

Федеральное агентство по образованию Российской Федерации
Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева
Новомосковский институт

Учебное издание

**Методические указания к выполнению лабораторного
практикума по органической химии**

**Методические указания к выполнению лабораторного прак-
тикума по органической химии**

Часть II

Часть II

Составители: Лебедева Галина Федоровна
Петрова Галина Николаевна
Маклаков Сергей Анатольевич
Горохова Марина Николаевна
Чернышева Наталья Ивановна
Голубев Виктор Емельянович
Яркова Татьяна Александровна
Соломатина Юлия Александровна

Редактор Асташова Е.М.

Новомосковск 2006

УДК 547
ББК 24.2
М-545

Рецензент:
Кандидат химических наук, доцент
Г.Г. Машутина
(НИ РХТУ им. Д.И. Менделеева)

Составители: Лебедева Г.Ф., Петрова Г.Н., Маклаков С.А., Горохова М.Н., Чернышева Н.И., Голубев В.Е., Яркова Т.А., Соломатина Ю.А.

М-545 **Методические указания к выполнению лабораторного практикума по органической химии. Часть II** / РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт. Сост.: Г.Ф. Лебедева, Г.Н. Петрова, С.А. Маклаков, М.Н. Горохова, Н.И. Чернышева, В.Е. Голубев, Т.А. Яркова. Ю.А., Соломатина. Новомосковск, 2006. – 71 с.

В методических указаниях изложены прописи целого ряда несложных органических синтезов, охватывающих получение соединений многих классов. Пособие предназначено для студентов всех форм обучения по всем химическим специальностям.

Библиогр.: 3 назв.

УДК 547
ББК 24.2

Новомосковский институт
Российского химико-технологического
университета им. Д.И. Менделеева,
2006

7. Реакции нитрования, нитрозирования и сульфирования	41
7.1. Нитробензол	41
7.2. α -Нитронафталин (1-нитронафталин)	42
7.3. N,N-Диметил-п-нитрозоанилин	43
7.4. п-Нитроацетанилид (N-(4-нитрофенил)ацетамид)	44
7.5. м-Нитробензойная кислота	45
β -Нафталинсульфо-кислота (2-нафталинсульфо-кислота)	47
7.7. Сульфаниловая кислота (4-аминобензолсульфо-кислота)	48
7.8. Контрольные вопросы	48
8. Реакции конденсации	51
8.1. Оксим ацетона	51
8.2. Основание Шиффа (бензилиденанилин, N-(фенилметил)анилин)	52
8.3. Дибензальацетон (1,5-дефенилпета-1,4-диен-3-он)	52
8.4. Фенолфталеин (3,3-бис(4-гидроксифенил)-2-бензофуран-1(3H)-он)	53
8.5. Контрольные вопросы	55
9. Реакции диазотирования	57
9.1. Иодбензол	57
9.2. β -Нафтолоранж (4-[(2-гидрокси-1-нафтил)азо]бензолсульфонат натрия)	58
9.3. Диазоаминобензол (1,3-дифенил-1-триазен)	59
9.4. п-Нитроанилиновый красный (1-[(4-нитрофенил)азо]-2-нафтол)	61
9.5. Контрольные вопросы	62
10. Металлоорганические соединения	65
10.1. Бензойная кислота	65
10.2. Контрольные вопросы	68
Библиографический список	69

2. Пример оформления протокола синтеза в лабораторном журнале	6
3. Реакции этерификации и ацилирования	13
3.1. Бутилацетат	14
3.2. Изобутилацетат	14
3.3. Этилацетат	14
3.4. Фталимид	15
3.5. Ацетанилид (N-фенилацетамид)	16
Этилбензоат	17
3.7. Контрольные вопросы	18
4. Реакции гидролиза, декарбокислирования и дегидратации	20
4.1. п-Нитроанилин	20
4.2. Бензол	21
4.3. Нитрометан	22
4.4. Ацетамид	23
4.5. Ди-н-бутиловый эфир	23
4.6. Диизобутиловый эфир	24
4.7. Циклогексен	25
4.8. Контрольные вопросы	26
5. Реакции окисления и восстановления	28
5.1. Бензойная кислота	28
5.2. орто-Фталевая кислота	29
5.3. пара-Нитробензойная кислота	30
5.4. Ацетон	31
5.5. Анилин	33
5.6. Адипиновая кислота	34
5.7. Контрольные вопросы	35
6. Реакции синтеза галогеналканов	36
6.1. Бромистый этил (бромэтан)	36
6.2. Бромистый бутил (1-бромбутан)	37
6.3. Хлористый третбутил (2-метил-2-хлорпропан)	38
6.4. Иодоформ	39
6.5. Контрольные вопросы	39

Введение

Методические указания по выполнению лабораторного практикума по органической химии (часть 2) представляют собой прописи несложных органических синтезов соединений различных классов. Прежде, чем начать работу по 2 части практикума, студент должен овладеть методами очистки, осушки и идентификации органических соединений, изложенных в 1 части практикума.

В основу изложения материала по синтезу соединений положены типы органических реакций, такие, как реакции этерификации, ацилирования, конденсации, гидролиза, дегидратации, галогенирования, окисления и восстановления, нитрования, сульфирования, диазотирования; приводящие к образованию соединений различных классов. Такой принцип изложения материала позволяет, на наш взгляд, неоднократно возвращаться к некоторым, наиболее важным в органической химии, механизмам реакций и видам катализа, осваивать разные подходы в получении соединений какого-то класса, проследить генетическую связь между отдельными классами соединений.

В ходе выполнения лабораторных работ студент учится собирать лабораторные установки, выбирать растворитель, катализатор, метод подогрева или охлаждения реакционной массы, способы выделения целевого продукта. При подготовке к синтезу он знакомится с механизмом реакции, свойствами используемых в синтезе веществ, другими методами получения данного соединения.

Представленная разработка предлагает работу с небольшими количествами твердых веществ (от 1 до 3 г) и жидких – от 3 до 5 мл. Это, с одной стороны, делает синтезы более безопасными и экономически выгодными, но, с другой стороны, требует аккуратности и внимания в работе.

1. Методические указания по подготовке к выполнению синтетических работ и правила оформления лабораторного журнала

Лабораторные работы выполняются по маршрутной системе. Каждый маршрут предусматривает выполнение ряда синтезов и указывается преподавателем.

Студент должен иметь личный лабораторный журнал для оформления протоколов выполняемых работ.

Перед выполнением синтеза необходимо оформить протокол лабораторной работы в соответствии со следующими требованиями:

1. Записать на отдельной странице лабораторного журнала порядковый номер работы, название синтеза и далее на отдельных строках «Допуск:», «Выполнение:» и «Защита:».
2. Привести уравнения реакций получения продукта и побочных реакций (если они имеют место) и механизм основной реакции. Окислительно-восстановительные реакции должны быть уравнены методом полуреакций.
3. Составить план работы, разделив лист на две части – в левой колонке последовательно перечисляются этапы работы, а в правой в ходе эксперимента записываются наблюдения (см. стр. 7).
4. Заполнить таблицу загрузок (пример см. табл. 1) и таблицу свойств основного и побочного продуктов (пример см. табл. 2).
5. Изобразить на отдельной странице схемы всех установок, применяемых в синтезе. Схемы выполняются в карандаше и не должны быть слишком мелкими. Примеры изображения установок см. на рис. 1-5.
6. Получить допуск к работе у преподавателя. При этом студент должен знать последовательность выполняемых операций и обосновать их необходимость.

После завершения синтеза, выделения и очистки продукта необходимо:

C_3H_7Cl ; б) C_3H_7I ; в) C_3H_7Br . Какова роль абсолютного эфира в этой реакции?

7. Способы получения ароматических карбоновых кислот.
8. Напишите реакции этилмагнийиодида со следующими соединениями: а) вода; в) метилацетилен; б) метанол; г) уксусная кислота.
9. Используя реактив Гриньяра, получите следующие соединения: а) 2-метилбутанол-1; б) 1-фенилэтанол; в) 2-фенилэтанол; г) 2-метилгексанол-2.
10. Напишите реакции пропилмагнийхлорида со следующими соединениями: а) ацетоном; б) этиленоксидом; в) уксусным альдегидом; г) ацетилхлоридом; д) CO_2 .
11. Получите реакцией Гриньяра из толуола п-толуиловую кислоту; из 2-пропанола 2-метилпропановую кислоту.

Библиографический список

1. Травень В.Ф. Органическая химия. В 2-х томах. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – Т.1 – 727 с. – Т.2 – 582 с.
2. Нейланд О.Я. Органическая химия. – М.: Высшая школа, 1990. – 751 с.
3. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия. – СПб.: Иван Федоров, 2002. – 624 с.
4. Практикум по органической химии под ред. О.Ф. Гинзбурга и чл.-кор. АН СССР А.А. Петрова. – М.: Высшая школа, 1989. – 318 с.
5. Свойства органических соединений. Справочник. /Под ред. А.А. Потехина. – Л.: Химия, 1984. – 518 с.

Оглавление

Введение	3
1. Методические указания по подготовке к выполнению синтетических работ и правила оформления лабораторного журнала	4

1 – магнитная мешалка; 2 – охлаждающая баня; 3 – коническая колба; 4 – форштос; 5 – стеклянная трубка; 6 – обратный холодильник; 7 – хлоркальциевая трубка; 8 – поглотительная склянка с серной кислотой; 9 – камера с CO₂.

Затем заменяют стеклянную трубку капельной воронкой, через которую к реакционной массе медленно прибавляют HCl (10%-ный раствор) до образования 2-х прозрачных слоев (объем HCl ≈ 60 мл). Эфирный слой (верхний) отделяют в делительной воронке, водный экстрагируют дважды 20 мл эфира. Объединенные эфирные слои промывают водой, затем к эфирному раствору приливают 10%-ный раствор щелочи (до щелочной среды) и тщательно перемешивают. При этом бензойная кислота в виде соли переходит из эфирного раствора в водный. Водный слой переносят в стакан и при перемешивании подкисляют HCl (конц.) до pH=1.

Выпавшую бензойную кислоту отфильтровывают под вакуумом и высушивают на воздухе.

10.2. Контрольные вопросы

- Какие соединения называют металлоорганическими?
- Какие из указанных соединений относятся к металлоорганическим:

а) CH ₃ C≡CNa;	д) n-C ₄ H ₉ Li;
б) CH ₃ CH ₂ ONa;	ж) CH ₃ HgCl;
в) CH ₃ MgI;	з) (CH ₃ CH ₂) ₃ Al;
г) CH ₃ COOK;	и) (CH ₃) ₄ Pb.
- Укажите чистые и смешанные металлоорганические соединения.
- Напишите реакции получения следующих соединений:

а) диэтилртуть;	в) метилцинкхлорид;
б) этилмагнийиодид;	г) n-бутиллитий.
- Какие соединения называют реактивами Гриньяра?
- Как получают реактивы Гриньяра?
- Следующие алкилгалогениды расположите в ряд по уменьшению их способности вступать в реакцию с магнием: а)

- Определить массу продукта и рассчитать практический выход.
- Для жидких продуктов определить температуру кипения (в процессе перегонки), показатель преломления, для кристаллических – температуру плавления (если позволяют возможности прибора).
- Занести все результаты в таблицу (см. табл. 2) и заполнить графу «Наблюдения» в плане работы (см. стр. 7).
- Сдать синтезированный продукт лаборанту и получить у него отметку о выполнении работы.
- Защитить лабораторную работу у преподавателя. При этом студент должен знать способы получения и химические свойства органических исходных веществ и продуктов реакции, механизм реакции. Для этого предварительно следует проработать контрольные вопросы, приведенные в конце каждого раздела. При наличии двух незащищенных работ студент не допускается к выполнению последующих.

2. Пример оформления протокола синтеза в лабораторном журнале

Лабораторная работа № 1

Синтез этилацетата

Допуск:

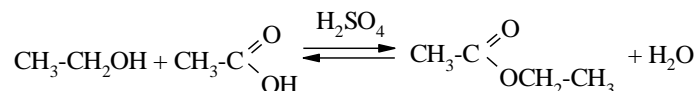
Выполнение:

Защита:

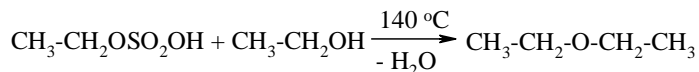
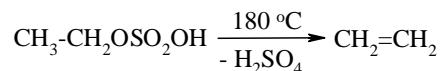
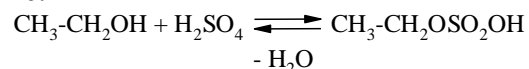
Со следующей страницы:

Уравнения реакций:

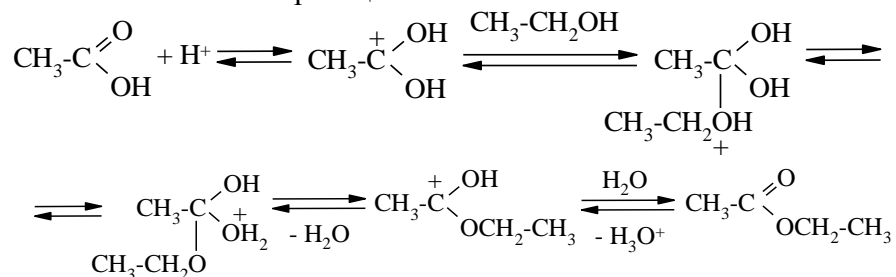
Основная:



Побочные:



Механизм основной реакции:



ку на малые обороты, приливают несколько капель бромбензола. Для того чтобы началась реакция (признак начала реакции – помутнение реакционной массы), колбу осторожно подогревают до кипения эфира. После начала реакции раствор бромбензола прибавляют равномерно по каплям так, чтобы эфир умеренно кипел (время прибавления раствора 40-60 мин). Затем реакционную смесь нагревают 10 минут при слабом кипении эфира.

