ПРЕПАРАТИВНАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ПЕРЕВОД С ПОЛЬСКОГО
В. В. ШПАНОВА и В. С. ВОЛОДИНОЙ

ПОД ОБЩЕЙ РЕДАКЦИЕЙ
докт. хим. наук Н. С. ВУЛЬФСОНА

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1959

547
П11

13-5

В книге собраны подробные прописи синтезов большого числа органических соединений, приведена аппаратура, применяющаяся в лаборатории органического синтеза, дана характеристика наиболее важных растворителей и кратко описаны неорганические препараты, наиболее часто используемые при органических синтезах.

Книга может служить практическим пособием при выполнении учебных и препаративных работ по органическому синтезу в учебных и в научно-исследовательских лабораториях.

PREPARATYKA ORGANICZNA

PRACA ZBIOROWA

pod redakcją

Komitetu Redakcyjnego

Przewodniczący:
prof. dr Wanda Polaczkowa

Członkowie:
mgr Teresa Bisanzowa, prof. dr Bolesław Bochwic, dr mgr inż. Jarosław Böhm, prof. mgr inż. Jerzy Ciechanowski, dr Maria Trenkner

WARSZAWA 1954
PAŃSTWOWE WYDAWNICTWA TECHNICZNE

СОДЕРЖАНИЕ

Из предисловия к польскому изданию 17

Предисловие к русскому изданию 18

Глава 1. Теоретические основы лабораторной практики 19

А. Некоторые важнейшие сведения из физической химии 19
Перегонка 20
Кристаллизация 32
Возгонка 43
Действие осушающих средств 44
Экстракция 46
Абсорбция 47
Адсорбция 48
Б. Теоретические основы перегонки, применяемой в лабораторной практике . . 55
Обычная перегонка 55
Перегонка с водяным паром 56
Фракционная перегонка 57
В. Специальные методы разделения органических веществ 64
Азеотропия. Понятие диапазона 64
Полиазеотропные системы 66
Применение азеотропной перегонки для разделения органических веществ . . 66
Кристаллизация 69
Литература 73

Глава II. Техника лабораторных работ 74

А. Лабораторное оборудование 74
Сорта стекла, применяемые для изготовления лабораторной посуды и приборов 74
Лабораторные приборы и посуда 75
Б. Выполнение основных операций в лаборатории 88
Мытье, чистка и сушка стеклянных приборов 88
Нагревание 90
Охлаждение 92
Перемешивание 92
Поглощение вредных газов 95
Очистка и сушка газов 95
Измерение температуры 97
Фильтрование 98
В. Очистка органических веществ 101
Кристаллизация 101
Экстракция 108
Сублимация 111
Сушка 113
Перегонка 117
Г. Методы определения физических констант вещества 143
Определение температуры плавления 144
Определение температуры кипения 146
Определение плотности жидкости 148
Литература 148

Глава III. Безопасность работы 149

Пожары и тепловые ожоги 149
Химические ожоги 151
Порезы и ранения 152
Отравления 153

Глава IV. Очистка и получение растворителей и вспомогательных препаратов . . . 156

А. Очистка и высушивание растворителей . . . 156
Эфир . . . 156
Этиловый спирт . . . 157
Метиловый спирт . . . 158
Ацетон . . . 158
Бензол . . . 159
Петролейный эфир . . . 159
Этилацетат . . . 159
Сероуглерод . . . 160
Пиридин . . . 160
Нитробензол . . . 160
Симметричный тетрахлорэтан . . . 161
Хлороформ . . . 161
Четыреххлористый углерод . . . 161
Диоксан . . . 161
Б. Получение вспомогательных веществ . . . 162
Хлористый водород . . . 162
Бромистый водород . . . 163
Бромистоводородная кислота . . . 164
Иодистый водород . . . 164
Иодистоводородная кислота . . . 165
Цианистый водород . . . 165
Хлор . . . 165
Аммиак . . . 166
Двуокись углерода . . . 166
Окись углерода . . . 167
Сернистый газ . . . 167
Сероводород . . . 167
Фосген . . . 167
Азот . . . 168
Водород . . . 168
Хлорсульфоновая кислота . . . 168
Хлористый тионил . . . 169
Хлористый сульфурил . . . 169
Концентрированная азотная кислота . . . 169
Серная кислота . . . 169
Однохлористая медь . . . 170
Однобромистая медь . . . 170
Цианистая медь . . . 170
Цианистый цинк . . . 171
Медный порошок . . . 171
Амальгама алюминия . . . 171
Двуокись свинца . . . 172
Безводный ацетат натрия . . . 172
Безводный сульфат меди . . . 172
Безводный хлористый алюминий . . . 172

Глава V. Непосредственное введение галоидов в органические соединения . . . 174

Хлорирование и бромирование . . . 175
Хлорирование и бромирование ароматических углеводородов . . . 176
Хлорирование и бромирование карбоновых кислот . . . 176
Хлорирование и бромирование альдегидов и кетонов . . . 177
Галоидирование простых эфиров . . . 178
Хлорирование и бромирование фенолов и аминов . . . 178
Действие гипогалоидных кислот и их солей . . . 178
Иодирование . . . 179
1. Хлоруксусная кислота . . . 181
2. Этиловый эфир α-бромизомасляной кислоты . . . 182
А. Бромангидрид α-бромизомасляной кислоты . . . 183
Б. Этиловый эфир α-бромизомасляной кислоты . . . 183
3. Хлороформ . . . 183
4. Иодоформ . . . 184
5. Хлористый бензил (хлорирование толуола в жидкой фазе) . . . 185
6. Хлористый бензил (хлорирование толуола в газовой фазе) . . . 186
7. α-Хлорэтилбензол . . . 187
8. Хлористый бензилиден . . . 188
9. Бензотрихлорид . . . 190

