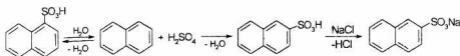
Установка для синтеза натриевой соли 2,4-ксилолсульфокислоты

6.3. β -НАФТАЛИНСУЛЬФОКИСЛОТА (НАТРИЕВАЯ СОЛЬ) [1, с. 116]

ВНИМАНИЕ: при работе с концентрированной серной кислотой соблюдайте правила техники безопасности работы с едкими веществами. В случае попадания кислоты на кожу или слизистую оболочку глаз промойте пораженный участок большим количеством воды, затем 1%-ным раствором двууглекислого натрия (чайной соды).

Нафталин – токсичное канцерогенное вещество. ПДК 20 мг/м^3 . Работу с ним проводите только в вытяжном шкафу.

Реакция:



РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
нафталин	2,5 г	
серная кислота, $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$		1,65 мл
хлорид натрия	4,5 г	
вода дистиллированная		50 мл

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
колба круглодонная на 50 мл	1 шт
термометр 0-200 °С	1 шт
химический стакан на 100 мл	2 шт
баня песчаная	1 шт
электроплитка	1 шт
пробка с боковой прорезью	1 шт
ступка с пестиком	1 шт
стеклянная палочка	1 шт
пипетка градуированная на 2 мл	1 шт
воронка химическая	1 шт
фильтры	4 шт

Ход работы:

В круглодонную колбу помещают 1,65 мл концентрированной серной кислоты и постепенно при встряхивании вносят 2,5 г измельченного нафталина. Колбу закрывают пробкой с боковой прорезью и термометром, опущенным в реакционную смесь, которую нагревают на песчаной бане при 160° – 170 °С в течение 4 ч.

После окончания реакции смесь немного охлаждают и выливают в стакан с 40 мл холодной воды. Раствор отделяют фильтрованием от непрореагировавшего нафталина и высаливают из него β -нафталинсульфокислоту в виде ее труднорастворимой натриевой соли, добавляя к раствору 4,25 г хлорида натрия.

Через 2 ч осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды и высушивают в сушильном шкафу при 100 °С.

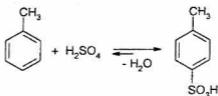
Выход натриевой соли β -нафталинсульфокислоты 4 г (90% от теоретического).

6.4. *n*-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТА [8, с. 128]

n-Толуолсульфокислота образует бесцветные гигроскопические кристаллы моногидрата. Безводная кислота кипит при 140 °С (2,66 кПа или 20 мм рт. ст.), т. пл. 104–105 °С. Хорошо растворяется в воде, спирте, эфире.

ВНИМАНИЕ: толуол является кровяным ядом. Избегайте вдыхания его паров и попадания на кожу. При работе с концентрированной серной кислотой и едким натром соблюдайте правила техники безопасности при работе с едкими веществами (перчатки, защитные очки). В случае попадания щелочи на кожу или слизистую оболочку глаз промойте пораженный участок большим количеством воды, затем 1%-ным раствором борной или лимонной кислоты. При попадании концентрированной серной кислоты пораженный участок промойте большим количеством воды, а затем 2%-ным раствором питьевой соды.

Реакция:



РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
толуол абсолютный		32 мл
серная кислота, $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$		200 мл
активированный уголь	1 г	
вода дистиллированная		100 мл
хлорид натрия		50 г
соляная кислота, $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$		50 мл
лед		
гидроксид натрия или калия гранулированный	10 г	

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
колба круглодонная вместимостью 200 мл	1 шт
холодильник	1 шт
хлоркальциевая трубка	1 шт
химический стакан вместимостью 500 мл	2 шт
мерный цилиндр на 100 мл	3 шт
воронка химическая	1 шт
электроплитка	1 шт
баня песчаная	1 шт
кристаллизатор	1 шт
установка для получения хлороводорода	1 шт
фильтр Шотта	1 шт
насадка Вюрца для вакуум-фильтрования на 29 шлифе	1 шт