Реакционную массу охлаждают смесью льда и поваренной соли, заменяют капельную воронку стеклянной трубкой (рис.5).

Чтобы избежать значительного попадания в установку кислорода и влаги, операцию нужно проделать быстро, а трубки предварительно пропустить CO_2 . При максимальном перемешивании пропускают через реакционную массу CO_2 в объеме одной камеры (нужно строго следить за подачей CO_2 и производить ее медленно).

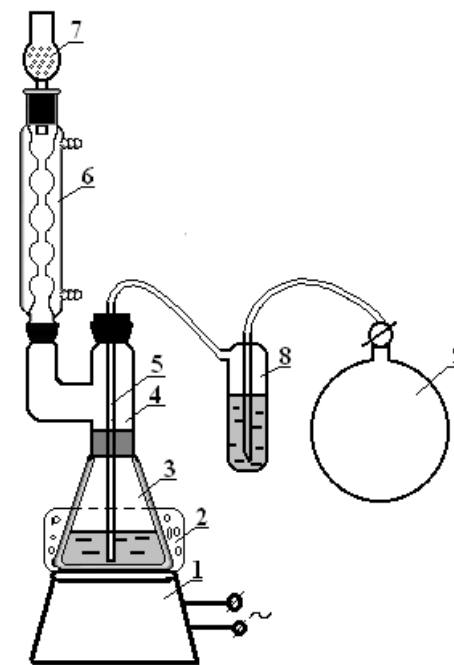


Рис. 5. Схема установки для получения соли бензойной кислоты:

3. Делительная воронка
4. Установка для фильтрования под вакуумом
5. Установка для определения температуры плавления

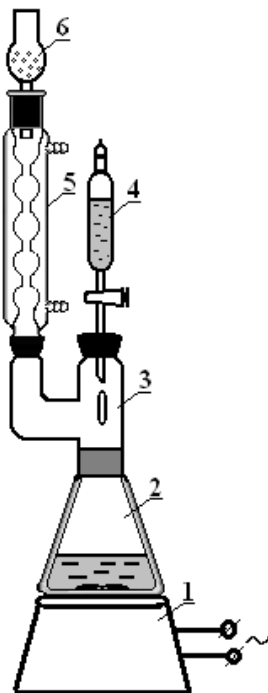


Рис. 4. Схема установки для получения реактива Гриньяра:
1 – магнитная мешалка; 2 – коническая колба (на 100 мл); 3 – форштос; 4 – капельная воронка; 5 – обратный холодильник; 6 – хлоркальциевая трубка.

В коническую колбу помещают навеску магния, приливают 12 мл абсолютного диэтилового эфира (высушенного над металлическим натрием). Собирают установку для получения реактива Гриньяра (рис 4). В капельную воронку помещают 5,3 мл бромбензола и 8 мл эфира (Для повышения эффективности работы обратного холодильника, его присоединяют к термостату, в который время от времени добавляют лед). Включают мешал-

Примерный план работы

Стадии работы	Наблюдения
1. В колбу вливают 4 мл этанола, 5 мл ледяной уксусной кислоты, добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты	
2. Присоединяют обратный холодильник и нагревают на горячей водяной бане в течение 30 минут	
3. Колбу охлаждают, отсоединяют обратный холодильник, при помощи уголка присоединяют прямой холодильник. Ведут отгонку на кипящей водяной бане.	В приемнике собирается мутноватая жидкость
4. Отгон переносят в делительную воронку и прибавляют раствор карбоната натрия и перемешивают.	В делительной воронке два слоя: органический – верхний, неорганический – нижний. Неорганический слой имеет щелочную реакцию
5. Отделяют неорганический слой, водный – переносят в сухую колбочку и сушат сульфатом натрия.	Жидкость становится прозрачной
6. Помещают жидкость в микровьюрец и перегоняют, собирая фракцию в интервале 74-76 °С	

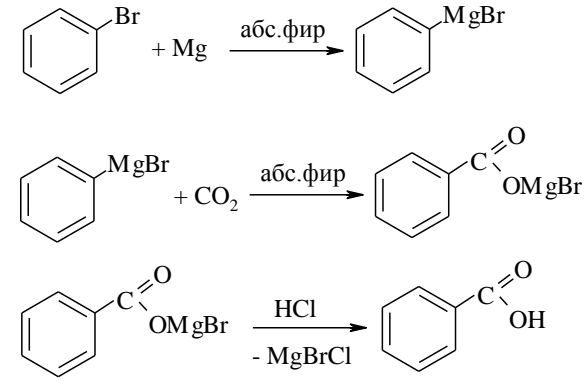
Расчет синтеза этилацетата

Название вещества и формула	Характеристика исходных веществ		Массы и количества исходных веществ по методике				Теоретический выход продукта в молях	
	Мол. масса, г/моль	Справочные константы	Для растворов и жидких реагентов			Кол-во вещества, моль		
			Мас-сод-ля ω, %	Плотность ρ, г/мл	Объем V, мл			раствор
Этанол C ₂ H ₅ OH	46,07	t _{кип} = 78,3°C d ₄ ²⁰ = 0,789 n _D ²⁰ = 1,3614	96		6	4,73	4,54	0,1
Уксусная кислота CH ₃ COOH	60,05	t _{кип} = 117,8°C d ₄ ²⁰ = 1,0492 n _D ²⁰ = 1,3715			7,5	-	7,87	0,13
Серная кислота H ₂ SO ₄	98,08		96,5	1,84	1,5	2,76	2,66	0,027
Карбонат натрия Na ₂ CO ₃			10%-й раствор для промывки					
Сульфат натрия Na ₂ SO ₄			Для осушки					

10.Metalлоорганические соединения

10.1. Бензойная кислота

Синтез проводить в вытяжном шкафу

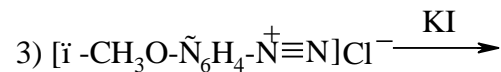
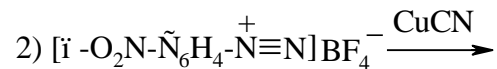


Реактивы:

1. Магний - 1,2 г
2. Бромбензол - 8 г (5,3 мл)
3. Диэтиловый эфир абсолютный – 20 мл
4. Диэтиловый эфир для экстракции – 40 мл
5. Соляная кислота (10%-ный раствор)
6. Гидроксид натрия (10%-ный раствор)

Посуда и оборудование:

1. Установка для получения реактива Гриньяра (рис.4)
2. Установка для получения соли бензойной кислоты (рис.5)



10. Почему в реакциях азосочетания с аминами необходима слабощелочная среда (pH=4÷6), а с фенолами – слабощелочная (pH=9÷11).
11. Какие диазо- и азосоставляющие нужно использовать для получения метилового красного? Напишите уравнение реакции, приведите восстановление полученного красителя.
12. При восстановлении азокрасителя были выделены п-нитроанилин и 1,2,4-триаминобензол. Определите исходные компоненты красителя, полученные азосочетанием.

Таблица 2

Характеристика основного и побочных продуктов

Название вещества и формула	Мол. масса, г/моль	Константы						Выход					
		опытные			справочные			г	моль	%			
		t _{пл.} , °C	t _{квп.} , °C	n _D ²⁰	t _{пл.} , °C	t _{квп.} , °C	d ₄ ²⁰				растворимость		
Этилацетат CH ₃ COOC ₂ H ₅	88,1				-83,57	77,06	0,9003	1,3723					
Диэтиловый эфир (CH ₃ -CH ₂) ₂ O	74,1				-116,2	34,51	0,7138	1,3526					
Этилен CH ₂ =CH ₂	28,1				-169,1	-103,7							

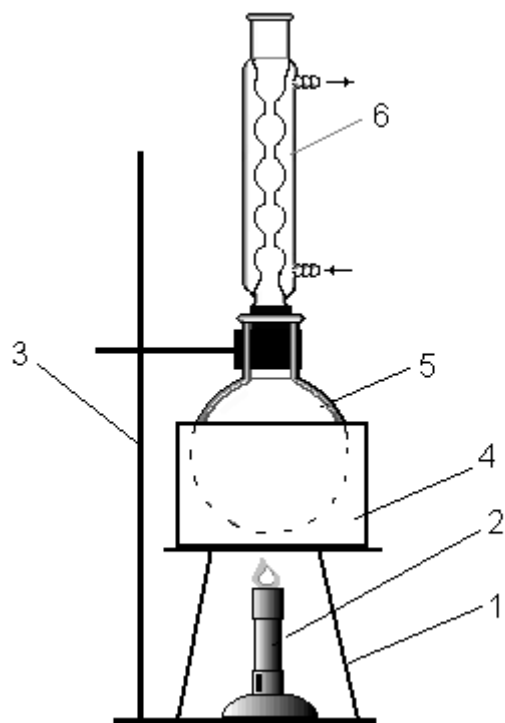
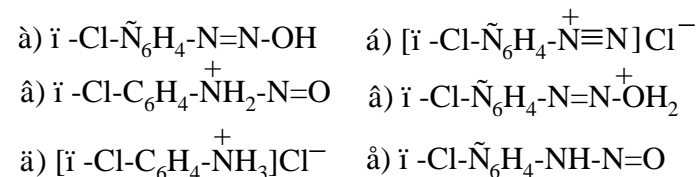


Рис. 1. Установка для синтеза этилацетата:
1 – тренога; 2 – горелка; 3 – штатив; 4 – водяная баня; 5 – круг-
лодонная колба; 6 - обратный холодильник

6. Напишите механизм реакции диазотирования в присутствии соляной кислоты и расположите приведенные ниже соединения в порядке последовательности их образования в процессе диазотирования:

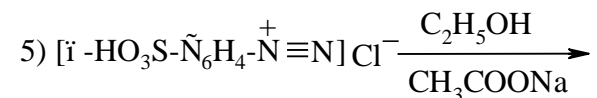
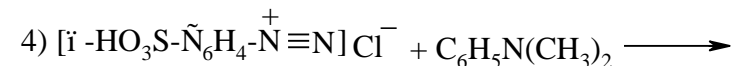
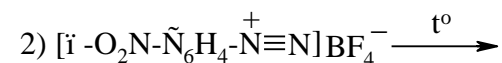
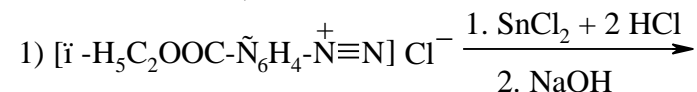


7. Укажите, какие из приведенных ниже аминов не образуют устойчивого диазосоединения:

- 1) п-Нитроанилин
- 2) м-Этиланилин
- 3) Бензиламин
- 4) β-Нафтиламин

Ответ поясните.

8. Напишите уравнения реакций и укажите, какие из них протекают с выделением, а какие без выделения азота:



9. Напишите уравнения и механизмы реакций

нитроанилина, прибавляя по каплям при перемешивании 2 мл 2М раствора нитрита натрия.

По окончании диазотирования (проба на йодкрахмальную бумагу) раствор оставляют на 30 минут.

Затем к этому раствору прибавляют раствор 1 г ацетата натрия в 3,5 мл воды (раствор №1).

Отдельно в стакане растворяют 0,5 г β-нафтола в 2 мл 8М раствора гидроксида натрия и доводят горячей водой до объема 33 мл (раствор №2).

После охлаждения раствор №2 при перемешивании прибавляют к раствору №1 и оставляют реакционную смесь на 30 минут, продолжая перемешивание.

Выпавшие кристаллы красителя отфильтровывают под вакуумом, промывают 20%-ным раствором хлорида натрия и сушат на воздухе.

9.5. Контрольные вопросы

1. В какие химические реакции вступают анилин, N,N-диметиланилин, п-нитроанилин, сульфаниловая кислота? Напишите 3-4 уравнения реакции для каждого из названных веществ.
2. В какие химические реакции вступают диазоаминобензол (иодбензол, 2-нафтол)? Напишите 3-4 уравнения реакции для каждого из названных веществ.
3. Почему для получения солей диазония необходима низкая температура (0 ± 5 °C) и кислая среда?
4. В каких формах существуют диазосоединения в водных растворах? Какая форма является наиболее реакционноспособной?
5. Укажите, какие из приведенных ниже реагентов используются для диазотирования ароматических аминов?
 - 1) $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (êî í ö.)
 - 2) $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$
 - 3) R-ON=O
 - 4) $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (êî í ö.)
 - 5) $\text{NaNO}_2 + \text{HBr}$
 - 6) Ì ðààèëüí û é î ðààò î ðñòñòàóáò

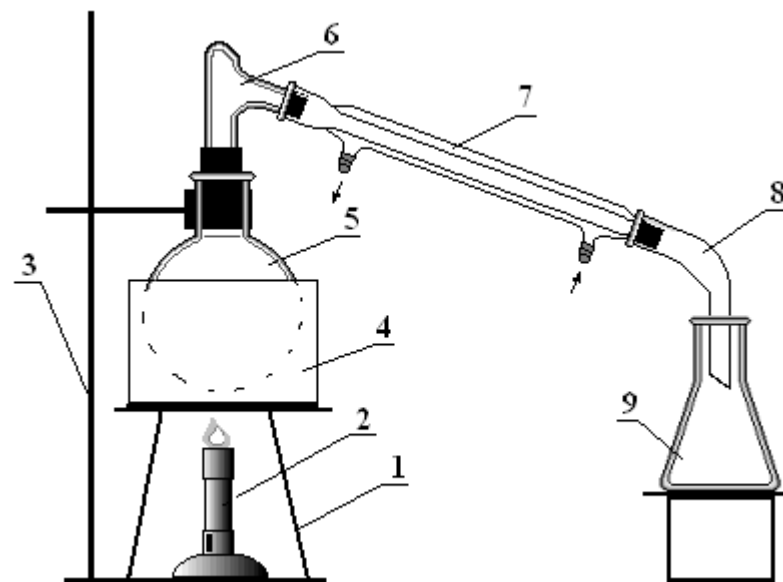


Рис.2. Установка для отгонки сырого этилацетата:
1 – тренога; 2 – горелка; 3 – штатив; 4 – кипящая водяная баня; 5 – круглодонная колба; 6 – насадка; 7 – холодильник Либиха; 8 – алонж; 9 – приемная колба.