10. Бромбензол 190
11. 6-Хлор-2-нитротолуол и 4-хлор-2-нитротолуол 192
12. *п*-Броманизол 194
13. *о*-Хлорбензальдегид 195
14. 2,6-Дихлорбензальдегид 197
15. α-Бромнафталин. Метод *а* 198
16. α-Бромнафталин. Метод *б* 199
17. Эозин 199
А. Тетрабромфлуоресцеин 200
Б. Эозин—натриевая соль тетрабромфлуоресцеина 200
В. Эозин—аммонийная соль тетрабромфлуоресцеина 200
18. 3-Хлорбензантрон. 201
19. 3-Бромпиридин 202
А. Пербромид бромгидрата пиридина 203
Б. 3-Бромпиридин 203
20. Диэтилхлорфосфат 205
Литература 205

Глава VI. Нитрование 208

Нитрование азотной кислотой 209
Нитрование смесью азотной и серной кислот 211
Нитрование при помощи других нитрующих агентов 212
21. Нитробензол 214
22. *о*- и *п*-Нитротолуол 215
23. *о*- и *п*-Нитроэтилбензол 217
24. α-Нитронафталин 218
25. *м*-Динитробензол 219
26. 2,4-Динитротолуол 220
27. 1,5- и 1,8-Динитронафталин 221
28. *о*- и *п*-Нитрофенол 222
29. *о*- и *п*-Нитрохлорбензол 224
30. 1-Хлор-2,4-динитробензол 225
31. *м*-Нитробензальдегид 226
32. *м*-Нитробензойная кислота 227
33. *п*-Нитроацетанилид 228
34. 5-Нитро-2-аминоанизол 229
А. Смесь изомерных нитроацетиланизидинов 229
Б. 5-Нитро-2-аминоанизол 229
35. 1,5-Динитроантрахинон 230
Литература 231

Глава VII. Нитрозирование 233

36. Диацетил 234
37. *п*-Нитрозофенол 235
38. Хлоргидрат диметиламина 236
А. Хлоргидрат *п*-нитрозодиметиланилина 237
Б. Хлоргидрат диметиламина 237
39. ω-Изонитрозоацетофенон 239
40. α-Нитрозо-β-нафтол 240
Литература 241

Глава VIII. Сульфирование 242

Сульфирование ароматических соединений 243
Сульфирование гетероциклических соединений 248
Сульфирование насыщенных алифатических соединений 248
Сульфирование ненасыщенных алифатических соединений 249
Побочные продукты реакции сульфирования 250
Выделение сульфокислот 251
41. Бензолсульфокислота (натриевая соль) 251
42. Дифенилсульфон 252
43. Бензолдисульфокислота-1,3 (натриевая соль) 254
44. β-Нафталинсульфокислота (натриевая соль) 254
45. Сульфаниловая кислота 256
46. Ортаниловая кислота 257
47. Метаниловая кислота 259
А. *м*-Нитробензолсульфокислота 259
Б. Метаниловая кислота 260

48. 4-Амино-3-метилбензолсульфокислота 261
49. 5-Хлор-2-аминобензолсульфокислота 263
50. Нафтионовая кислота 264
51. 2-Аминонафталинсульфокислота-1 (натриевая соль) 266
А. 2-Оксинафталинсульфокислота-1 266
Б. 2-Аминонафталинсульфокислота-1 267
52. 2-Оксинафталин-6-сульфокислота (натриевая соль) 268
53. 2-Оксинафталиндисульфокислота-6,8 (калиевая соль) и 2-оксинафталиндисульфокислота-3,6 (натриевая соль) 269
54. Антрахинонсульфокислота-1 (калиевая соль) 271
55. Антрахинонсульфокислота-2 (натриевая соль) 273
56. Пиридинсульфокислота-3 (аммониевая соль) 275
57. Бензолсульфохлорид 277
58. *о*- и *п*-Толуолсульфохлориды 277
59. *м*-Нитробензолсульфохлорид 279
60. 2-Метилнафталинсульфокислота-6 (натриевая соль) 279
Литература 280

Глава IX. Непосредственное аминирование ароматических соединений (реакция Турского) 283

61. Метаниловая кислота 284
62. 1- и 2-Аминоантрахинон 285
Литература 286

Глава X. Реакция Чичибабина 287

63. 2-Аминопиридин 288
64. 2,6-Диаминопиридин 289
Литература 290

Глава XI. Реакции алкилирования и ацилирования 291

А. Реакция Фриделя—Крафтса 291
Алкилирование ароматических соединений 291
Ацилирование ароматических соединений 295
Б. Реакция Гаттермана—Коха 298
В. Перегруппировка Фриса 299
Г. Алкилирование спиртами в присутствии серной кислоты 301
65. Этилбензол 302
66. Ацетофенон. Метод *а* 303
67. Ацетофенон. Метод *б* 304
68. Бензофенон. Метод *а* 305
69. Бензофенон. Метод *б* 306
70. *о*-Бензоилбензойная кислота 307
71. 2-Ацетилнафталин 309
72. 2-Пропионил-6-метоксинафталин 310
73. Фенилдихлорфосфин 311
74. 1-Ацетил-2-оксинафталин 313
75. *п-трет*-Амилфенол 314
Литература 315

Глава XII. Хлорметилирование 317

76. Хлористый бензил 319
77. *п*-Ксилилендихлорид 320
А. Хлорметиловый эфир 321
Б. *п*-Ксилилендихлорид 321
78. α-Хлорметилнафталин 322
Литература 323

Глава XIII. Реакция Реймера—Тимана 325

79. 2-Оксинафтойный-1 альдегид 326
Литература 327

Глава XIV. Получение ароматических оксикислот карбоксилированием фенолов (реакция Кольбе) 328

80. Салициловая кислота 329
81. 2,4-Диоксибензойная кислота 330
82. 2,5-Диоксибензойная кислота 331
83. 5-Оксипиколиновая кислота 333
Литература 334

Глава XV. Получение простых эфиров 336
Получение простых эфиров дегидратацией спиртов 336
Получение простых эфиров действием диазометана на фенолы 338
Получение эфиров действием диалкилсульфатов на феноляты 339
Получение простых эфиров действием галоидопроизводных на алкоголяты и фенолы 340
84. Этиловый эфир 342
85. Метиловый эфир β-нафтола 343
86. Этиловый эфир β-нафтола 344
87. Феноксиацетон 345
88. *о*-Нитроанизол 346
89. Фениловый эфир 347
90. Анизол 348
91. 3,4,5-Триметоксибензойная кислота 349
92. *п*-Хлорфенетол 350
Литература 351