круглодонная колба на 100 мл на 29 шлифе	1 шт
фарфоровая чашка (маленькая)	1 шт
эксикатор с серной кислотой	1 шт
химический стакан на 50 мл	1 шт
стеклянная палочка	1 шт
фильтры	4 шт

Ход работы:

В круглодонную колбу вместимостью 200 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 32 мл абсолютного толуола и 19 мл серной кислоты. Смесь нагревают на песчаной бане до кипения. Слабое кипение толуола поддерживают в течение 2-3 ч, хорошо перемешивая смесь, для чего колбу встряхивают каждые 2-3 минуты. Приблизительно через 3 ч слой толуола почти исчезает, что служит признаком конца реакции.

Теплую реакцию 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 до обесцвечивания. Затем уголь отфильтровывают, а раствор упаривают до 50 мл. После этого его охлаждают льдом до 5-7 °С и насыщают газообразным хлороводородом* для осаждения *n*-толуолсульфокислоты. *При осаждении соляной кислотой выход резко понижается.*

Выпавшие кристаллы отфильтровывают на фильтре 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.

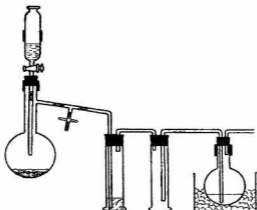
Выход 35-40 г (67-77% от теоретического).

* Получение хлористого водорода [13, с. 187]

Газообразный хлороводород можно получить, действуя серной кислотой на хлорид натрия:



В круглодонную колбу на 250 мл, заполненную на 1/3 хлоридом натрия, заливают концентрированную соляную кислоту так, чтобы уровень её был на 1 см выше уровня соли, и в полученную смесь приливают по каплям из капельной воронки при нагревании концентрированную серную кислоту. Выделяющийся хлороводород для осушения пропускают через концентрированную серную кислоту.



Установка для получения хлороводорода

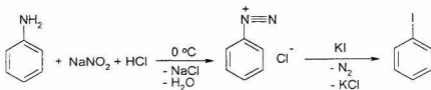
7. ДИАЗОТИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

7.1. ИОДБЕНЗОЛ [4, с. 168]

Иодбензол – бесцветная жидкость с т. кип. 188°C ($79,7^{\circ}\text{C}$ (20 мм рт. ст.)); d_4^{20} 1,8155; n_D^{20} 1,6204. Иодбензол нерастворим в воде, но хорошо растворяется в спирте, эфире, хлороформе.

ВНИМАНИЕ: анилин и иодбензол являются весьма токсичными веществами. Избегайте вдыхания их паров и попадания на кожу (перчатки, тяга). При работе с концентрированной соляной кислотой и щелочью соблюдайте правила ТБ работы с едкими и агрессивными химическими веществами (защитные очки, перчатки). Все операции с диэтиловым эфиром проводите только вдали от нагревательных приборов.

Реакция:



РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
анилин свежеперегнанный		9,1 мл
нитрит натрия	8 г	
соляная кислота, $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$		25 мл

иодид калия	20 г	
мочевина		
гидроксид калия, конц. раствор		30 мл
диэтиловый эфир		50 мл
дистиллированная вода		
иодкрахмальная бумага		
универс. индикаторная бумага		
лёд		
хлорид кальция безводный		
цинк (порошок)	1 г	

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
химический стакан на 250 мл	1 шт
стеклянная палочка	2 шт
термометр 0-150 °С	1 шт
кристаллизатор	1 шт
делительная воронка на 100 мл	1 шт
химический стаан на 100 мл	1 шт
химический стакан на 500 мл	1 шт
мерный цилиндр на 100 мл	3 шт
установка для перегонки с водяным паром	1 шт
делительная воронка на 500 мл	1 шт
плоскодонная колба на 250 мл	2 шт
химическая воронка	1 шт
фильтры	5 шт
установка для простой перегонки	1 шт
водяная баня	1 шт
электроплитка	1 шт
металлическая баня	1 шт