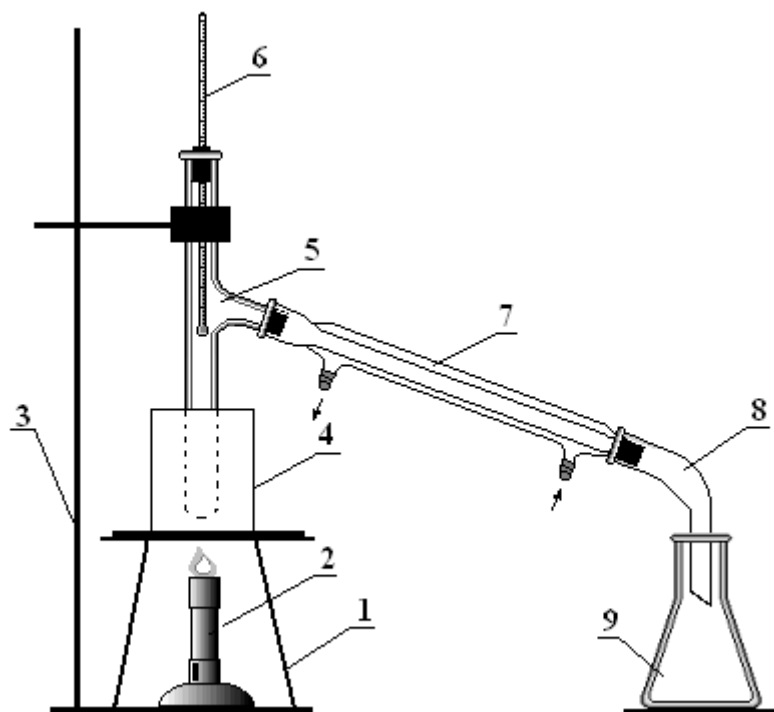
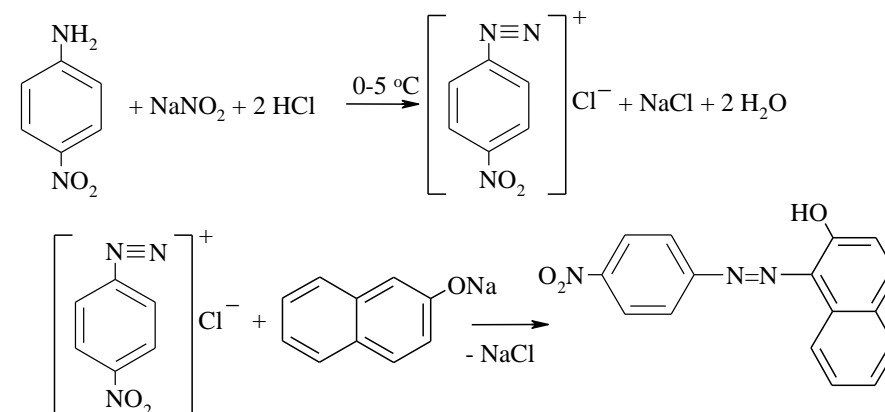


Рис. 3. Установка для перегонки из микровьюрца:
1 – тренога; 2 – горелка; 3 – штатив; 4 – воздушная баня; 5 – микровьюрец; 6 – термометр; 7 – холодильник Либиха; 8 – алонж; 9 – приемная колба.

9.4. п-Нитроанилиновый красный (1-[(4-нитрофенил)азо]-2-нафтол)



Реактивы:

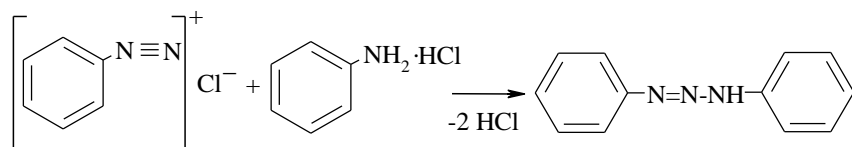
1. п-Нитроанилин – 0,5 г
2. β-Нафтол – 0,5 г
3. Нитрит натрия – (2 М раствор) – 2 мл
4. Ацетат натрия – 1,0 г
5. Соляная кислота (6 М раствор) – 1,5 мл
6. Гидроксид натрия (8 М раствор) – 2 мл
7. Хлорид натрия (20%-ный раствор)

Посуда и оборудование:

1. Химические стаканы на 100 мл
2. Охлаждающая баня.
3. Установка для фильтрования под вакуумом

0,5 г п-нитроанилина растворяют в 4,5 мл горячей воды, прибавляя 0,8 мл раствора соляной кислоты. Раствор охлаждают в ледяной бане до 0-5 °С и прибавляют еще 0,7 мл раствора соляной кислоты в 2,5-5 мл воды.

Раствор охлаждают до 0 °С и проводят диазотирование п-



Реактивы:

1. Анилин – 2,7 мл
2. Нитрит натрия – 1 г
3. Соляная кислота ($\rho = 1,19$ г/мл) – 4,8 мл
4. Ацетат натрия – 4 г

Посуда и оборудование:

1. Химические стаканы (3) на 100 мл
2. Охлаждающая баня
3. Установка для фильтрования под вакуумом
4. Установка для определения температуры плавления

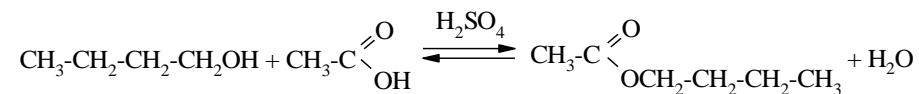
В стакане смешивают 3,8 мл концентрированной соляной кислоты и 2 мл воды. К раствору постепенно небольшими порциями добавляют 1,2 мл анилина. Стакан охлаждают смесью льда и хлорида натрия, температура смеси не должна быть выше $+5^{\circ}\text{C}$.

В другом стакане готовят водный раствор нитрита натрия (1 г NaNO_2 в 5 мл H_2O). Медленно при постоянном перемешивании водный раствор нитрита натрия приливают в первый стакан. Полученный раствор охлаждают в ледяной бане около 15 минут. К охлажденному раствору добавляют 4 г ацетата натрия в 20 мл воды, затем – раствор солянокислого анилина (1,5 мл анилина, 1 мл концентрированной соляной кислоты и 2 мл воды). Тщательно перемешивают.

Выпавшие кристаллы отфильтровывают под вакуумом, промывают водой и сушат на воздухе.

3. Реакции этерификации и ацилирования

3.1. Бутилацетат



Реактивы:

1. 1-Бутанол – 5 мл
2. Уксусная кислота (ледяная) – 6 мл
3. Серная кислота ($\rho = 1,84$ г/мл) – 1 мл
4. Карбонат натрия (10%-ный раствор)
5. Сульфат натрия (безводный)

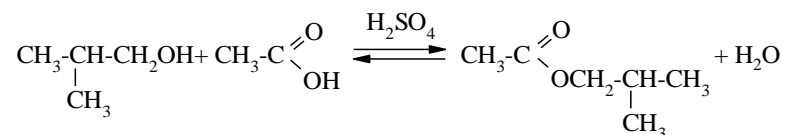
Посуда и оборудование:

1. Круглодонная колба вместимостью 20 мл с обратным холодильником
2. Делительная воронка
3. Установка для перегонки из микровюрца
4. Рефрактометр

В колбу вносят 5 мл 1-бутанола, 6 мл уксусной кислоты, 1 мл концентрированной серной кислоты и кипящий камешек. Присоединяют обратный холодильник и нагревают смесь на воздушной бане при умеренном кипении в течение 1 часа. Затем реакцию массу охлаждают, переносят в делительную воронку, промывают 10 мл воды. Органический слой промывают раствором соды до щелочной реакции, а затем водой – до нейтральной.

Органический слой отделяют, переносят в сухую коническую колбу и сушат сульфатом натрия. Высушенный продукт переносят в микровюрц с высокоприпаянной отводной трубкой и перегоняют, собирая фракцию с температурой кипения в интервале $124-126^{\circ}\text{C}$.

3.2. Изобутилацетат



Реактивы:

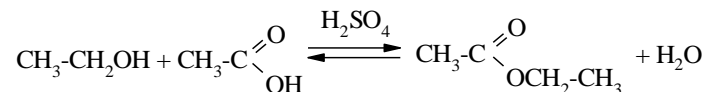
1. Изобутанол (2-метил-1-пропанол) – 5 мл
2. Уксусная кислота (ледяная) – 6 мл
3. Серная кислота ($\rho = 1,84$ г/мл) – 1 мл
4. Карбонат натрия (10%-ный раствор)
5. Сульфат натрия (безводный)

Посуда и оборудование:

1. Круглодонная колба вместимостью 20 мл с обратным холодильником
2. Делительная воронка
3. Установка для перегонки из микровьюрца
4. Рефрактометр

Синтез проводится по аналогии с синтезом бутилацетата. При перегонке продукта собирают фракцию с температурой кипения в интервале 110-112 °С.

3.3. Этилацетат



Реактивы:

1. Этанол – 4 мл
2. Уксусная кислота (ледяная) – 5 мл
3. Серная кислота ($\rho = 1,84$ г/мл) – 1 мл
4. Карбонат натрия (10%-ный раствор)
5. Сульфат натрия (безводный)

Реактивы:

1. β -Нафтол - 0,73 г
2. Сульфаниловая кислота - 1,05 г
3. Нитрит натрия - 0,4 г
4. Соляная кислота (2 М раствор)
5. Гидроксид натрия (2 М раствор)
6. Хлорид натрия

Посуда и оборудование:

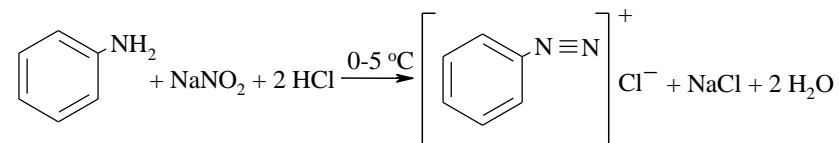
1. Химические стаканы (3) на 100 мл
2. Охлаждающая баня
3. Установка для фильтрования под вакуумом

В стакане растворяют 0,73 г β -нафтола в 10 мл раствора гидроксида натрия при нагревании (раствор №1). В другом стакане 1,05 г сульфаниловой кислоты растворяют при нагревании в 2,5 мл 2 М раствора гидроксида натрия. К щелочному раствору ($\text{pH} \approx 10$ по универсальному индикатору) приливают раствор 0,4 г нитрита натрия в 5 мл воды, охлаждают и постепенно приливают его при перемешивании к 10 мл 2 М соляной кислоты, предварительно охлажденной льдом (раствор №2).

Затем раствор №2 быстро при перемешивании приливают в охлажденный в ледяной бане раствор №1. Перемешивание продолжают в течение 20 минут. Затем добавляют хлорид натрия до получения насыщенного раствора (3-4 г).

Выпавшие кристаллы (оранжево-желтые листочки) отфильтровывают под вакуумом, промывают холодной водой и сушат.

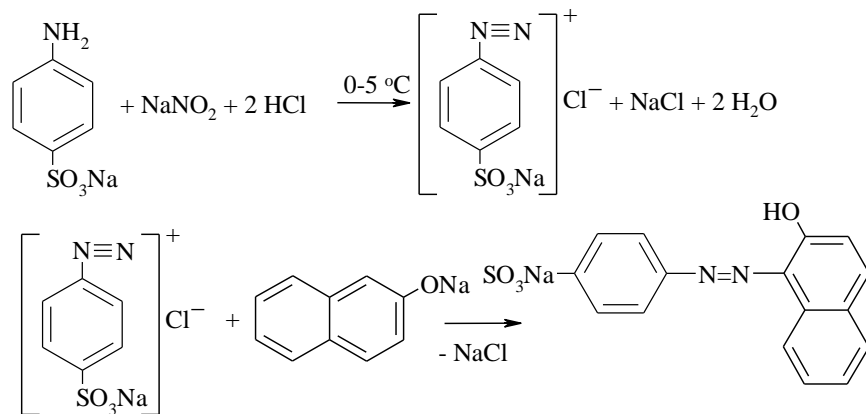
9.3. Диазоаминобензол (1,3-дифенил-1-триазен)



(следить, чтобы температура не поднималась выше 5 °С). Полученную смесь выливают в колбу на 100 мл и прибавляют 4 г иодида калия, растворенного в 4 мл воды. Смесь оставляют на 1,5 часа в ледяной бане. После выдержки к колбе присоединяют обратный холодильник и нагревают на умеренно кипящей водяной бане, пока не прекратится выделение азота (около 40 минут). Колбу охлаждают, декантируют водный слой с тяжелого черного масла и подщелачивают органический слой концентрированным раствором едкого натра до сильно щелочной реакции при сильном встряхивании. Добавляют 25 мл воды и начинают перегонку с водяным паром, которую ведут до тех пор, пока в приемник не перестанут поступать масляные капли иодбензола. Далее иодбензол отделяют от воды в делительной воронке, сушат хлоридом кальция и перегоняют из микровюрца с отводной трубкой на средней высоте, собирая фракцию в пределах 189-190 °С.