Глава XVI. Получение сложных эфиров 353
Непосредственная этерификация 353
Получение сложных эфиров из галоидных алкилов и солей кислот 355
Ацилирование спиртов и фенолов 355
Алкоголиз 356
93. Этиловый эфир муравьиной кислоты. Метод *а* 357
94. Этиловый эфир муравьиной кислоты. Метод *б* 358
95. Этилацетат 359
96. Изоамилацетат 359
97. Этиловый эфир хлоруксусной кислоты 360
98. Этиловый эфир щавелевой кислоты 361
99. Этиловый эфир циануксусной кислоты 362
100. Диэтиловый эфир малоновой кислоты 364
101. Этиловый эфир бензойной кислоты 365
102. Метиловый эфир салициловой кислоты 366
103. Изоамиловый эфир салициловой кислоты 367
104. *н*-Бутиловый эфир *п*-аминобензойной кислоты и его пикрат 368
А. *н*-Бутиловый эфир *п*-аминобензойной кислоты 368
Б. Пикрат бутезина 369
105. Амилнитрит 369
106. Моноацетат и диацетат целлюлозы 370
А. Моноацетат целлюлозы 370
Б. Диацетат целлюлозы 371
107. Динитрат целлюлозы 371
108. Октаацетилсахароза 372
109. Ацетилсалициловая кислота. Метод *а* 373
110. Ацетилсалициловая кислота. Метод *б* 374
111. Ацетилсалициловая кислота. Метод *в* 375
112. *п*-Крезилацетат 376
113. β-Нафтилацетат 377
114. Диаллилфталат 377
115. Фениловый эфир салициловой кислоты (салол) 378
116. Фениловый эфир бензойной кислоты 379
117. Метиловый эфир *п*-толуолсульфокислоты 380
118. Диэтилфосфит 381
119. Диацетат гликоля 382
120. Бензилацетат 383
121. Этиловый эфир ортомуравьиной кислоты 384
122. Этиловый эфир фенилуксусной кислоты 385
123. Этиловый эфир фенилортоуксусной кислоты 386
А. Хлоргидрат иминоэфира 386
Б. Этиловый эфир фенилортоуксусной кислоты 386
Литература 387

Глава XVII. Ацилирование аминов 389
124. Ацетанилид 390
125. Ацетил-*о*-анизидин 391
126. Бензанилид 392
127. *п*-Ацетаминобензойная кислота 393
А. *п*-Ацетотолуидин 393
Б. *п*-Ацетаминобензойная кислота 393

128. Фенацетин. Метод *а* 394
129. Фенацетин. Метод *б* 395
А. *п*-Ацетаминофенол 395
Б. Фенацетин 395
130. Анилид *м*-нитробензосульфокислоты 396
Литература 397

Глава XVIII. Алкилирование аминов и реакция Лейкарта 399
А. Алкилирование и арилирование аминов 399
131. Аминоуксусная кислота 401
132. Диэтиланилин 402
133. N-Этаноланилин 403
134. Моно-, ди- и триэтаноламины 404
135. Оксиметилмочевина 408
136. N-Фенилантраниловая кислота 409
Б. Реакция Лейкарта 410
137. Хлоргидрат триметиламина 411
138. 2-Амино-1-фенилпропан 413
Литература 414

Глава XIX. Реакция Вюрца и Фиттига—Толленса 416
139. Дифенилэтан 417
Литература 418

Глава XX. Реакция замещения гидроксильной группы на галоиды 419
Замещение гидроксильной группы в спиртах 419
Замещение гидроксильной группы в кислотах 422
140. Бромистый этил 423
141. Иодистый метил и иодистый этил 424
Иодистый этил 425
142. Этиленхлоргидрин 426
А. Однохлористая сера 426
Б. Этиленхлоргидрин 426
143. Иодистый изопропил 427
144. Хлористый ацетил 428
145. Хлористый циннамоил 429
Литература 430

Глава XXI. Различные реакции замещения 432
А. Замена галоида на аминогруппу по методу Габриэля 432
146. Бензиламин 433
147. 5-Бром-3-аминопиридин 434
Б. Замена галоида на $OCOCH_3$ 435
148. Уксусный ангидрид 435
В. Замена галоида на нитрильную группу 436
149. Этиленциангидрин 436
150. Метиловый эфир циануксусной кислоты 437
А. Натриевая соль циануксусной кислоты 437
Б. Метиловый эфир циануксусной кислоты 438
151. Цианистый бензил 439
Г. Замена галоида на нитрогруппу 441
152. Нитрометан 441
Д. Замена сульфогруппы на гидроксильную группу 442
153. Фенол 442
154. *м*-Аминофенол 443
155. β-Нафтол 444
156. Ализарин 445
157. 3-Оксипиридин 446
Е. Замена сульфогруппы на аминогруппу 447
158. 1-Аминоантрахинон 447
159. 2-Аминоантрахинон 448
Ж. Замена сульфогруппы на галоид 450
160. 1-Хлорантрахинон 450
З. Замена гидроксильной группы на аминогруппу по методу Буше 451
161. 2-Нафтиламин 451
Литература 451

Глава XXII. Диазотирование и некоторые реакции диазосоединений 453
Диазотирование 455
Реакции диазосоединений с отщеплением азота 457
162. Фенол 459
163. Гваякол 460
164. Иодбензол 462
165. *м*-Хлортолуол 463
166. 2,6-Дихлортолуол 465
А. Раствор медного комплекса 465
Б. Раствор диазосоединения 465
В. 2,6-Дихлортолуол 466
167. *п*-Бромнитробензол 466
А. Сернокислый *п*-нитрофенилдиазоний 467
Б. *п*-Бромнитробензол 467
168. 2-Хлор-5-нитроанизол 468
169. *о*-Фторанизол 469
170. Бензонитрил 470
171. *о*-Метоксибензонитрил 471
172. *п*-Динитробензол 472
173. Хлоргидрат фенилгидразина 473
Литература 475