Ход работы:

В стакан, охлажденный льдом, помещают 25 мл концентрированной соляной кислоты, 50 мл воды и 9,1 мл *свежеперегнанного* анилина; охлаждают до 5 °С и по каплям при перемешивании приливают раствор 8 г нитрита натрия в 40 мл воды, следя за тем, чтобы не было интенсивного выделения окислов азота. По окончании введения нитрита натрия смесь перемешивают 1 ч при 5 °С, реакция на нитрит-ион по иодкрахмальной бумаге должна оставаться положительной.

Далее для удаления избытка азотистой кислоты в раствор добавляют сухой мочевины до прекращения выделения газов и постепенно выливают его в раствор 20 г иодистого калия в 25 мл воды и оставляют стоять 1 ч.

После чего к реакционной смеси добавляют концентрированный раствор щелочи до явно щелочной реакции, помещают в круглодонную колбу и отгоняют иодбензол с водяным паром. Во избежание бурного вспенивания первые порции водяного пара следует пропускать в реакционную смесь осторожно. Иодбензол (нижний слой) отделяют от воды в делительной воронке, разбавляя вдвое эфиром, сушат хлористым кальцием и, предварительно отогнав эфир на водяной бане, перегоняют при помощи простой перегонки, добавив около 1 г порошкообразного цинка, или в вакууме водоструйного насоса.

Выход около 18 г (90 % от теоретического).

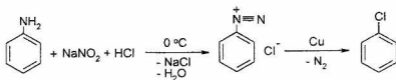
7.2. ХЛОРБЕНЗОЛ [8, с. 182]

Хлорбензол – бесцветная жидкость, хорошо растворяется в спирте, эфире, хлороформе, бензоле, ограниченно – в воде. Т. кип. 132 °С; d_4^{20} 1,1066; n_D^{20} 1,5248.

ВНИМАНИЕ: анилин и хлорбензол являются кровяными ядами. Избегайте вдыхания их паров и прямого контакта с кожей. Работу следует проводить в вытяжном шкафу в перчатках. В случае попадания хлорбензола на кожу немедленно промыть пораженные участки проточной водой с мылом.

При работе с концентрированной соляной кислотой соблюдайте правила ТБ с едкими веществами. Все операции с диэтиловым эфиром следует проводить вдали от электронагревательных приборов.

Реакция:



РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
анилин свежеперегнанный		14,7 мл
соляная кислота, $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$		52,5 мл
нитрит натрия	11,2 г	
медь (порошок)	10 г	
диэтиловый эфир		60 мл
хлорид кальция (безводный)		
иодкрахмальная бумага		
лед		

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
химический стакан на 400 мл	1 шт
химический стакан на 50 мл	1 шт
мерный цилиндр на 50 мл	2 шт
мерный цилиндр на 100 мл	1 шт
стеклянная палочка	1 шт
капельная воронка на 100 мл	1 шт
делительная воронка на 250 мл	1 шт
кристаллизатор	1 шт
установка для перегонки с водяным паром	1 шт
колба плоскодонная на 100 мл на 29 шлифе	3 шт
установка для простой перегонки	1 шт
водяная баня	1 шт
электроплитка	1 шт

Ход работы:

В химический стакан на 400 мл помещают 14,7 мл *свежеперегнанного* анилина, прибавляют 25 мл воды и при перемешивании 52,5 мл концентрированной соляной кислоты. Образовавшуюся соль анилина охлаждают до 5 °С и прибавляют к ней при перемешивании по каплям раствор 11,2 г нитрита натрия в 25 мл воды. Конец диазотирования определяют по иодкрахмальной бумаге (синее окрашивание иодкрахмальной бумаги). 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 8 г меди. После этого содержимое стакана переносят в круглодонную литровую колбу и из нее с водяным паром отгоняют хлорбензол. Затем дистилят охлаждают и полученный хлорбензол извлекают трижды диэтиловым эфиром (по 20 мл). Эфирные вытяжки объединяют и сушат хлоридом кальция в течение суток. Раствор отфильтровывают от осушителя, эфир отгоняют на водяной бане, а хлорбензол перегоняют методом простой перегонки на воздушной бане, собирая фракцию с т. кип. 127–132 °С.