9.2. β-Нафтолоранж

(4-[(2-гидрокси-1-нафтил)азо]бензолсульфонат натрия)

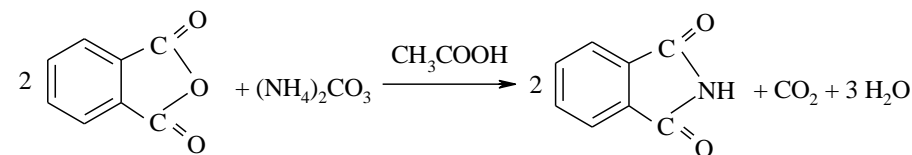


Посуда и оборудование:

1. Круглодонная колба вместимостью 20 мл с обратным холодильником
2. Круглодонная колба, уголок, прямой холодильник
3. Делительная воронка
4. Установка для перегонки из микровюрца
5. Рефрактометр

В колбу вносят 4 мл этанола, 5 мл ледяной уксусной кислоты, осторожно добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты и кипяtilьный камешек. Присоединяют обратный холодильник и нагревают на горячей (60-65 °С) водяной бане в течение 30 минут. Затем колбу охлаждают, заменяют обратный холодильник на прямой и на кипящей водяной бане ведут отгонку продукта в приемник, охлаждаемый водой со льдом. Отгон промывают в делительной воронке 10%-ным раствором карбоната натрия (2 мл). Органический слой сушат сульфатом натрия в течение часа. Высушенный продукт переносят в микровюрц и перегоняют, собирая фракцию с температурой кипения в интервале 74-76 °С.

3.4. Фталимид



Реактивы:

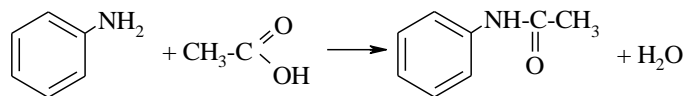
1. Фталевый ангидрид 1 – 1,5 г
2. Карбонат аммония – 1,75 г
3. Уксусная кислота (ледяная) – 5 г
4. Карбонат натрия (10%-ный раствор)

Посуда и оборудование:

1. Круглодонная колба вместимостью 15 мл, уголок, прямой холодильник
2. Установка для фильтрования под вакуумом.

В круглодонную колбу вносят 5 г ледяной уксусной кислоты и постепенно при размешивании добавляют 1,75 г тщательно растертого карбоната аммония. После прекращения выделения углекислого газа (раствор прозрачный) прибавляют 1,5 г фталевого ангидрида. С помощью стеклянного уголка колбу соединяют с холодильником Либиха. Смесь нагревают на умеренном огне на воздушной бане и отгоняют уксусную кислоту (около 3 мл). Затем колбу охлаждают, прибавляют 15 мл охлажденной воды, массу перемешивают и отфильтровывают под вакуумом. Кристаллы переносят в стакан и промывают 10%-ным раствором карбоната натрия до щелочной реакции для отделения непрореагировавшего фталевого ангидрида и снова отфильтровывают. Кристаллы на фильтре промывают водой, сушат при 100 °С. Для очистки применяют возгонку.

3.5. Ацетанилид (N-фенилацетамид)



Реактивы:

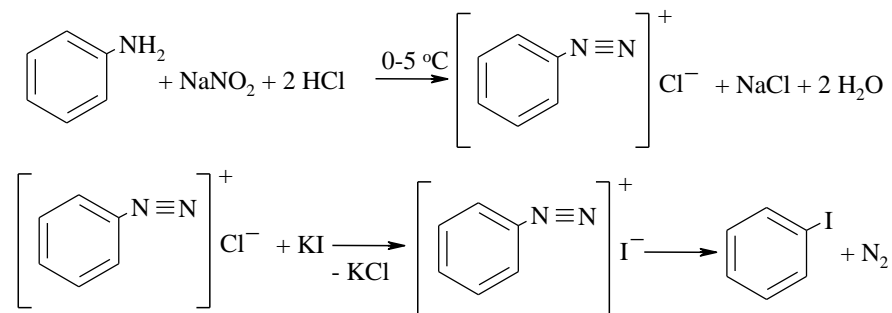
1. Анилин – 1,5 мл
2. Уксусная кислота (ледяная) – 5 г
3. Цинковая пыль

Посуда и оборудование:

1. Круглодонная колба вместимостью 15 мл, дефлегматор в качестве обратного холодильника.
2. Установка для фильтрования под вакуумом
3. Установка для определения температуры плавления

9. Реакции диазотирования

9.1. Иодбензол



Реактивы:

1. Анилин - 2,8 г
2. Нитрит натрия - 2,2 г
3. Соляная кислота ($\rho = 1,19$ г/мл) - 7 мл
4. Иодид калия – 4 г
5. Хлорид кальция

Посуда и оборудование:

1. Химический стакан на 100 мл
2. Охлаждающая баня
3. Делительная воронка
4. Круглодонная колба на 100 мл с обратным холодильником
5. Установка для перегонки с водяным паром
6. Установка для перегонки из микровьюрца
7. Рефрактометр

В стакане смешивают 2,8 г анилина с 7 мл концентрированной соляной кислоты, разбавленной 14 мл воды. Охлаждают ледяной водой до 0-2 °С и небольшими порциями при перемешивании добавляют раствор 2,2 г нитрита натрия в 10 мл воды

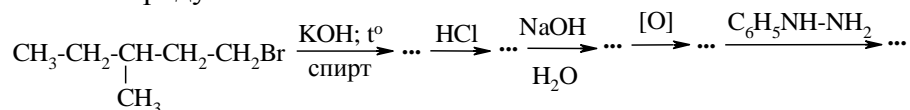
группы;

- б) Образует анион из метиленовой компоненты;
- в) Енолизирует метиленовую компоненту;
- г) Присоединяет протон к кислороду карбонильной группы;
- д) Связывает воду.

10. Напишите реакцию и механизм альдольной конденсации пропионового альдегида с формальдегидом. Какова роль основного катализатора в этой реакции:

- а) Увеличивает электрофильность углерода карбонильной группы;
- б) Енолизирует метиленовую компоненту;
- в) Отщепляет протон от метиленовой компоненты на первой стадии и образует анион.

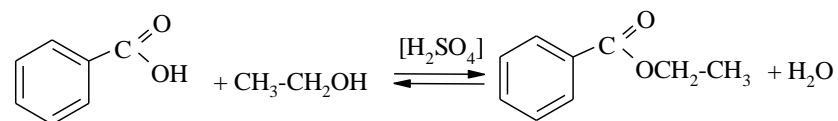
11. Осуществите цепочку превращений, назовите все органические продукты:



В круглодонную колбу помещают цинковую пыль*, 3 мл ледяной уксусной кислоты и 1, 5 мл анилина. Присоединяют дефлегматор и нагревают на воздушной бане при умеренном кипении реакционной массы в течение 45 минут. Затем горячую реакционную массу тонкой струйкой выливают в 50 мл ледяной воды, хорошо перемешивают, выпавшие кристаллы отфильтровывают под вакуумом. Продукт очищают перекристаллизацией из воды (при необходимости с активированным углем). Сушат на воздухе. Т.пл. = 113-114 °С.

*Цинковая пыль добавляется для обесцвечивания загрязнений в анилине и для предохранения анилина от окисления в ходе реакции.

3.6. Этилбензоат



Реактивы:

1. Бензойная кислота – 1,5 г
2. Этанол (абсолютированный) – 5 мл
3. Серная кислота ($\rho = 1,84$ г/мл) – 0,5 мл
4. Карбонат натрия (10%-ный раствор)
5. Хлорид кальция (безводный)

Посуда и оборудование:

1. Грушевидная колба вместимостью 25 мл, обратный холодильник
2. Грушевидная колба вместимостью 25 мл, насадка Вюрца, прямой холодильник
3. Делительная воронка
4. Установка для перегонки из микровюрца
5. Рефрактометр

В грушевидную колбу помещают 1,5 г бензойной кислоты, 5 мл абсолютированного этанола и 0,5 мл концентрированной серной кислоты. Присоединяют обратный холодильник и нагревают на воздушной бане при кипении в течение 2 часов. Затем колбу охлаждают, обратный холодильник заменяют на насадку Вюрца и прямой холодильник и из реакционной массы отгоняют спирт ($t_{\text{кип.}} = 78\text{ }^{\circ}\text{C}$). Колбу охлаждают и к содержимому прибавляют 10%-ный раствор карбоната натрия до щелочной реакции. Затем массу экстрагируют в делительной воронке диэтиловым эфиром (2 раза по 5 мл)*. Эфирные слои объединяют, переносят в коническую колбочку, сушат хлоридом кальция в течение 20 минут, затем переносят в микровюрц и на водяной бане отгоняют эфир. Заменяют водяную баню на воздушную и перегоняют этилбензоат ($t_{\text{кип.}} = 209\text{ }^{\circ}\text{C}$).

*При работе с диэтиловым эфиром следует соблюдать осторожность. Эфир чрезвычайно легко воспламеняется, а с воздухом образует взрывоопасную смесь. Строго следите, чтобы поблизости сосуда с эфиром не находилось открытое пламя.

3.7. Контрольные вопросы

1. Какие химические реакции характерны для карбоновых кислот и их производных? Приведите конкретные примеры.
2. Приведите примеры реакций, в которые вступают ацетаниlid и фталимид. Использование фталимида для получения первичных аминов.
3. Как известно, реакция этерификации является обратимой. Какие факторы способствуют смещению равновесия реакции этерификации в сторону образования сложного эфира?
4. В некоторых случаях при проведении этерификации в реакционную смесь добавляют бензол. С какой целью?
5. Расположите следующие соединения в порядке возрастания реакционной способности в реакции этерификации:
 - а) CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$;

8.5. Контрольные вопросы

1. Предложите схемы получения ацетона из следующих исходных веществ: а) этилового спирта; б) бутилового спирта; в) метилового спирта и пропионового альдегида; г) этилацетилена.
2. Предложите схемы получения следующих соединений: а) формальдегида; в) ацетона; б) ацетальдегида; г) бензальдегида
3. В какие химические реакции вступают анилин, ацетон, бензальдегид? Напишите 3-4 уравнения реакций для каждого из названных веществ.
4. В какие химические реакции вступают оксим ацетона, дибензальацетон, основание Шиффа? Напишите 3-4 уравнения реакции для каждого из названных веществ.
5. Дайте определение реакции конденсации.
6. Расположите в ряд по уменьшению реакционной способности в реакциях нуклеофильного присоединения следующие соединения: а) пропионовый альдегид; б) пропионилхлорид; в) ацетон; г) этилацетат; д) пропановая кислота.
7. Расположите указанные соединения в ряд по уменьшению их способности вступать в реакции нуклеофильного присоединения: а) бензальдегид; б) ацетон; в) муравьиный альдегид; г) ацетофенон.
8. Напишите реакции (укажите условия) и назовите все соединения, образующиеся при взаимодействии бензальдегида со следующими реагентами:
 - а) ацетальдегид;
 - б) пропионовый альдегид;
 - в) ацетон;
 - г) ацетофенон;
 - д) искусный ангидрид.
9. Напишите реакцию и механизм конденсации ацетона в присутствии кислотного катализатора и укажите, какова роль этого катализатора в реакции конденсации:
 - а) Увеличивает электрофильность углерода карбонильной

Реактивы:

1. Фталевый ангидрид – 2,5 г
2. Фенол – 5 г
3. Серная кислота ($\rho = 1,84$ г/мл) – 1 мл
4. Гидроксид натрия (5%-ный раствор)
5. Уксусная кислота (концентрированная)
6. Соляная кислота ($\rho = 1,19$ г/мл)

Посуда и оборудование:

1. Круглодонная колба на 50 мл, воздушная баня, термометр
2. Установка для перегонки с водяным паром
3. Химический стакан
4. Установка для фильтрации под вакуумом

В круглодонную колбу на 50 мл помещают фталевый ангидрид, фенол и осторожно добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты. В колбу опускают термометр, и смесь выдерживают 3 часа на воздушной бане при температуре 125-130 °С, время от времени перемешивая.

По окончании нагревания горячую смесь выливают в колбу для перегонки с водяным паром. Остатки со стенок реакционной колбы смывают минимальным количеством воды (25 мл).

Непрореагировавший фенол отгоняют с водяным паром. После отгонки фенола (отсутствие запаха в дистилляте)* колбу охлаждают, сливают водный слой. Осадок переносят в стакан и дважды промывают (по 10 мл холодной водой) декантацией, затем осадок растворяют в теплом 5%-ном растворе едкого натра (небольшое количество).

Щелочной раствор фильтруют через складчатый фильтр. Темно-красный фильтрат подкисляют уксусной кислотой до исчезновения окраски, прибавляют 2-3 капли соляной кислоты и оставляют стоять до следующего дня. Выпавший осадок отфильтровывают под вакуумом и сушат на воздухе, взвешивают.

*Проба на фенол: 5 капель дистиллята разбавляют 5 мл H_2O и прибавляют 3 капли раствора FeCl_3 . Если перегонка закончилась, то фиолетовая окраска должна быть очень слабой.

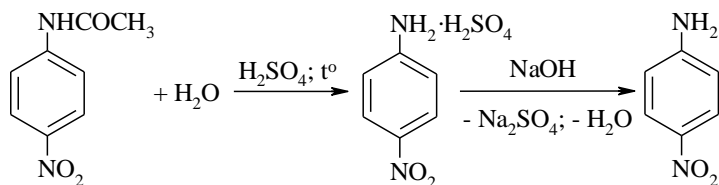
б) HCOOH , $(\text{CH}_3)_3\text{C-COOH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-COOH}$, CH_3COOH .

Приведите объяснения.