Глава XXIII. Азосочетание 476
Правила определения места сочетания 476
Условия проведения сочетания 478
174. Хлоргидрат 4′-сульфамидо-2,4-диаминоазобензола 480
175. Кислотный оранжевый 481
176. Кислотный красный С 482
177. Прямой диазочерный С 483
178. Прямой бордо 485
А. Диазотирование бензидина 485
Б. Сочетание I 486
В. Сочетание II 486
179. Дианиловый синий G 487
180. 5-Амино-2-оксибензойная кислота 488
Литература 489

Глава XXIV. Восстановление и каталитическое гидрирование 490

А. Восстановление 490
Восстановление амальгамой натрия 490
Восстановление натрием и спиртом (метод Буво и Блана) 492
Восстановление нитросоединений и их производных 494
Восстановление оловом и хлористым оловом 494
Восстановление железом и сульфатом закисного железа 496
Восстановление цинком 497
Восстановление сульфидами натрия и аммония 498
Восстановление гидросульфитом натрия 498
Восстановление иодистым водородом 499
Восстановление амальгамой цинка (метод Клемменсена) 499
181. 2,3,4,5-Тетрагидротерефталевая кислота и ее метиловый эфир 501
А. Амальгама натрия 501
Б. 2,3,4,5-Тетрагидротерефталевая кислота 502
В. Метиловый эфир 2,3,4,5-тетрагидротерефталевой кислоты 503
182. Гидрат пинакона 504
183. β-Фенилэтиловый спирт 505
184. Анилин 507
Метод *а*. Восстановление оловом в присутствии соляной кислоты 507
Метод *б*. Восстановление железом в присутствии соляной кислоты 507
185. *о*-Анизидин 508
186. Хлоргидрат 1-амино-2-нафтола 509
187. *о*- и *п*-Толуидины 510
Разделение *о*- и *п*-толуидинов 510
188. 6-Хлор-2-аминотолуол 512
189. α-Нафтиламин 513
190. Фенилгидроксиламин 513
191. *п*-Аминодиметиланилин 514
192. Гидразобензол 515

193. *n*-Аминофенол 516
А. *n*-Нитрозофенол 517
Б. *n*-Аминофенол 517
194. *м*-Нитроанилин 518
А. Многосернистый натрий 518
Б. *м*-Нитроанилин 519
195. Гидрокоричная кислота 519
196. Гидрохинон 521
Б. Восстановление водородом в присутствии катализаторов 522
197. ω-Бензилацетофенон 532
В. Каталитическое гидрирование под давлением 533
198. Пиперидин 534
199. Метаниловая кислота 534
200. γ-Фенилпропиловый спирт 535
201. Адреналин 535
Литература 536

Глава XXV. Реакции гидролиза 539

Гидролиз галоидопроизводных углеводородов 539
Гидролиз сложных эфиров 541
Гидролиз ортоэфиров и ацеталей 542
Гидролиз нитрилов 542
Гидролиз амидов 543
202. Бензиловый спирт 543
203. *n*-Ксилиленгликоль 544
204. *n*-Нитрофенол 545
205. 2,4-Динитрофенол 546
206. Гликоль 547
207. Мыло 548
208. Мочевина 549
209. Фенилуксусная кислота. Метод *а*. Гидролиз в щелочной среде 550
210. Фенилуксусная кислота. Метод *б*. Гидролиз в кислой среде 551
211. *n*-Нитрокоричная кислота 552
212. β-(*n*-Толилсульфонил)-пропионовая кислота 552
213. *n*-Нитроанилин 553
214. *n*-Аминобензойная кислота 554
А. Хлоргидрат *n*-аминобензойной кислоты 554
Б. *n*-Аминобензойная кислота 554
215. 2-Хлор-5-нитрофенол 555
216. Бензальдегид 556
Литература 557

Глава XXVI. Реакции присоединения 559

Присоединение галоидов к этиленовым соединениям 559
Присоединение галоидов к ацетиленовым соединениям 561
Присоединение галоидоводородов 561
Присоединение кислот типа HOX 562
Присоединение кислорода 563
Присоединение озона 563
Одновременное присоединение кислорода и воды 563
Присоединение кислот к непредельным соединениям 563
Присоединение воды к непредельным соединениям с ацетиленовыми связями 564
Присоединение органических кислот к непредельным соединениям с ацетиленовыми связями 564
Реакция присоединения к активированным ненасыщенным системам 565
Реакции присоединения к соединениям с карбонильной группой 567
217. Дибромэтан 568
218. β-Бромпропионитрил 570
219. Этиловый эфир *d*, *l*-β-броммасляной кислоты 570
220. Этиловый эфир хлорсульфоновой кислоты 571
221. 2-(Трихлорметил)-пропанол-2 572
222. Оксигидрохинон 574
А. Триацетат оксигидрохинона 575
Б. Оксигидрохинон 575
223. Нитрил α-хлор-β-(*n*-нитрофенил)-пропионовой кислоты 576
А. Хлористый *n*-нитрофенилдиазоний 576
Б. Нитрил α-хлор-β-(*n*-нитрофенил)-пропионовой кислоты 577
Литература 578

Глава XXVII. Диеновый синтез 580

224. Ангидрид 4,5-диметил-1,2,3,6-тетрагидрофталевой кислоты 582
225. Пентафенилацетофенон 583
226. 2-(*n*-Бромфенил)-3,4,5,6-тетрафенилпиридин 584
Литература 585

Глава XXVIII. Цианэтилирование 586

227. β-Аланин 587
228. *n*-Толил-β-цианэтилсульфон 588
229. Фенил-β-цианэтилсульфид 588
Литература 589

Глава XXIX. Реакции конденсации 590

Получение α,β-ненасыщенных альдегидов и кетонов 592
Получение ненасыщенных нитросоединений и ненасыщенных нитрилов . . . 593
Получение ненасыщенных кислот и сложных эфиров (реакция Перкина) . . . 593
Реакция Кневенагеля—Дёбнера 595
Получение β-кетоэфиров и β-дикетонов (реакция Клайзена) 596
Бензоиновая конденсация 599
230. Коричный альдегид 600
231. Дибензилиденацетон 601
232. Бензилиденацетофенон (халкон). 602
233. Окись мезитила 603
А. Диацетоновый спирт 603
Б. Окись мезитила 603
234. Коричная кислота 604
235. α-Метилкоричная кислота 605
236. *n*-Метоксикоричная кислота 606
237. Кумаринкарбоновая-3 кислота 607
238. Ацетоуксусный эфир 608
Литература 608