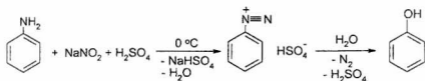
Выход 11 г (60,7% от теоретического).

7.3. ФЕНОЛ ИЗ АНИЛИНА [8, с. 180]

Фенол – бесцветное кристаллическое вещество, розовеющее на воздухе. Легко растворим в спирте, эфире, хлороформе. Т. пл. 40,9 °С; т. кип. 181,2 °С; d_4^{20} 1,0710; n_D^{20} 1,5403.

ВНИМАНИЕ: анилин и фенол являются кровяными ядами; легко проникают через кожный покров. Кроме того фенол обладает сильным разъедающим действием на кожу. По этой причине работу с этими веществами проводите только в вытяжном шкафу в перчатках. При работе с концентрированной серной кислотой соблюдайте правила ТБ работы с едкими веществами. Во избежание возгорания все операции с диэтиловым эфиром проводите только вдали от нагревательных приборов.

Реакция :



РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
анилин свежеперегнанный		14,2 мл
нитрит натрия	10,5 г	
серная кислота, $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$		15 мл
диэтиловый эфир		100 мл
хлорид кальция (безводный)		
хлорид натрия	10 г	
лед	100 г	
иодкрахмальная бумага		
бромная вода		10 мл

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
химический стакан на 500 мл	1 шт
капельная воронка на 100 мл	1 шт
мешалка магнитная	1 шт
делительная воронка на 500 мл	1 шт
круглодонная колба на 500 мл	1 шт
установка для перегонки с водяным паром	1 шт
кристаллизатор	1 шт
баня водяная	1 шт
электроплитка	1 шт
термометр 0-150 °С	1 шт
химический стакан на 100 мл	1 шт
мерный цилиндр на 100 мл	3 шт
плоскодонная колба на 250 мл	2 шт
установка для простой перегонки	1 шт

Ход работы:

В стакан, снабженный магнитной 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 – 5 °С. 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 минут после прибавления нитрита натрия в реакционной смеси обнаруживается свободная азотистая кислота (синее 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 слабокипящей водяной бане до прекращения выделения азота. Фенол отгоняют с водяным паром из этой же колбы. Отгонку ведут до тех пор, пока проба дистиллята 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 в течение суток, затем отфильтровывают от осушителя и эфир отгоняют на водяной бане. Остаток, представляющий собой преимущественно фенол, при необходимости перегоняют в вакууме, заполняя холодильник теплой водой во избежание кристаллизации в нём фенола.

Выход фенола 9 г (65% от теоретического).

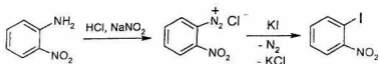
7.4. *o* – НИТРОИОДБЕНЗОЛ [4, с. 169]

o-Нитроидбензол представляет собой желтые ромбические кристаллы (из этанола) с т. пл. 54 °С. Растворим в этаноле и диэтиловом эфире.

ВНИМАНИЕ: ароматические нитросоединения и амины являются кровяными ядами, в связи с чем работу с ними следует проводить в перчатках в вытяжном шкафу. Соляная кислота – едкое вещество,

обладающее сильным раздражающим действием на кожный покров и органы дыхания. При работе с ней следует соблюдать правила ТБ работы с едкими веществами (перчатки, очки, эффективная вытяжка).