6. Приведите реакции получения сложных эфиров с помощью ангидридов и хлорангидридов карбоновых кислот. Каковы достоинства и недостатки этих способов получения сложных эфиров?
7. Напишите механизм реакции этерификации. Какова роль кислотного катализатора?
8. Что такое реакция ацилирования? Перечислите ацилирующие агенты и расположите их в порядке возрастания ацилирующей способности.
9. Расположите следующие соединения в порядке возрастания основности: анилин, п-нитроанилин, ацетанилид, фталимид. Приведите объяснения.
10. Почему для ацилирования аминов практически не используют карбоновые кислоты? Укажите недостаток галогенангидридов кислот как ацилирующих агентов.
11. Какое значение имеют реакции ацилирования при проведении синтезов с участием ариламинов?
12. Сравните реакционную способность анилина и ацетанилида в реакциях электрофильного замещения.

4. Реакции гидролиза, декарбоксилирования и дегидратации

4.1. п-Нитроанилин



Реактивы:

1. п-Нитроацетанилид - 1 г
2. Серная кислота ($\rho = 1,84$ г/мл) – 3 мл
3. Гидроксид натрия (6М раствор)

Посуда и оборудование:

1. Круглодонная колба на 20 мл, снабженная обратным холодильником
2. Установка для фильтрования под вакуумом
3. Установка для определения температуры плавления

В колбу вносят 2,3 мл воды и осторожно прибавляют 3 мл концентрированной серной кислоты, охлаждают и добавляют 1 г п-нитроацетанилида. Соединяют колбу с холодильником и кипятят 20 минут. Горячий раствор выливают в стаканчик, содержащий 30 мл холодной воды (в стакане находится сульфат нитроанилина). По каплям добавляют 6М раствор гидроксида натрия до тех пор, пока полностью не выпадет осадок п-нитроанилина. Раствор охлаждают, осадок отфильтровывают и промывают холодной водой.

Очищают продукт перекристаллизацией из воды (добавляют несколько капель спирта) с активированным углем.

Примечание: соблюдайте строго соотношение воды и концентрированной серной кислоты в начале опыта.

Реактивы:

1. Ацетон – 1,5 г
2. Бензальдегид – 2 г
3. Этанол (96%-ный) – 21 мл
4. Гидроксид натрия (10%-ный раствор) – 3 мл

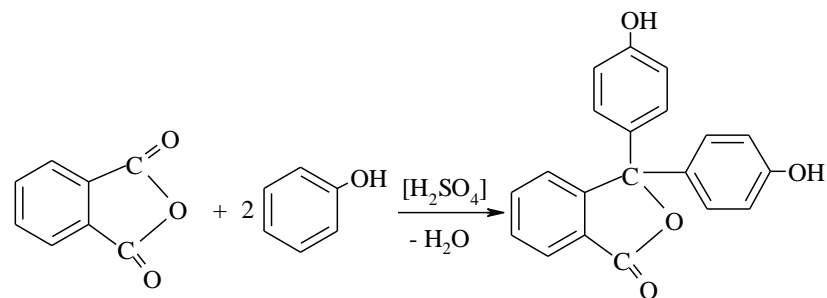
Посуда и оборудование:

1. Грушевидная колба на 50 мл с обратным холодильником, водяная баня
2. Установка для фильтрования под вакуумом
3. Установка для определения температуры плавления

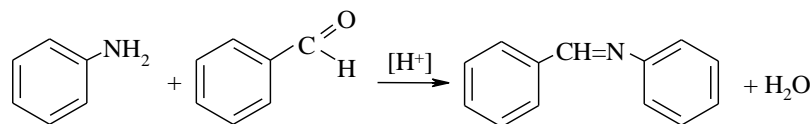
В колбу помещают 1,5 г ацетона, 2 г бензальдегида, 21 мл этилового спирта и 3 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия. Смесь нагревают 15 мин на водяной бане до появления отчетливого желтого окрашивания. При охлаждении выпадает дибензальацетон. Кристаллы отфильтровывают под вакуумом и сушат на воздухе.

8.4. Фенолфталеин

(3,3-бис(4-гидроксифенил)-2-бензофуран-1(3H)-он)



8.2. Основание Шиффа (бензилиденанилин, N-(фенилметилден)анилин)



Реактивы:

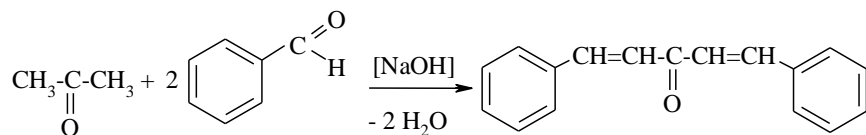
1. Анилин – 2 г
2. Бензальдегид – 2 г
3. Соляная кислота – ($\rho = 1,19$ г/мл)

Посуда и оборудование:

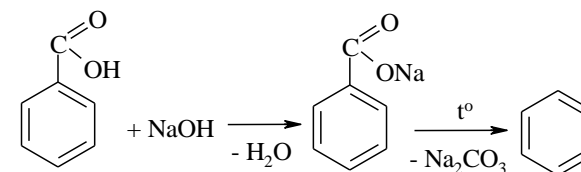
1. Грушевидная колба на 20 мл с обратным холодильником, водяная баня
2. Установка для фильтрования под вакуумом
3. Установка для определения температуры плавления

В колбу помещают 2 г анилина, 2 г бензальдегида и 2-3 капли концентрированной соляной кислоты, присоединяют обратный холодильник, и смесь нагревают на водяной бане до получения однородной мутной смеси (15 мин при температуре не выше 40°C). При охлаждении жидкость застывает в кристаллическую массу бензилиденанилина. Выпавшие кристаллы отфильтровывают под вакуумом и сушат на воздухе. Т. пл. 42°C .

8.3. Дибензальацетон (1,5-дефенилпента-1,4-диен-3-он)



4.2. Бензол



Реактивы:

1. Бензойная кислота – 5 г
2. Гидроксид натрия – 10 г
3. Хлорид кальция (безводный)

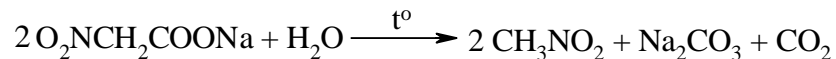
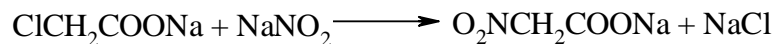
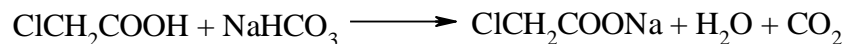
Посуда и оборудование:

1. Грушевидная колба, насадка Вюрца, прямой холодильник, алонж, мерный цилиндр в качестве приемника, охлаждающая баня
2. Делительная воронка
3. Установка для перегонки из микровюрца
4. Рефрактометр

Тщательно в ступке растирают 5 г бензойной кислоты с 10 г гидроксида натрия и пересыпают в колбу, присоединяют прямой холодильник (или колба Вюрца с длинной отводной трубкой). Соединяют с приемником (мерный цилиндр), охлаждаемым водой со льдом. Нагревают колбу с сухой смесью пламенем горелки сначала осторожно, затем сильно. Когда исчезнут белые участки на поверхности смеси, нагревание прекращают. Отгон в приемнике разделяется на два слоя*. Верхний слой (бензол) отделяют в делительной воронке, сушат хлоридом кальция и перегоняют из микровюрца, собирая фракцию с температурой кипения $79-80^\circ\text{C}$.

*Бензол может кристаллизоваться, следите, чтобы кристаллы не забили отверстие холодильника.

4.3. Нитрометан



Реактивы:

1. Монохлоруксусная кислота – 5 г
2. Гидрокарбонат натрия – 5 г
3. Нитрит натрия – 10 г
4. Хлорид кальция (безводный)

Посуда и оборудование:

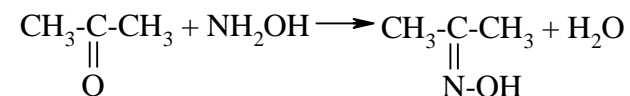
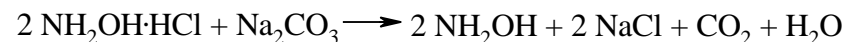
1. Химический стакан на 100 мл, охлаждающая баня
2. Круглодонная колба на 50 мл, прямой холодильник, алонж, охлаждаемый приемник
3. Делительная воронка
4. Установка для перегонки из микровьюрца
5. Рефрактометр

В стакан помещают 5 г хлоруксусной кислоты и добавляют к ней 10 г толченого льда. Ставят стакан в ледяную воду и постепенно при перемешивании всыпают в него 5 г гидрокарбоната натрия (смесь вспенивается). После выделения углекислого газа к смеси прибавляют раствор 10 г нитрита натрия в 6 мл воды, тщательно перемешивают. Затем все выливают в круглодонную колбу на 50 мл, вносят кипяточный камешек, колбу соединяют с нисходящим холодильником. Приемник помещают в охлаждающую водяную баню. Нагревают реакционную смесь пламенем горелки сначала осторожно, затем сильнее (жидкость чернеет и пенится). В приемник отгоняется вода и бесцветное тяжелое масло. Отгонку заканчивают, когда в приемник перестанет поступать масло.

Нитрометан отделяют от воды при помощи делительной во-

8. Реакции конденсации

8.1. Оксим ацетона



Реактивы:

1. Ацетон – 1,5 мл
2. Гидроксиламин солянокислый – 2 г
3. Карбонат натрия (безводный, в порошке) – 1,5 г

Посуда и оборудование:

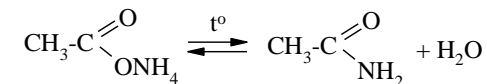
1. Грушевидная колба на 20 мл с обратным холодильником (со стоячей водой), ледяная баня
2. Установка для фильтрования под вакуумом
3. Установка для определения температуры плавления

В колбу наливают 7 мл воды и растворяют в ней 2 г солянокислого гидроксиламина и 1,5 г безводного карбоната натрия (выделяется много углекислого газа). Полученный раствор охлаждают хорошо в ледяной воде и при встряхивании к нему прибавляют 1,5 мл ацетона. Быстро присоединяют обратный холодильник (наблюдается разогревание и обильное выделение углекислого газа). Одновременно из раствора выделяются кристаллы оксима ацетона. Смесь еще охлаждают в ледяной бане 15 мин для увеличения выхода продукта. Выпавшие кристаллы отфильтровывают под вакуумом, сушат на фильтровальной бумаге. Т. пл. 60 °С

10. Что больше дезактивирует ароматическое ядро в реакциях S_E : нитро- или нитрозо- группа? Ответ поясните.
11. Может ли реакция нитрозирования служить качественной реакцией на амины? Ответ поясните химическими уравнениями.
12. Приведите примеры сульфлирующих агентов для ароматических соединений.
13. Почему при замене сульфогруппы в бензолсульфокислоте на гидроксил нужна твердая щелочь (щелочное плавление) и не годится использовать водный раствор щелочи?
14. Укажите особенности нитрования, сульфирования фенолов и аминов ароматического ряда. Ответ поясните. Напишите уравнения реакций.
15. В какие реакции по функциональной группе и ароматическому ядру вступает бензолсульфокислота?
16. Приведите примеры использования ароматических сульфокислот в промышленности.

ронки, сушат хлоридом кальция и перегоняют из микровьюрца, отбирая фракцию в интервале температур 98-103 °С.

4.4. Ацетамид



Реактивы:

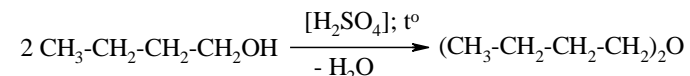
1. Ацетат аммония – 3 г
2. Уксусная кислота ледяная – 3 мл

Посуда и оборудование:

1. Грушевидная колба на 25 мл, соединенная с дефлегматором и прямым холодильником, алонж, охлаждаемый приемник (мерный цилиндр)
2. Грушевидная колба на 25 мл, насадка Вюрца с алонжем, часовое стекло.

В колбу помещают 3 г ацетата аммония и 3 мл ледяной уксусной кислоты. Собирают установку, в качестве приемника используют градуированный цилиндр на 5 мл. Смесь нагревают так, чтобы вода отгонялась в цилиндр со скоростью 3-4 капли в минуту. Нагревание ведут приблизительно 1-1,2 часа до тех пор, пока не перестанет капать вода (температура отгонки находится в интервале 80-160 °С). Затем дефлегматор заменяют насадкой Вюрца, соединенной с алонжем, и снова ведут перегонку, собирая фракцию, кипящую в интервале 213-230 °С на взвешенное часовое стекло.

4.5. Ди-н-бутиловый эфир



Реактивы:

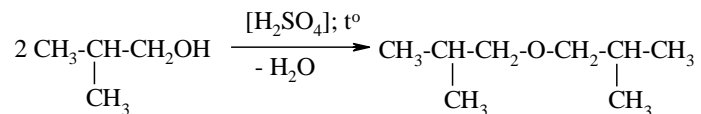
- 1-Бутанол – 5 мл
- Серная кислота ($\rho = 1,84$ г/мл) – 1 мл
- Хлорид кальция (безводный)

Посуда и оборудование:

- Грушевидная колба с обратным холодильником
- Грушевидная колба с прямым холодильником, алонж, приемник
- Делительная воронка
- Установка для перегонки из микровюрца
- Рефрактометр

В колбу помещают 5 мл 1-бутанола, 1 мл серной кислоты и кипяточный камешек, присоединяют обратный холодильник. Нагревают при умеренном кипении в течение часа. Далее добавляют в колбу 25 мл воды, заменяют обратный холодильник прямым и отгоняют эфир и воду. С помощью делительной воронки отделяют воду, а эфир промывают насыщенным раствором хлорида кальция. После промывки эфир переносят в сухую колбочку, высушивают хлоридом кальция и перегоняют, собирая фракцию в интервале температур 141-144 °С.