Глава XXX. Алкилирование и ацилирование кетоенолов 610

Введение органических радикалов в малоновый и цианоуксусный эфиры . . . 615
Гидролиз и декарбоксилирование эфиров алкилмалоновых кислот 616
Введение органических радикалов в ацетоуксусный эфир 617
Гидролиз и расщепление алкильных и ацильных производных ацетоуксусного эфира 620
Алкилирование и ацилирование β-дикетонов 621
239. Ацетонилацетон 622
240. Бензоилацетон 623
241. Циннамоилацетон 624
А. Циннамоилацетоуксусный эфир 624
Б. Циннамоилацетон 625
242. γ-Ацетопропиловый спирт 625
243. 5,5-Диаллилбарбитуровая кислота (малил, барбаллил, диал) 626
А. Диэтиловый эфир диаллилмалоновой кислоты 627
Б. 5,5-Диаллилбарбитуровая кислота 627
244. 5-Этил-5-(циклогексенил-1)-барбитуровая кислота (фанодорм) 629
А. Метиловый эфир (циклогексенил-1)-цианоуксусной кислоты 630
Б. Метиловый эфир этил-(циклогексенил-1)-цианоуксусной кислоты . . . 630
В. 5-Этил-5-(циклогексенил-1)-барбитуровая кислота 631
Литература 632

Глава XXXI. Реакции циклизации ацетоуксусного эфира 634

Циклизация ацетоуксусного эфира в щелочной среде 634
Пример 1 634
Пример 2 635
Пример 3 635
Циклизация ацетоуксусного эфира в кислой среде 636
Пример 4 636
Пример 5 637
Литература 637

Глава XXXII. Реакция Гриньяра 638

Органические галогениды, применяемые для реакции Гриньяра 638
Растворители, применяемые для реакции Гриньяра 639
Магний, применяемый для реакции Гриньяра 640
Выполнение реакции 640
Важнейшие случаи применения реакции Гриньяра 641
245. Метилэтилфенилкарбинол 645
246. Этилдифенилкарбинол 647
247. Фенилуксусная кислота 649
248. 1,1-Дифенилэтилен 650
249. Трифенилкарбинол. 651
Литература 653

Глава XXXIII. Окисление 655

Перманганат калия. 656
Хромовый ангидрид и хромовая смесь 657
Азотная кислота 658
Окислы азота 659
Гипохлориты 659
Хлораты 660
Кислота Каро 660
Персульфаты 661
Надуксусная, надбензойная и мононадфталевая кислоты 662
Тетраацетат свинца 662
Иодная кислота (реакция Малапрада) 664
Висмутат натрия 665
Кислород воздуха 665
Озон 666
Двуокись свинца 666
Двуокись селена 667
трет-Бутиловый эфир хромовой кислоты (*трет*-бутилхромат) 668
Окись серебра 669
Перекись водорода 669
Четырехокись осмия 670
Реакция Оппенауера 670
250. Изомасляная кислота 671
251. Валериановая кислота 672
252. *п*-Нитроацетофенон 673
253. Терефталевая кислота 673
254. Терефталевая кислота и ее метиловый эфир 674
А. Терефталевая кислота 675
Б. Метиловый эфир терефталевой кислоты 675
255. Ацетальдегид 676
256. *п*-Нитробензойная кислота 678
257. *п*-Бензохинон 679
258. 2-Метилнафтохинон-1,4 681
259. Изатин 682
260. 1,2-Нафтохинон 683
261. Адипиновая кислота 684
262. Никотиновая кислота 686
263. Дегидрохолевая кислота 687
264. Миртенол и миртеналь. Из α-пинена 689
265. Миртеновая кислота. Из миртеналя 690
266. Вербенол и вербенон. Из α-пинена 691
Литература 692

Глава XXXIV. Отщепление элементов воды, галоидоводородов и галоидов 696

А. Отщепление элементов воды от спиртов, оксикислот, солей аммония и амидов . 696
Отщепление воды от одно- и двухатомных спиртов 696
Отщепление элементов воды от оксикислот 699
Отщепление элементов воды от солей аммония и амидов 699
Б. Отщепление элементов галоидоводородов от моно- и дигалоидоалканов и моно- и дигалоидокислот 700
Отщепление элементов галоидоводородов от моногалоидоалканов и β-галоидокислот 700
Отщепление двух молекул галоидоводорода от дигалоидоалканов, дигалоидоциклоалканов и α,β-дигалоидокислот 701

В. Отщепление галоида от ди- и тетрагалоидоалканов и их производных 702
267. Этилен 703
268. Амилены 705
А. 2-Метилбутен-2 705
Б. Пентен-2 706
269. Метиловый эфир метакриловой кислоты 706
270. Циклогексен 707
271. Фумаровая кислота 708
272. Стирол 710
273. Нитрил *п*-нитрокоричной кислоты 711
274. Аллиловый спирт 712
Литература 713

Глава XXXV. Реакции декарбоксилирования 715

275. Пировиноградная кислота 719
276. Стирол 719
277. Дибензилкетон 720
Литература 721

Глава XXXVI. Синтез Скраупа 722

278. Хинолин 723
Литература 726

Глава XXXVII. Перегруппировки 727

А. Перегруппировка Гофмана 727
279. Хлоргидрат метиламина 727
280. Антраниловая кислота 728
А. Фталимид 728
Б. Антраниловая кислота 729
Б. Бензидиновая перегруппировка 730
281. Бензидин 730
В. Пинаколиновая и ретропинаколиновая перегруппировки 731
282. Пинаколин 734
Литература 735