Реакция:



РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
соляная кислота, $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$		5 мл
нитрит натрия	2 г	
иодид калия	4,9 г	
иодид калия, насыщенный р-р		10 мл
о-нитроанилин	3,3 г	
мочевина		
хлорид натрия		
лед		

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
химический стакан на 50 мл	3 шт
мерная пробирка на 10 мл	2 шт
стеклянная палочка	1 шт
капельная воронка на 50 мл	1 шт
термометр 0-150 °С	1 шт
электроплитка	1 шт
кристаллизатор	1 шт
колба Бунзена	1 шт
воронка Бюхнера	1 шт
фильтры	3 шт

Ход работы:

В стакане емкостью 50 мл нагревают при перемешивании стеклянной палочкой смесь 5 мл воды, 5 мл концентрированной соляной кислоты и 3,3 г о-нитроанилина. Последний при этом почти полностью растворяется. Затем, продолжая перемешивание, охлаждают раствор до комнатной температуры (охлаждение сопровождается выпадением мелкокристаллического оранжевого осадка), прибавляют 8 г толченого льда, охлаждают до 0 °С в бане со смесью льда и соли и постепенно при перемешивании по каплям из капельной воронки добавляют раствор 2 г нитрита натрия в 5 мл воды, следя за тем, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 5 °С.

Через 20 – 30 мин к полученному раствору соли диазония прибавляют мочевины до прекращения выделения газа и постепенно при помешивании приливают раствор 4,9 г иодида калия в 7 мл воды. При этом происходит бурная реакция, сопровождающаяся выделением азота и выпадением темно-бурого осадка. По окончании реакции осадок отфильтровывают, промывают на фильтре насыщенным раствором иодида калия (при этом он становится желтым), водой и высушивают на воздухе.

Выход 5 г.

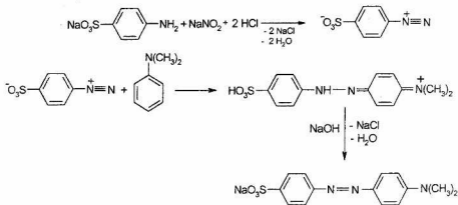
8. РЕАКЦИЯ АЗОСОЧЕТАНИЯ

8.1. ГЕЛИАНТИН (МЕТИЛОВЫЙ ОРАНЖЕВЫЙ) [8, с. 192]

Гелиантин (метиловый оранжевый, 1-(*n*-диметиламинофенилазо)-4-бензолсульфонат натрия) – кристаллическое вещество оранжевого цвета. Хорошо растворим в воде, в спирте нерастворим. Является кислотно-основным индикатором: в щелочной среде имеет желтую окраску, в нейтральной – оранжевую, а в кислой – красную.

ВНИМАНИЕ: *N,N*-диметиланилин обладает раздражающим действием на кожу. Поэтому при работе с ним избегайте непосредственного контакта (перчатки, тяга).

Реакция:



РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
<i>N,N</i> -диметиланилин свежеперегнанный	4 г	
сульфаниловая кислота	4 г	
нитрит натрия	1,6 г	
гидроксид натрия, 2 н. раствор		40 мл

соляная кислота, 1 н. раствор	40 мл
соляная кислота, 2 н. раствор	10 мл
лед	

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
химический стакан на 50 мл	4 шт
химический стакан на 300 мл	1 шт
мерный цилиндр на 25 мл	3 шт
мерный цилиндр на 100 мл	1 шт
стеклянная палочка	3 шт
кристаллизатор	2 шт
термометр 0-100 °С	1 шт
воронка Бюхнера	1 шт
колба Бунзена	1 шт
фильтры	4 шт

Ход работы:

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА № 1.

В маленьком стаканчике растворяют 4 г свежеперегнанного N,N-диметиланилина в 10 мл 1 н. соляной кислоты.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА № 2.