4.6. Диизобутиловый эфир

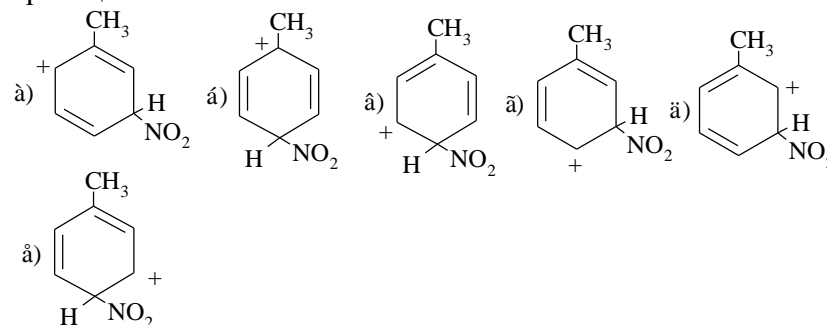


Реактивы:

- 2-Метил-1-пропанол (изобутанол) – 5 мл
- Серная кислота ($\rho = 1,84$ г/мл) – 1 мл
- Хлорид кальция (безводный)

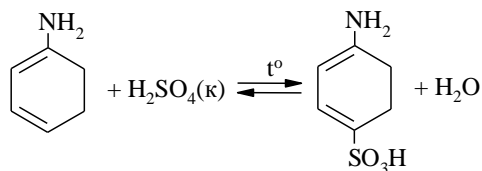
нитробензойная кислота, п-нитроацетанид)? Напишите 3-4 уравнения реакций.

- Какой из перечисленных нитрующих агентов является наиболее сильным?
 - HNO_3 конц.;
 - смесь HNO_3 конц. и H_2SO_4 конц.
 - смесь HNO_3 и ледяной уксусной кислоты;
 - смесь NaNO_3 и H_2SO_4 конц.
- Почему при нитровании алканов применяется разбавленная азотная кислота, а при нитровании бензола необходима концентрированная?
- Рассмотрите механизм нитрования толуола и найдите среди приведенных ниже карбокатионов те, которые являются предельными структурами σ -комплекса, образующегося в этой реакции.



- Как отличить нитротолуол от фенилнитрометана химическим способом? Напишите реакции, дайте пояснения.
- Почему при нитровании бензола нитрующей смесью в продуктах реакции практически отсутствует бензолсульфокислота?
- Сравните нитрование бензола и нафталина. Сделайте вывод о реакционной способности этих соединений в реакциях S_E .
- Назовите 3-4 ориентанта II рода. Покажите, что они оказывают дезактивирующее действие на ароматическое кольцо в реакциях S_E . Докажите, что ориентанты II рода в реакциях S_E ориентируют в м-положении, в реакциях S_N в о- и п-положения.

7.7. Сульфаниловая кислота (4-аминобензолсульфокислота)



Реактивы:

1. Анилин – 2 мл
2. Серная кислота ($\rho = 1,84$ г/мл) – 2,5 мл

Посуда и оборудование:

1. Грушевидная колба на 25 мл, термометр, воздушная баня
2. Установка для фильтрования под вакуумом

В колбочку вносят пипеткой (стараясь не смачивать стенки) 2 мл анилина и понемногу при осторожном перемешивании добавляют 2,5 мл концентрированной серной кислоты. Смесь сначала затвердевает, затем разжижается. Ее выдерживают на воздушной бане при температуре 180-190 °С в течение 1 часа. Термометр находится в реакционной смеси. После окончания выдержки удаляют термометр, смеси дают остыть до начала застывания и приливают к ней 10 мл горячей воды. Нагрев колбу до полного растворения осадка, дают ей медленно охладиться желательнее до 0°. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают под вакуумом и промывают 5 мл холодной воды.

7.8. Контрольные вопросы

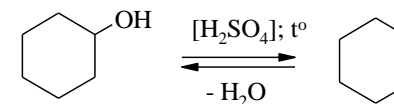
1. В какие химические реакции вступают анилин (N,N-диметиланилин, бензол, нафталин, бензойная кислота, ацетанилид)? Напишите 3-4 уравнения реакции.
2. В какие химические реакции вступает нитробензол (нитронафталин, п-нитрозо-N,N-диметиланилин, β -нафталинсульфокислота, сульфаниловая кислота, м-

Посуда и оборудование:

1. Грушевидная колба с обратным холодильником
2. Грушевидная колба с прямым холодильником, алонж, приемник
3. Делительная воронка
4. Установка для перегонки из микровьюрца
5. Рефрактометр

Синтез проводится по аналогии с синтезом ди-н-бутилового эфира. При перегонке продукта собирают фракцию с температурой кипения в интервале 119-121 °С.

4.7. Циклогексен



Реактивы:

1. Циклогексанол – 10 мл
2. Серная кислота ($\rho = 1,84$ г/мл) – 0,6 мл
3. Гидрокарбонат натрия
4. Хлорид кальция (безводный)

Посуда и оборудование:

1. Круглодонная колба на 25 мл, прямой холодильник, алонж
2. Делительная воронка
3. Установка для перегонки из микровьюрца
4. Рефрактометр

В колбу помещают 10 мл циклогексанола, 0,6 мл концентрированной серной кислоты и кипяточный камешек. Присоединяют прямой холодильник при помощи уголка. Нагревают на воздушной бане и отгоняют циклогексен и воду до прекращения выделения циклогексена. Отгон помещают в делительную во-

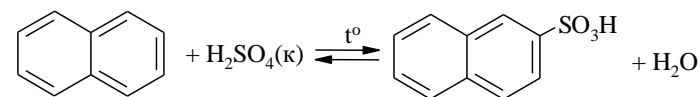
ронку, отделяют водный слой, а органический промывают раствором гидрокарбоната натрия до щелочной реакции, затем водой – до нейтральной. Циклогексен переносят в сухую колбочку, сушат хлоридом кальция и перегоняют из микровьюрца, собирая фракцию в интервале температур 81-83 °С.

Для подтверждения удачности синтеза можно воспользоваться качественной реакцией на двойную связь: при прибавлении к пробе продукта разбавленного раствора перманганата калия должно происходить его обесцвечивание.

4.7. Контрольные вопросы

1. В какие химические реакции вступают монохлоруксусная кислота (бензойная кислота, бутанол, ацетат аммония, п-нитроацетанилид)? Напишите 3-4 уравнения реакций.
2. В какие химические реакции вступает п-нитроанилин (ацетамид, нитрометан, бензол, дибутиловый эфир)? Напишите 3-4 уравнения реакций.
3. Приведите примеры декарбосилирования карбоновых кислот:
 - а) сплавлением со щелочами;
 - б) электролизом по Кольбе;
 - в) нагреванием в кислой среде.
4. Укажите условия декарбосилирования для соединений:
 - а) трихлоруксусная кислота
 - б) уксусная кислота
 - в) ацетоуксусная кислота
 - г) бензойная кислота
5. От чего зависит легкость термического декарбосилирования? Ответ поясните. Приведите примеры.
6. Как получить из уксусной кислоты метан и этан, используя реакции декарбосилирования?
7. Какие продукты будут получаться при электролизе фенилуксусной кислоты в присутствии брома?
8. Приведите примеры внутримолекулярной и межмолекулярной дегидратации различных классов органических соедине-

7.6. β-Нафталинсульфокислота (2-нафталинсульфокислота)



Реактивы:

1. Нафталин – 1 г
2. Серная кислота ($\rho = 1,84$ г/мл) – 1 мл

Посуда и оборудование:

1. Круглодонная колба на 10 мл, холодильник Либиха в качестве обратного, песочная баня
2. Установка для фильтрования под вакуумом

1 г нафталина вносят в колбу, присоединяют обратный холодильник и нагревают до расплавления нафталина, затем охлаждают и добавляют к затвердевшему нафталину 1 мл концентрированной серной кислоты. Очень осторожно нагревают смесь на пламени горелки, при встряхивании, в течение 1-2 минут до достижения полной однородности, затем выдерживают при температуре 180 °С (песочная баня) 10 минут, встряхивают каждые 2 минуты. При появлении на стенках холодильника кристаллов нафталина их осторожно счищают стеклянной палочкой.

Реакционную массу охлаждают, добавляют к полученной густой темной жидкости 2 мл воды и снова слегка нагревают смесь. При охлаждении до 15-20 °С выделяются кристаллы β-нафталинсульфокислоты. Их отфильтровывают под вакуумом на пористом фильтре (фильтр Шотта) и сушат на воздухе.

Примечание: нафталинсульфокислота очень хорошо растворима в воде, поэтому строго придерживайтесь указанного ее количества.

Реактивы:

1. Бензойная кислота – 2,4 г
2. Нитрат калия – 4,9 г
3. Серная кислота ($\rho = 1,84$ г/мл) – 11,5 мл
4. Гидроксид бария $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ – 6,5 г
5. Соляная кислота (10%-ный раствор)

Посуда и оборудование:

1. Химический стакан на 100 мл, термометр
2. Установка для фильтрации под вакуумом
3. Установка для перегонки с водяным паром
4. Установка для определения температуры плавления

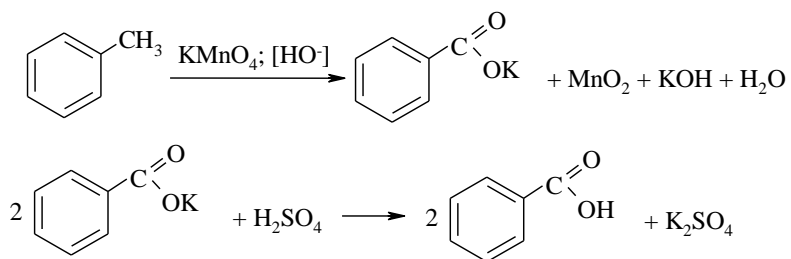
11,5 мл серной кислоты нагревают в стакане до 70°C и вносят при хорошем перемешивании смесь 2,4 г тщательно измельченной бензойной кислоты и порошкообразного нитрата калия (температура реакционной смеси не должна превышать 80°C). Смесь нагревают при постоянном перемешивании до 90°C и выдерживают при этой температуре час. Затем реакционную массу выливают в 100 мл холодной воды. Осадок отфильтровывают, промывают водой. Сырой продукт помещают в колбу для перегонки с паром и отгоняют непрореагировавшую бензойную кислоту. К остатку прибавляют 6,5 г гидроксида бария (до полного растворения). Горячий раствор фильтруют, дают охладиться, выпавшую бариевую соль м-нитробензойной кислоты отфильтровывают под вакуумом. Сырую соль гидролизуют кипячением с 35 мл 10%-ной соляной кислоты в течение 10 минут. Выпавшую после охлаждения кислоту отфильтровывают под вакуумом, промывают небольшим количеством воды, перекристаллизовывают из воды. Сушат и определяют температуру плавления (т. пл. 141°C).

ний: спиртов, амидов карбоновых кислот.

9. Какому правилу подчиняется внутримолекулярная дегидратация спиртов? Приведите пример, покажите условия реакции дегидратации, разберите механизм.
10. Рассмотрите механизм реакции образования простых эфиров из спиртов в присутствии серной кислоты. Укажите верные положения, объясняющие каталитическую роль серной кислоты:
 - а) увеличивает электрофильность атома углерода алкилирующего агента;
 - б) увеличивает нуклеофильность кислорода алкилируемого спирта;
 - в) связывает молекулу воды;
 - г) гидроксильная группа одной молекулы спирта протонируется и поэтому может замещаться на алкоксигруппу (RO^-), т.е. уходящей группой при этом является молекула воды.
11. Как получить третбутилэтиловый эфир по реакции Вильямсона? Обратите внимание на исходные вещества. Дайте пояснения.
12. Напишите уравнения реакции получения метилфенилового эфира.
13. Сравните по основности диметиловый и дифениловый эфиры.

5. Реакции окисления и восстановления

5.1. Бензойная кислота



Реактивы:

1. Перманганат калия – 3 г
2. Гидроксид калия (40%-ный раствор) – 1 мл
3. Толуол – 2 мл
4. Серная кислота (10%-ный раствор) – 10 мл
5. Сульфит натрия

Посуда и оборудование:

1. Круглодонная двугорлая колба на 100 мл с обратным холодильником
2. Фарфоровая чашка
3. Установка для фильтрования под вакуумом
4. Установка для определения температуры плавления

В колбу помещают 3 г хорошо растертого перманганата калия, 50 мл воды, 1 мл 40%-ного раствора гидроксида калия, 2 мл толуола и кипяточный камешек. Присоединяют холодильник, нагревают смесь на воздушной бане до кипения и кипятят 2-2,5 часа (умеренное кипение). Признаком окончания реакции служит исчезновение окраски перманганата калия.

Дальнейшую обработку реакционной массы можно проводить двумя способами.

Способ I. По окончании реакции проводят горячее фильтрование, охлаждают фильтрат и подкисляют его 10%-ным раство-

Реактивы:

1. Ацетанилид – 1 г
2. Уксусная кислота (ледяная) – 1 мл
3. Азотная кислота ($\rho = 1,4$ г/мл) – 0,4 мл
4. Серная кислота ($\rho = 1,84$ г/мл) – 2 мл

Посуда и оборудование:

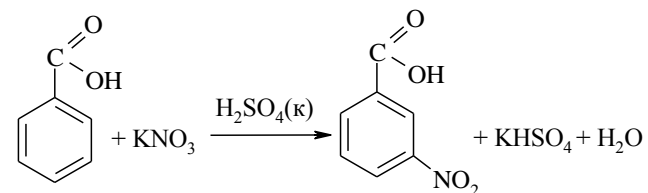
1. Грушевидная колба на 15 мл с обратным холодильником, охлаждающая баня
2. Установка для фильтрования под вакуумом

В колбу помещают 1 мл ледяной уксусной кислоты и 1 г измельченного ацетанилида, энергично встряхивают. Затем осторожно прибавляют через холодильник 2 мл серной кислоты. Смесь разогревается, ее охлаждают проточной водой. Далее по каплям через холодильник вводят 0,4 мл азотной кислоты (следите, чтобы температура не превышала 20 °С). После того как вся кислота будет прибавлена, смесь оставляют на 20 минут.