Глава XXXVIII. Различные реакции 736

283. Бензиловый эфир бензойной кислоты 736
284. Фурфуриловый спирт и пирослизевая кислота 737
285. Бензоин 739
286. 2,2′-Динитродифенил 739
287. β-Хлоркоричная кислота 741
288. β-Метилкоричная кислота (реакция Реформатского 742
А. Этиловый эфир β-метил-β-фенил-β-оксипропионовой кислоты 742
Б. Этиловый эфир β-метилкоричной кислоты 742
В. β-Метилкоричная кислота 743
289. Ацетондикарбоновая кислота 743
290. Циангуанидин 745
291. Карбонат гуанидина 745
А. Нитрат гуанидина 745
Б. Карбонат гуанидина 746
292. *о*- и *п*-Оксибензиловый спирт 747
293. *п*-Этоксифенилмочевина (дульцин, сукрол). Из *п*-фенэтидина 748
А. Нитрат мочевины 748
Б. *п*-Этоксифенилмочевина 749
294. *п*-Этоксифенилмочевина. Из фенацетина 749
А. Хлоргидрат *п*-фенэтидина 749
Б. *п*-Этоксифенилмочевина 750
295. *п*-Этоксифенилмочевина. Из *п*-фенэтидина и циановокислого калия . . . 750
А. Циановокислый калий 751
Б. Хлоргидрат *п*-фенэтидина 751
В. *п*-Этоксифенилмочевина 751
296. Пирокатехин 753
297. *м*-Нитробензальдегид 754
А. Гидробензамид 755
Б. *м*-Нитробензальдегид 755
298. *м*-Бромбензонитрил 756
299. 1,9-Бензантрон-10 756

300. Тиобензамид 758
301. Эргостерин 759
302. Холевая и дезоксихолевая кислоты 760
303. 2-Метилбензтиазол 763
А. Тиоацетанилид 763
Б. 2-Метилбензтиазол 763
304. 3-Амино-1,2,4-триазолкарбоновая-5 кислота 764
305. 2-Аминонафтохинонимин-1,4 765
А. 2,4-Диаминонафтол-1 765
Б. 2-Аминонафтохинонимин-1,4 765
306. Левулиновая кислота из сахарозы 766
307. *d*-Галактоза из молочного сахара 766
Литература 767

Глава XXXIX. Красители 769

308. Парафуксин 769
А. *n,n'*-Диаминодифенилметан 769
Б. Парафуксин 770
309. Малахитовый зеленый 771
А. Лейкооснование 772
Б. Карбинольное основание 772
В. Малахитовый зеленый 773
310. Флуоресцеин и уранин 773
А. Флуоресцеин 774
Б. Уранин 775
311. Аурамин 776
312. Виктория голубой В 777
313. Водный голубой 778
314. Нафтоловый желтый 780
315. Ализарин цианин зеленый Г 781
А. Лейкохинизарин 781
Б. Ализарин цианин зеленый Г 781
Литература 782

Глава XL. Поликонденсация и полимеризация 784

А. Поликонденсация 784
Б. Полимеризация 785
316. Параформальдегид 788
317. Паральдегид 789
318. Хлорированный поливинилхлорид 790
319. Жемчужная полимеризация метилового эфира метакриловой кислоты . . 791
320. Полимеризация метилового эфира метакриловой кислоты в парафиновом масле 791
321. Полиэтиленсульфид (тиокол) 792
322. Полимеризация стирола в массе 792
323. Деполимеризация полистирола 793
324. Мочевиноформальдегидная газонаполненная смола 793
А. Приготовление мочевиноформальдегидной смолы 793
Б. Получение пенообразующей смеси и газонаполненной смолы 794
325. Гликолевый эфир малеиновой кислоты 794
326. Полимер моногликолевого эфира адипиновой кислоты 795
327. Полиамид (найлон) 796
328. Фталат глицерина и глифталевая смола 797
329. Фенол-формальдегидная литая смола 798
Литература 799

Глава XLI. Сложные синтезы 800

330. 4-Нитро-2-аминобензойная кислота 800
А. 4-Нитро-2-аминотолуол 800
Б. 4-Нитро-2-ацетаминотолуол 801
В. 4-Нитро-2-ацетаминобензойная кислота 801
Г. 4-Нитро-2-аминобензойная кислота 801
331. Гидрат аллоксана 802
А. Бензилиденбарбитуровая кислота 802
Б. Гидрат аллоксана 803

332. 2-Амино-4-фенилтиазол 803
А. ω-Бромацетофенон 804
Б. 2-Амино-4-фенилтиазол 804
333. 2-Гуанил-4-оксихиназолин 804
334. 2,4-Диоксихиназолин 805
335. N-Этилмочевина 806
А. Нитрат мочевины 806
Б. Нитромочевина 806
В. N-Этилмочевина 807
336. Бензилтриметиламмонийиодид 808
А. Бензиламин 808
Б. Диметилбензиламин 809
В. Бензилтриметиламмонийиодид 809
337. 3-Бромциклогексен 810
А. N-Бромсукцинимид 810
Б. 3-Бромциклогексен 811
338. Этиловый эфир 1-циклогексенилуксусной кислоты (реакция Реформатского) 812
А. Этиловый эфир (1-оксициклогексил-1)-уксусной кислоты 812
Б. Этиловый эфир 1-циклогексенилуксусной кислоты 813
339. Натриевая соль N-хлорамида бензолсульфокислоты (анноген) 814
А. Бензолсульфохлорид 814
Б. Бензолсульфамид 814
В. Бензолсульфодихлорамид 815
Г. Натриевая соль N-хлорамида бензолсульфокислоты (анноген) 815
340. Имид *о*-сульфобензойной кислоты (сахарин) 816
А. *о*-Толуолсульфамид 817
Б. Имид *о*-сульфобензойной кислоты (сахарин) 817
341. *п*-Аминобензолсульфонилгуанидин (сульфагуанидин) 819
А. *п*-Ацетиламинобензолсульфонилгуанидин 819
Б. *п*-Аминобензолсульфонилгуанидин 820
342. Хлоргидрат *п*-нитро-ω-аминоацетофенона 820
А. *п*-Нитро-ω-бромацетофенон 821
Б. Хлоргидрат *п*-нитро-ω-аминоацетофенона 821
343. 2-Меркапто-4-метил-5-(β-ацетоксиэтил)-тиазол 822
344. 1-Амино-8-оксинафталиндисульфокислота-3,6 (Н-кислота) 823
А. Кислая натриевая соль 1-аминонафталинтрисульфокислоты-3,6,8 (кислота Коха) 823
Б. Н-кислота 824
345. 1,2-Изопропилиден-5,6-ангидро-α-*d*-глюкофураноза 825
А. 1,2-5,6-Диизопропилиден-α-*d*-глюкофураноза 826
Б. 1,2-Изопропилиден-α-*d*-глюкофураноза 826
В. 1,2-Изопропилиден-6-(*п*-сульфотолил)-α-*d*-глюкофураноза 827
Г. 1,2-Изопропилиден-5,6-ангидро-α-*d*-глюкофураноза 828
346. Глутаровая кислота 829
А. 1,3-Дибромпропан 829
Б. Нитрил глутаровой кислоты 830
В. Глутаровая кислота 830
Литература 830