В другом стаканчике растворяют 4 г сульфаниловой кислоты в 2,5 мл 2 н. раствора гидроксида натрия. К этому раствору прибавляют 0,4 г нитрита натрия, растворенного в 5 мл воды. Полученный раствор охлаждают льдом до 0 °С и приливают его при помешивании к 2,5 мл охлажденной до 5 °С 2 н. соляной кислоты.

К раствору № 1 медленно при интенсивном перемешивании прибавляют раствор №2, затем добавляют 2 н. раствор гидроксида натрия до явно щелочной реакции. Краситель выделяется в виде оранжево-желтых листочков. После 3–4 часового стояния краситель отфильтровывают и перекристаллизовывают из небольшого количества воды.

Выход 4 г (95 % от теоретического).

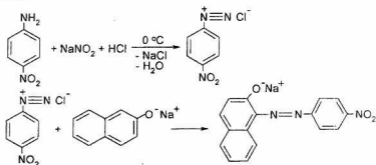
8.2. *n*-НИТРОАНИЛИНОВЫЙ КРАСНЫЙ [8, с. 193]

n-Нитроанилиновый красный [1-(*n*-нитрофенилазо)-2-нафтолят натрия] — красное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде.

ВНИМАНИЕ: при выполнении данной работы следует помнить, что ароматические нитросоединения, амины, а также нафтолы являются канцерогенными веществами. В связи с чем следует избегать их попадания на

кожу. В случае контакта с ними следует немедленно промыть кожу спиртом, а затем водой с мылом.

Реакция:



РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
<i>n</i> -нитроанилин	1 г	
нитрит натрия	0,6 г	
β -нафтол	1 г	
ацетат натрия	2 г	
соляная кислота, 6 н. раствор		10 мл
гидроксид натрия, 8 н. раствор		4 мл
хлорид натрия, 20%-ный р-р		50 мл
дистиллированная вода		200 мл
иодкрахмальная бумага		
лед		

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
химический стакан на 100 мл	3 шт
мерный цилиндр на 25 мл	1 шт
пипетка градуированная на 10 мл	2 шт
химический стакан на 50 мл	1 шт
термометр 0-100 °С	1 шт
капельная воронка на 50 мл	1 шт
кристаллизатор	1 шт
электроплитка	1 шт
колба Бунзена	1 шт
воронка Бюхнера	1 шт
фильтры	5 шт
стеклянная палочка	2 шт

Ход работы:

В стакане растворяют 1 г *n*-нитроанилина в 9 мл горячей воды, содержащей 1,5 мл 6 н. раствора соляной кислоты. Смесь охлаждают и добавляют еще 1,5 мл соляной кислоты и 5 мл воды. К полученному раствору соли (гидрохлорида *n*-нитроанилина) при 0 °С 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. Реакционную смесь выдерживают при 0 °С в течение 30 минут и добавляют раствор 2 г ацетата натрия в 7 мл воды.

В другом стакане растворяют 1 г β-нафтола в 4 мл 8 н. раствора гидроксида натрия. Затем добавляют 50 мл горячей воды, полученную смесь охлаждают до 5 °С 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.

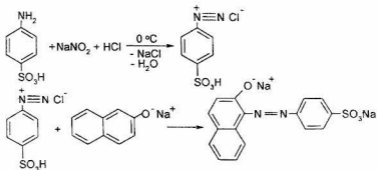
Выход 2 г (98% от теоретического).

8.3. β-НАФТОЛОВЫЙ ОРАНЖЕВЫЙ [8, с. 190]

β-Нафтоловый оранжевый (кислотный оранжевый, *m*-(2-гидрокси-1-нафтилазо)бензолсульфонат натрия) — кристаллическое вещество ярко-оранжевого цвета. Хорошо растворяется в воде.

ВНИМАНИЕ: β-нафтол является токсичным веществом, в связи с чем избегайте вдыхания его паров и попадания на кожу (перчатки, тяга).