К содержимому в колбе добавляют кусочки льда и затем 8 мл ледяной воды. *m*-Нитроацетанилид выпадает в осадок. Колбу оставляют на 10 минут и затем отфильтровывают под вакуумом бледно-желтый осадок, промывают водой, а затем 3 каплями спирта. Продукт очищают перекристаллизацией из воды. Сушат на воздухе.

7.5. *m*-Нитробензойная кислота

Синтез проводить в вытяжном шкафу

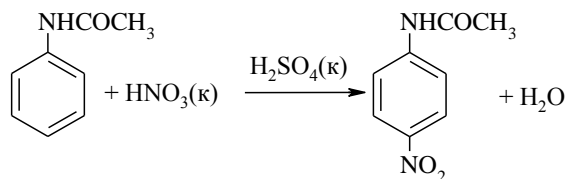


воде и добавляют к ней 8 г льда в виде мелких кусочков. Затем очень медленно (в течение 10 мин) в колбу приливают маленькими порциями приготовленный отдельно раствор 0,6 г нитрита натрия в 2 мл воды. После каждой порции реакцию смесь встряхивают и охлаждают в ледяной воде. Смесь окрашивается в коричневый цвет, и выделяются желтые кристаллы. После введения всего нитрита смесь оставляют в ледяной воде на 30 минут, затем кристаллы п-нитрозо-N,N-диметиланилина солянокислого отфильтровывают под вакуумом и промывают несколькими каплями спирта.

Б. Для выделения свободного N,N-диметил-п-нитрозоанилина помещают в стакан немного (четвертую часть) полученной соли и приливают по каплям при перемешивании 4 мл насыщенного раствора карбоната натрия. Образуется зеленое нерастворимое вещество. Добавляют 2 мл эфира и встряхивают, продукт растворяется. При помощи делительной воронки отделяют эфирный слой, переносят его в фарфоровую чашку, а водный слой экстрагируют еще 2 раза порциями по 2 мл эфира. Все эфирные вытяжки собирают в фарфоровую чашку, эфиру дают испариться при комнатной температуре в вытяжном шкафу. В чашке остаются ярко-зеленые кристаллы N,N-диметил-п-нитрозоанилина.

Примечание: При испарении эфира в вытяжном шкафу все нагревательные приборы должны быть отключены.

7.4. п-Нитроацетанилид (N-(4-нитрофенил)ацетамид)

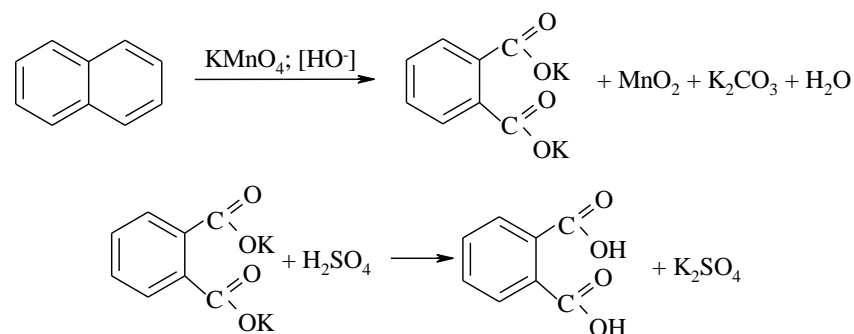


ром серной кислоты до кислой среды (по универсальной индикаторной бумаге), переносят в фарфоровую чашку, упаривают до уменьшения объема приблизительно наполовину и дают медленно остыть. Через 0,5-1 час выпавшую бензойную кислоту отфильтровывают под вакуумом.

Способ II. По окончании реакции смесь охлаждают, осторожно подкисляют 10%-ным раствором серной кислоты до кислой среды (по универсальной индикаторной бумаге) и добавляют небольшими порциями твердый сульфит натрия (или его концентрированный раствор) до полного обесцвечивания и исчезновения осадка. Жидкость переливают в фарфоровую чашку, упаривают до уменьшения объема приблизительно наполовину и дают медленно остыть. Через 0,5-1 час выпавшую бензойную кислоту отфильтровывают под вакуумом.

Для очистки продукт перекристаллизовывают из воды и сушат на воздухе.

5.2. орто-Фталевая кислота



Реактивы:

1. Нафталин – 1 г
2. Перманганат калия – 5 г
3. Гидроксид калия (40%-ный раствор) – 1 мл
4. Серная кислота (20%-ный раствор) – 5 мл
5. Сульфит натрия

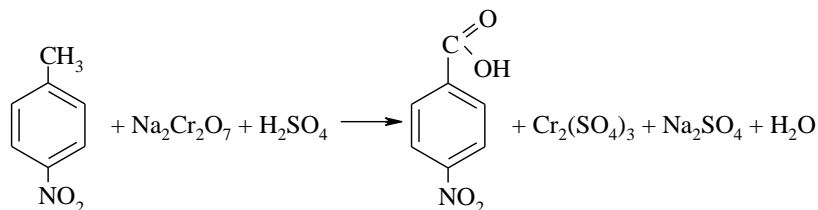
Посуда и оборудование:

1. Двугорлая колба на 100 мл с холодильником Либиха, используемым в качестве обратного
2. Фарфоровая чашка
3. Установка для фильтрования под вакуумом

В колбу помещают 1 г нафталина, 5 г хорошо растертого перманганата калия, 70 мл воды, 1 мл 40%-ного раствора гидроксида калия и кипяточный камешек. Смесь нагревают на воздушной бане до кипения и кипятят (умеренное кипение) до обесцвечивания перманганата калия (примерно 2 часа). При кипячении смеси нафталин частично возгоняется в холодильник, поэтому его время от времени счищают обратно в колбу стеклянной палочкой. После исчезновения окраски перманганата калия реакционную смесь охлаждают, подкисляют 20%-ным раствором серной кислоты до сильно кислой среды (по лакмусовой бумаге) и добавляют небольшими порциями твердый сульфит натрия (или его концентрированный раствор) до полного исчезновения осадка. Снова нагревают жидкость, переливают в фарфоровую чашку и упаривают наполовину, после чего дают остыть. Через час выпавшие кристаллы фталевой кислоты отфильтровывают под вакуумом. Очищают фталевую кислоту перекристаллизацией из воды.

5.3. *para*-Нитробензойная кислота

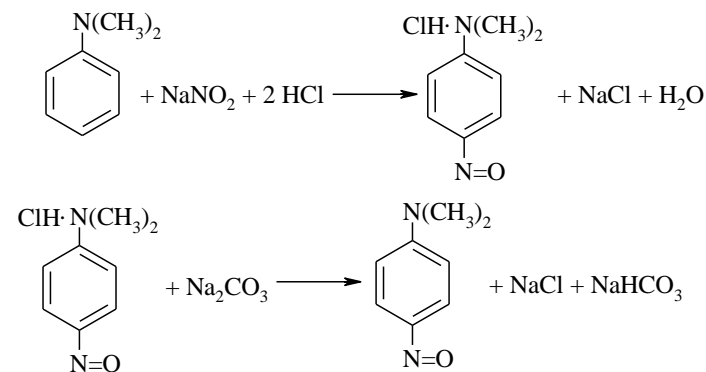
Синтез проводить в вытяжном шкафу



лочки стенки колбы. Полученные кристаллы отфильтровывают под вакуумом.

7.3. N,N-Диметил-*p*-нитроанилин

Синтез проводить в вытяжном шкафу



Реактивы:

1. N,N-Диметиланилин – 1 г
2. Соляная кислота ($\rho = 1,19$ г/мл) – 2 мл
3. Нитрит натрия – 0,6 г
4. Диэтиловый эфир – 2 мл $\times 3 = 6$ мл
5. Этанол
6. Карбонат натрия (насыщенный раствор)

Посуда и оборудование:

1. Грушевидная колба на 15 мл, охлаждающая баня
2. Установка для фильтрования под вакуумом
3. Делительная воронка
4. Фарфоровая чашка
5. Установка для определения температуры плавления

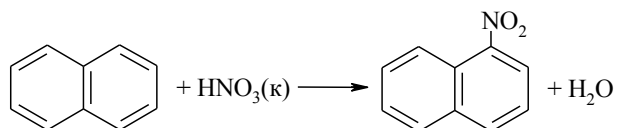
А. Все операции вести при наружном охлаждении ледяной водой. В колбе смешивают 1 г N,N-диметиланилина и 2 мл концентрированной соляной кислоты. Охлаждают смесь в ледяной

ем выливают в делительную воронку и ведут промывку сначала 10%-ным раствором карбоната натрия (до слабощелочной среды*), затем водой (до нейтральной среды). Промытый нитробензол переносят в сухую колбочку, бросают кусочки хлорида кальция, к колбе присоединяют дефлегматор и нагревают на водяной бане, пока жидкость не станет прозрачной. Высушенный нитробензол переносят в колбу Вюрца и перегоняют, отбирая фракцию с т. кип. 205-209 °С.

*рН среды определяют по водному слою

7.2. α -Нитронафталин (1-нитронафталин)

Синтез проводить в вытяжном шкафу



Реактивы:

1. Нафталин – 0,5 г
2. Азотная кислота ($\rho = 1,4$ г/мл) – 2 мл

Посуда и оборудование:

1. Грушевидная колба на 10 мл с холодильником Либиха, используемым в качестве обратного
2. Установка для фильтрования под вакуумом
3. Установка для определения температуры плавления

К 2 мл концентрированной азотной кислоты добавляют порциями при перемешивании 0,5 г нафталина. При встряхивании смесь темнеет уже на холоду. Нагревают на кипящей водяной бане 5 минут при частом встряхивании и затем выливают в 10 мл холодной воды. Нитронафталин выделяется в виде оранжевого масла, для начала кристаллизации потирают стеклянной па-

Реактивы:

1. *n*-Нитротолуол – 1,5 г
2. Бихромат натрия – 4,5 г
3. Дистиллированная вода – 24 мл
4. Серная кислота ($\rho = 1,84$ г/мл) – 6 мл
5. Гидроксид натрия (5%-ный раствор)

Посуда и оборудование:

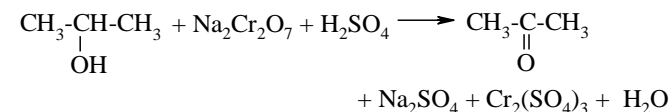
1. Двугорлая колба на 50 мл с обратным холодильником
2. Установка для фильтрования под вакуумом

В колбу вливают 9 мл воды, прибавляют 4,5 г бихромата натрия и 1,5 г *n*-нитротолуола. Затем осторожно по каплям прибавляют 6 мл концентрированной серной кислоты. Происходит разогревание, *n*-нитротолуол плавится и начинается энергичная реакция окисления. Ход процесса регулируется скоростью прибавления серной кислоты. Ее прибавляют с такой скоростью, чтобы избежать слишком бурного кипения.

Когда вся серная кислота будет прибавлена и саморазогревание прекратится, реакционную смесь выдерживают при слабом кипении в течение 0,5 часа.

После охлаждения реакционную смесь выливают в 15 мл холодной воды и вновь охлаждают. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой. Растворяют в 5%-ном растворе гидроксида натрия, осадок гидроксида хрома отфильтровывают под вакуумом, маточник подкисляют концентрированной серной кислотой до кислой среды по лакмусовой бумаге. Выпавшую *n*-нитробензойную кислоту отфильтровывают под вакуумом, промывают водой и сушат.

5.4. Ацетон



Реактивы:

1. Изопропанол – 4 мл
2. Бихромат натрия – 3 г
3. Серная кислота ($\rho = 1,84$ г/мл) – 3,6 мл

Посуда и оборудование:

1. Круглодонная двугорлая колба на 25 мл с обратным холодильником, водяная баня
2. Химический стакан
3. Установка для перегонки из микровьюрца, охлаждаемый приемник (мерный цилиндр)
4. Рефрактометр

В колбу помещают 4 мл изопропилового спирта и соединяют колбу с обратным холодильником. В стакане растворяют 3 г бихромата натрия в 12 мл воды. К раствору осторожно добавляют (из мерного цилиндра) 3,6 мл концентрированной серной кислоты. Осторожно порциями раствор хромой смеси переносят из стакана в колбу через верхний конец холодильника. Начинается бурная реакция, и смесь в колбе закипает. Прежде чем прибавить следующую порцию окислителя, необходимо подождать, чтобы реакция замедлилась*. Когда вся смесь будет прибавлена, колбу выдерживают на водяной бане (слабое кипение реакционной массы) в течение 10 минут.

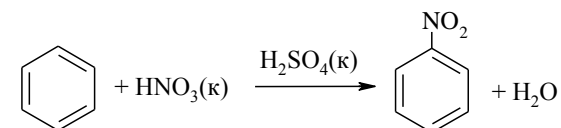
Затем осуществляют прямую перегонку из реакционной колбы ацетона, собирая фракцию, кипящую в пределах 55-60 °С. Ацетон отгоняют медленно (примерно 1 час) на водяной бане, собирая в мерный цилиндр, погруженный в стакан с ледяной водой.