Глава XLII. Контактные синтезы 832

Выбор катализатора 832
Влияние условий приготовления катализатора на его активность 832
Аппаратура 834
347. Бутиловый спирт 835
А. Кротоновый альдегид 836
Б. Приготовление катализатора 837
В. Бутиловый спирт 837
348. Изовалериановая кислота. Из изоамилового спирта, т. е. из смеси 3-метилбутанола-1 и 2-метилбутанола-1 840
А. Приготовление катализатора 840
Б. Изовалериановый альдегид 841
В. Изовалериановая кислота 842
349. Циклогексанон 844
350. Этилен 846
А. Приготовление катализатора 846
Б. Этилен 847

351. Ацетон. Из этилового спирта 84
А. Приготовление катализатора 84
Б. Ацетон 84
352. Бутилацетат. Применение ионообменных смол в качестве катализатора 85
А. Приготовление катализатора 85
Б. Бутилацетат 85
Литература 85

Глава XLIII. Неорганические препараты 85
353. Хлоргидрат гидроксиламина 85
354. Гидразин 85
355. Сульфаминовая кислота 85
Литература 85
Предметный указатель 85
Указатель веществ по формулам 88

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ К ПОЛЬСКОМУ ИЗДАНИЮ

Настоящая книга является первым оригинальным польским руководством по препаративной органической химии.

Учитывая потребность в обширном и отвечающем современным требованиям руководстве по препаративной органической химии, Комиссия по органической химии Польского химического общества взяла на себя инициативу составления этой книги.

Единственный путь к созданию такого руководства члены Комиссии видели в коллективной работе большого числа авторов, с тем чтобы книга была написана на основании опыта многих специалистов, работающих в различных областях органического синтеза. В составлении книги принимало участие более 90 авторов. Каждый автор отвечал за подготовленный материал и, что особенно важно, проверял каждую пропись.

Комиссией Польского химического общества был избран редакционный комитет в составе шести человек. Комитет составил план задуманной книги, причем было решено не включать в нее теоретические вопросы, а также разделы качественного и количественного анализа. Это сделано из тех соображений, что стремление затронуть слишком широкий круг вопросов неблагоприятно отразилось бы на содержании книги.

Материал книги расположен в следующей очередности. Общая часть, состоящая из четырех разделов, содержит краткое изложение физико-химических основ тех методов работы, которые применяются в препаративной органической химии, описание лабораторного оборудования и его применения, описание важнейших лабораторных процессов и предписания по технике безопасности. Специальная часть состоит из 39 глав, которые содержат подробные практические указания, касающиеся условий выполнения и области применения типовых реакций и методов органического синтеза, и 355 прописей получения отдельных препаратов. В первую очередь описаны реакции замещения водорода с разрывом связей. Далее в определенной последовательности описаны различные реакции присоединения, реакции отщепления и перегруппировки. В последних разделах содержится описание методов синтеза различных более сложных препаратов—красителей, полимеров и продуктов поликонденсации.

Степень трудности выполнения предлагаемых синтезов весьма различна, что обусловлено широким кругом требований, предъявляемых к этому руководству. Предполагается, что оно будет полезным как для учащихся специальных высших учебных заведений, так и для работников научно-исследовательских и заводских лабораторий.

Очень подробно описаны типовые синтезы и общие приемы лабораторной работы, что необходимо для обучения технике эксперимента.

Читатель, пользующийся данным руководством, должен иметь в виду, что с теоретическими вопросами, касающимися механизма реакций, он должен знакомиться по учебникам органической химии.

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Книга «Препаративная органическая химия», вышедшая в Варшаве в 1954 г., содержит описание методов синтеза более 350 различных препаратов; следует отметить, что большая часть синтезов, включенных в руководство, довольно редко встречается в учебных пособиях подобного типа.

Как правило, прописи составлены и проверены специалистами, работающими в соответствующих областях, что значительно повышает ценность данной книги.

Однако привлечение к составлению книги большого количества авторов, естественно, привело к ряду повторений и нарушений единообразия изложения, которое не удалось выправить при редактировании оригинального текста. Это особенно сказалось на материале, посвященном описанию аппаратуры и отдельных приемов лабораторной работы.

При редактировании перевода эти разделы были частично сокращены, причем часть материала пришлось переместить. Особое внимание было уделено единообразию изложения как в отношении формы, так и расположения материала. Следует отметить, что в книге не была выдержана единая система номенклатуры органических соединений. В переводе названия веществ в основном даны по оригинальному тексту, и лишь в отдельных случаях изменены на более общепринятые.

Библиография в процессе работы над переводом полностью не выверялась, но некоторые замеченные неточности и ошибки были выправлены; кроме того, к некоторым разделам дополнительно приведены ссылки на обзорные работы (см. подстрочные примечания).

Учитывая весьма ограниченное количество литературы, посвященной вопросам препаративной органической химии, и большой спрос на нее, можно надеяться, что данная книга окажется полезной не только студентам химических учебных заведений, но и работникам научно-исследовательских и заводских лабораторий.

Перевод глав I, III, IV А, X, XII—XIX, XXIX—XXXII и XXXVI—XLIII выполнен В. В. Шпановым, глав II, IV Б, V—IX, XI, XX—XXVIII и XXXIII—XXXV—В. С. Володиной.