Реакция:



РЕАКТИВЫ	МАССА	ОБЪЕМ
сульфаниловая кислота	1,3 г	
нитрит натрия	0,5 г	
β-нафтол	1 г	

гидроксид натрия, 2 н. раствор		50 мл
соляная кислота, 4 н. раствор		50 мл
хлорид натрия	6 г	
лед		

ПОСУДА И ОБОРУДОВАНИЕ	КОЛ.
химический стакан на 100 мл	4 шт
термометр 0-100 °С	2 шт
палочка стеклянная	3 шт
мерный цилиндр на 25 мл	3 шт
кристаллизатор	2 шт
колба Бунзена	1 шт
воронка Бюхнера	1 шт
фильтры	4 шт
электроплитка	1 шт

Ход работы:

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА № 1.

1 г β -нафтола растворяют в стаканчике в 14 мл 2 н. раствора гидроксида натрия при нагревании.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА № 2.

В стаканчике растворяют 1,3 г сульфаниловой кислоты в 33 мл 2 н. раствора гидроксида натрия и к полученному раствору соли прибавляют раствор 0,5 г нитрита натрия в 6 мл воды. Затем реакционную смесь охлаждают до 5 °С и при перемешивании постепенно в неё вносят 4 н. раствор соляной кислоты до прекращения образования осадка.

Полученную взвесь *n*-диазобензолсульфокислоты (раствор № 2) быстро при перемешивании приливают к охлажденному до 10 °С щелочному раствору β -нафтола (раствор № 1). Перемешивание продолжают 30 мин, после чего начинается кристаллизация оранжево-желтых листочков красителя (натриевой соли). Для уменьшения растворимости красителя прибавляют 6 г хлорида натрия. Смесь охлаждают и фильтруют. Продукт реакции на фильтре промывают холодной водой и сушат между листами фильтровальной бумаги.

Выход β -нафтолоранжа 2 г (79% от теоретического).

ЛИТЕРАТУРА

1. Лабораторные работы по органической химии: Учебное пособие / Под ред. О.Ф. Гинзбурга и А.А. Петрова. – М.: Высшая школа, 1974. 286 с.
2. Ю.К. Юрьев, Р.Я. Левина, Ю.С. Шабаров. Практические работы по органической химии: Учебное пособие. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 1969. Вып. IV. 255 с.
3. М.Н. Храмкина. Практикум по органическому синтезу: Учебное пособие. – Л.: Химия, 1969. 382 с.
4. А.Е. Агрономов, Ю.С. Шабаров. Лабораторные работы в органическом практикуме: Учебное пособие. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 1971. 230 с.
5. Прибор для получения галоидалканов, ППГД. Паспорт ГФ 2.907.003 ПС. ПО «Химлаборприбор». НИИ школьного оборудования и технических средств обучения АПН СССР.
6. З. Гауптман, Ю. Грефе, Х. Ремане. Органическая химия. / Под ред. проф. В.М. Потапова. – М.: Химия, 1979. С. 32.
7. Н.Д. Прянишников. Практикум по органической химии: Учебное пособие. – М.: Госхимиздат, 1952. 309 с.
8. С.С. Гитис, А.И. Глаз, А.В. Иванов. Практикум по органической химии: Учебное пособие. – М.: Высшая школа, 1991. 303 с.
9. М.М. Кашнельсон. Приготовление синтетических химико-фармацевтических препаратов. – Л.: Госхимтехиздат, 1933. 297 с.
10. Ю.К. Юрьев. Практические работы по органической химии: Учебное пособие. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 1961. Вып. III. 252 с.
11. Препаративная органическая химия / Под ред. Н.С. Вульфсона. – М.-Л.: Химия, 1964. 908 с.
12. Лабораторные работы по органической химии: Учебное пособие / Под ред. О.Ф. Гинзбурга и А.А. Петрова. – М.: Высшая школа, 1982. 269 с.
13. Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов. Чистые химические вещества.: – М.: Химия, 1974. 408 с.