*Эту операцию следует проводить в защитных очках

7. Реакции нитрования, нитрозирования и сульфирования

7.1. Нитробензол

Синтез проводить в вытяжном шкафу



Реактивы:

1. Бензол – 4,5 мл
2. Азотная кислота ($\rho = 1,4$ г/мл) – 5 мл
3. Серная кислота ($\rho = 1,84$ г/мл) – 6 мл
4. Карбонат натрия (10%-ный раствор)

Посуда и оборудование:

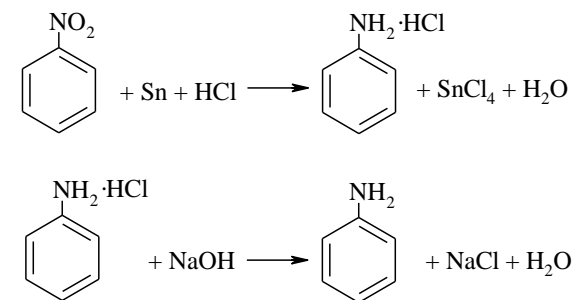
1. Круглодонная колба на 30 мл, дефлегматор, служащий воздушным холодильником, высотой 15 см.
2. Делительная воронка
3. Установка для перегонки из микровьюрца
4. Рефрактометр

В колбе осторожно при охлаждении смешивают азотную кислоту с серной. К смеси, охлажденной до комнатной температуры, постепенно (в 4 приема) добавляют бензол. После каждого прибавления бензола колбу несколько минут энергично встряхивают, присоединяя дефлегматор. Необходимо следить, чтобы температура реакционной смеси не превышала 50-60°С. В случае необходимости колбу охлаждают водой. После окончания прибавления колбу встряхивают еще 10 минут, затем выдерживают в бане с водой, нагретой до 60°С в течение получаса, каждые 5 минут вынимают колбу из бани и энергично встряхивают. Далее реакционную смесь выливают в 50 мл холодной воды, перемешивают, охлаждают, декантируют, остаток с органическим сло-

- дистый этил б) хлористый этил.
- На примере реакций R-Br со спиртовым раствором KOH покажите механизмы элиминирования E1 и E2.
 - Прохлорируйте этилбензол в ядро и боковую цепь. Механизмы этих реакций.
 - Дайте определение понятиям «основность» и «поляризуемость». Расположите следующие анионы по возрастанию их поляризуемости: F^- ; Cl^- ; Br^- ; I^-
 - Оптически активный 2-бромбутан реагирует с иодидом калия в условиях S_N2 -реакции. Напишите схему реакции. Изобразите переходное состояние. Каков стереохимический результат процесса?
 - Объясните, почему иодид-анион ускоряет реакцию гидролиза первичных хлористых алкилов.
 - Оптически активный 3-бром-3-метилгексан реагирует с иодидом калия в условиях S_N1 -реакции. Напишите механизм процесса. Изобразите пространственное строение промежуточной частицы. Каков стереохимический результат процесса?

5.5. Анилин

Синтез проводить в вытяжном шкафу



Реактивы:

- Нитробензол – 4 мл
- Олово гранулированное – 9 г
- Соляная кислота ($\rho = 1,19$ г/мл) – 20 мл
- Гидроксид натрия (8 М раствор)
- Хлорид натрия
- Гидроксид калия (натрия) твердый

Посуда и оборудование:

- Грушевидная колба на 100 мл с эффективным обратным холодильником
- Установка для перегонки с водяным паром
- Делительная воронка
- Установка для перегонки из микровьюрца
- Рефрактометр

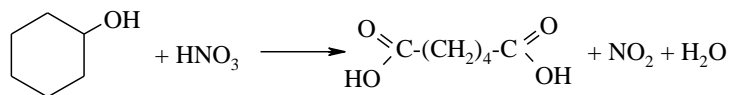
В колбу помещают 4 мл нитробензола и 9 г гранулированного олова. К смеси постепенно, порциями по 1 мл прибавляют 20 мл концентрированной соляной кислоты (если при прибавлении соляной кислоты начинается энергичная реакция, то реакционную колбу необходимо охладить). После прибавления всей кислоты колбу встряхивают и осторожно нагревают при слабом кипении 25-30 мин. Охладив смесь, переносят ее в колбу для пере-

гонки с водяным паром и добавляют к ней 8 М раствор гидроксида натрия до резко щелочной реакции и почти полного растворения осадка соединений олова (колбу встряхивают). Затем начинают отгонку анилина и воды. Перегонку ведут до тех пор, пока в приемник не будет поступать чистая вода (прозрачные капли).

Для увеличения выхода анилина проводят операцию высаливания. Добавляют хлорид натрия до образования насыщенного раствора. В делительной воронке отделяют органический слой от водного, сушат над твердой щелочью. Высушенный продукт отфильтровывают и перегоняют из микровюрца (с низкой отводной трубкой), собирая фракцию с температурой кипения 180-184 °С.

5.6. Адипиновая кислота

Синтез проводить в вытяжном шкафу за защитным экраном



Реактивы

1. Циклогексанол – 5 г
2. Азотная кислота ($\rho = 1,4$ г/мл) – 28 г

Посуда и оборудование:

1. Круглодонная колба на 150 мл, снабженная двурогим форштосом и капельной воронкой
2. Защитный экран
3. Установка для фильтрования под вакуумом

В круглодонную колбу на 150 мл помещают 28 г азотной кислоты, нагревают на сетке до кипения и к кипящей кислоте из капельной воронки со скоростью 5-8 капель в минуту прибавля-

6.4. Иодоформ



Исходные вещества:

1. Этанол – 1 мл
2. Иод кристаллический – 1 г
3. Гидроксид натрия (10%-ный раствор)

Посуда и оборудование:

1. Грушевидная колба на 10 мл с обратным холодильником, водяная баня
2. Установка для фильтрования под вакуумом
3. Установка для определения температуры плавления

В колбу помещают 1 г иода, 1 мл спирта и встряхивают смесь. Затем добавляют 10 мл воды, при этом растворившийся в спирте избыток иода выпадает в осадок. Смесь нагревают на водяной бане (до 70 °С) и по каплям через обратный холодильник добавляют раствор гидроксида натрия.

Реакционную смесь встряхивают и греют на водяной бане. Щелочь добавляют до исчезновения кристаллов иода. Одновременно из жидкости начинает выделяться светло-желтый порошкообразный осадок иодоформа. Теплую смесь оставляют отстаиваться 10-15 минут, после чего охлаждают, осадок отфильтровывают под вакуумом.

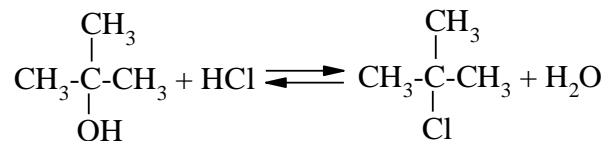
Примечание: при добавлении щелочи очень интенсивно встряхивайте, избыток щелочи ведет к гидролизу иодоформа.

6.5. Контрольные вопросы

1. На примере гидролиза этилбромида и третбутилбромида проиллюстрируйте механизмы $\text{S}_{\text{N}}1$ и $\text{S}_{\text{N}}2$. Как изменится скорость реакции, если вместо бромистого этила взять: а) ио-

лочной среды и снова водой до нейтральной. Переливают бромистый бутыл в сухой приемник и высушивают с помощью хлорида кальция. Высушенный продукт перегоняют с микровьюрца, собирая фракцию, кипящую в пределах 98-103 °С.

6.3. Хлористый третбутил (2-метил-2-хлорпропан)



Реактивы:

1. 2-Метил-2-пропанол (третбутиловый спирт) – 3,7 г
2. Соляная кислота ($\rho = 1,19$ г/мл) – 7,4 г
3. Гидроксид натрия (5%-ный раствор)
4. Хлорид кальция (безводный) – 5 г

Посуда и оборудование:

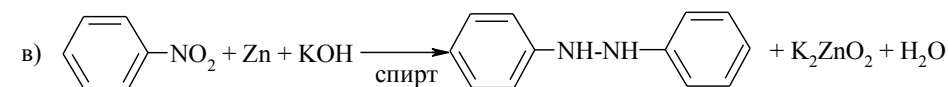
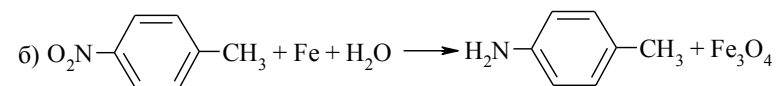
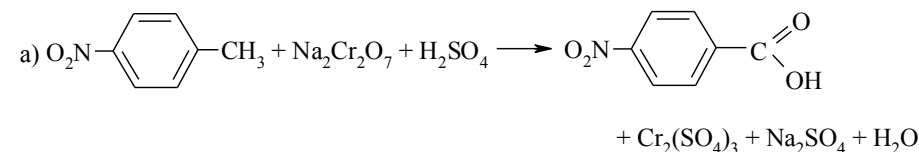
1. Делительная воронка
2. Установка для перегонки из микровьюрца
3. Рефрактометр

В делительную воронку помещают 2-метил-2-пропанол и концентрированную соляную кислоту. Смесь взбалтывают и дают отстояться в течение 15-20 мин. Отделяют нижний слой, верхний промывают 5%-ным раствором гидрокарбоната натрия, затем водой до нейтральной реакции. Полученный продукт взбалтывают с 5 г хлорида кальция, ставшую прозрачной жидкость фильтруют в микровьюрц. Перегоняют с эффективным холодильником, собирая фракцию 49-52 °С.

ют 5 г циклогексанола. НЕОБХОДИМО СЛЕДИТЬ ЗА ТЕМ, ЧТОБЫ В HNO_3 ДО НАЧАЛА КИПЕНИЯ НЕ ПОПАЛО НИ КАПЛИ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА, В ПРОТИВНОМ СЛУЧАЕ МОЖЕТ ПРОИЗОЙТИ ВЗРЫВ. В начале реакция протекает очень бурно, вследствие чего требуется осторожное прибавление циклогексанола. После окончания прибавления реакцию смесь кипятят еще 15 минут, выливают в стаканчик и охлаждают льдом. Адипиновую кислоту отфильтровывают под вакуумом на фильтре Шотта, промывают 5 мл ледяной воды и сушат на воздухе.

5.7. Контрольные вопросы

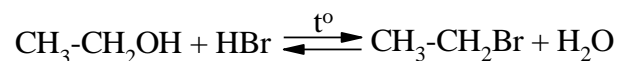
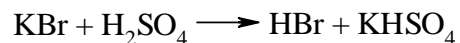
1. Уравняйте методом полуреакций окислительно-восстановительные реакции:



2. Почему толуол обесцвечивает раствор перманганата калия при нагревании, а бензол нет?
3. Почему при окислении моноалкилбензолов конечным продуктом окисления всегда является бензойная кислота?
4. Приведите схемы восстановления нитробензола в кислой, нейтральной и щелочной средах. Назовите промежуточные продукты восстановления.

6. Реакции синтеза галогеналканов

6.1. Бромистый этил (бромэтан)



Реактивы:

1. Этанол (95%) – 6,5 г
2. Бромид калия – 11,9 г или бромид натрия – 10,3 г
3. Серная кислота ($\rho = 1,84$ г/мл) – 27,4 г
4. Хлорид кальция (безводный)

Посуда и оборудование:

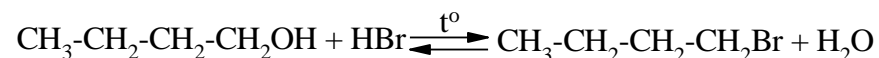
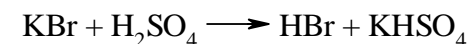
1. Круглодонная колба на 100 мл, дефлегматор, водяной холодильник, алонж, плоскодонная колба на 50 мл
2. Делительная воронка, сухой приемник с пробкой
3. Установка для перегонки из микровьюрца
4. Рефрактометр

В круглодонную колбу наливают спирт, 6 мл воды, затем при перемешивании и охлаждении постепенно приливают концентрированную серную кислоту. Смесь охлаждают до комнатной температуры и прибавляют тонко растертый бромид калия. Чтобы избежать потерь легко летучего бромистого этила, в приемник наливают немного воды, бросают несколько кусочков льда и погружают в воду конец алонжа. Если во время перегонки жидкость из приемника будет подниматься в алонж, то приемник опускают настолько, чтобы конец алонжа был лишь немного погружен в воду или поворачивают алонж в сторону.

По окончании реакции бромистый этил (нижний слой) при помощи делительной воронки отделяют от воды, помещают в сухую колбу и высушивают над хлоридом кальция. Высушенный бромистый этил переливают в перегонную колбу (мик-

ровьюрц), добавляют кипяточный камешек и перегоняют на водяной бане, собирая дистиллят в сухой приемник, помещенный в охлаждающую смесь. Температура кипения 38-39 °С.

6.2. Бромистый бутил (1-бромбутан)



Реактивы:

1. 1-Бутанол – 5 мл
2. Бромид калия – 8,5 г или бромид натрия – 7,4 г
3. Серная кислота ($\rho = 1,84$ г/мл) – 5 мл
4. Гидрокарбонат натрия (10%-р-р)
5. Хлорид кальция (безводный)

Посуда и оборудование:

1. Круглодонная колба на 25 мл, снабженная обратным холодильником
2. Та же колба, уголок, прямой холодильник
3. Делительная воронка
4. Установка для перегонки из микровьюрца
5. Рефрактометр

В колбу наливают 9 мл воды, прибавляют тонко растертый бромид калия и 1-бутанол. При встряхивании порциями приливают серную кислоту. Присоединяют обратный холодильник и нагревают на воздушной бане до умеренного кипения и кипятят в течение часа. После окончания нагревания реакцию смесь охлаждают, заменяют с помощью стеклянного уголка обратный холодильник на нисходящий и отгоняют бромистый бутил. Сырой продукт может содержать следы брома. При наличии буровой окраски бромистый бутил промывают в делительной воронке раствором сульфита натрия, затем раствором соды до ще-