РЕДАКТОР

ГЛАВА I

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЛАБОРАТОРНОЙ ПРАКТИКИ

А. НЕКОТОРЫЕ ВАЖНЕЙШИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В процессе синтеза органических соединений, проводимого в лабораториях и на заводских установках, обычно приходится выполнять такие операции, как растворение, кристаллизация, перегонка, экстракция, сушка, абсорбция, адсорбция и т. п. От правильности выполнения этих работ в большой степени зависит качество получаемых препаратов. Поэтому очень важно понимать сущность каждого из указанных физико-химических процессов. для чего следует изучить соответствующие теории, законы и правила, объясняющие их.

Все перечисленные выше процессы, как это очевидно, являются фазовыми превращениями, при которых участвующие в них вещества в большинстве случаев изменяют свое агрегатное состояние. Наиболее общим и в то же время наиболее простым правилом, выражающим связь между температурой, давлением и концентрацией компонентов, является правило фаз Гиббса.

Правило фаз Гиббса, вытекающее, как следствие, из второго начала термодинамики, может быть выражено простым уравнением:

$$z = s - f - r + 2 \qquad (1)$$

где z—число степеней свободы;
s—число компонентов;
f—число фаз;
r—число химических реакций, в системе в состоянии равновесия.

Степени свободы—это независмые параметры, определяющие состояние системы (температура, давление и концентрация), которые могут быть изменены в определенных допустимых границах при сохранении первоначального числа фаз.

Число компонентов—это число входящих в систему химических индивидуумов. Химическими индивидуумами являются, например, кислород (газообразный, жидкий и твердый) и озон. Последний, хотя и состоит из атомов кислорода, представляет собой уже другой химический индивидуум.

Фазой называется однородная часть системы, отграниченная от остальных ее частей определенной поверхностью и имеющая отличные от них физические свойства.

Применение правила фаз можно разобрать на примере.

Пример. Используют сосуд, в котором можно произвольно менять температуру и давление и в который можно вводить (или из него удалять) вещества; в него помещают смесь паров нитробензола и

изопентана при температуре 220° и под давлением 1 *атм* (в этих условиях оба вещества находятся в газовой фазе).

Согласно правилу фаз

$$s = 2, \quad f = 1, \quad r = 0, \quad z = 2 - 1 + 2 = 3$$

Система имеет 3 степени свободы, т. е. можно в известных границах произвольно изменять давление, температуру и состав смеси, не нарушая однофазности системы. Однако, если, понижая температуру или повышая давление (или же делая и то и другое одновременно), перейти определенные границы, то изменится структура системы. Если смесь содержит значительный избыток одного из компонентов, то появится новая, жидкая фаза, являющаяся раствором изопентана в нитробензоле или нитробензола в изопентане. В новых условиях $z=2-2+2=2$. Теперь можно произвольно менять только два параметра: давление и температуру, температуру и состав смеси или же давление и состав смеси (в жидкой или газовой фазе). При доведении содержания обоих компонентов до количеств, более или менее близких к равновесным, наряду с газовой фазой получаются две жидкие фазы, из которых одна будет раствором изопентана в нитробензоле, другая—раствором нитробензола в изопентане. Теперь система будет иметь только одну степень свободы:

$$z=2-3+2=1$$

Не изменяя числа фаз, можно изменять произвольно только один из параметров, например давление или температуру.

Правило фаз, очевидно, не разрешает всех проблем, связанных с фазовыми равновесиями. Оно не определяет ни природы и количества веществ, образующих систему, ни границ, в которых можно изменять температуру, давление и концентрацию. Для выяснения этих вопросов следует применять другие законы. Так, очень важно уметь пользоваться диаграммами состояний, наглядно представляющими зависимость между указанными параметрами: температурой, давлением и концентрациями отдельных компонентов.

ПЕРЕГОНКА

Процесс испарения

Молекулы жидкости, подобно молекулам газа, находятся в постоянном движении и, сталкиваясь между собой, взаимно обмениваются энергией. Некоторые из молекул жидкости, обладающие особенно большой энергией, могут вырваться из жидкости за ее свободную поверхность, образуя газовую фазу данного вещества. Этот процесс, интенсивность которого увеличивается с возрастанием температуры, называется испарением. По мере возрастания числа молекул пара становится заметной тенденция обратного перехода части молекул в жидкость—процесс конденсации. Когда скорость парообразования сравняется со скоростью конденсации, т. е. когда число молекул, вылетающих из жидкости, станет равно числу молекул, оседающих на ее поверхности, установится состояние подвижного равновесия. Его характеризует, с одной стороны, температура, а с другой—соответствующее этой температуре давление насыщенного пара данного вещества, которое будет мерой концентрации его молекул в газовой фазе. Давление насыщенного пара не зависит ни от количества веществ, находящихся в отдельных фазах, ни от занимаемого ими объема. Оно является только функцией температуры.

Такое представление можно признать вполне верным лишь тогда, когда в газовой фазе находится только пар рассматриваемого вещества

и когда поверхность испаряющейся жидкости достаточно большая и плоская. В случае наличия над поверхностью жидкости, кроме ее пара, еще так называемого инертного газа (например, воздуха), давление пара изменяется. Это изменение можно выразить в виде дифференциального уравнения

$$\left(\frac{\partial p}{\partial P}\right) = \frac{V_c}{V_p} \qquad (2)$$

где ∂p—изменение давления насыщенного пара, обусловленное изменением ∂P давления инертного газа;

V_c и V_p—молярный объем вещества в жидком состоянии под давлением своего же насыщенного пара и молярный объем пара, насыщенного при той же температуре.

Как видно из приведенного уравнения, влияние внешнего давления, обусловленного присутствием инертного газа, обычно невелико. Например, для воды при комнатной температуре возрастание внешнего давления на 1 *ат* вызывает возрастание давления пара на 0,1%. Другим фактором, влияющим на давление насыщенного пара, является характер поверхности жидкости, обусловленный действием поверхностного натяжения. Это влияние заключается в изменении давления пара над искривленными поверхностями по сравнению с его давлением над плоской поверхностью.

Так, в увлажненных данной жидкостью капиллярах, в которых образуется вогнутый мениск, давление тем меньше, чем уже капилляр. Этот факт следует учитывать при сушке пористых тел, например активированного угля, неглазированного фарфора и т. п. Чтобы из таких тел удалить воду путем испарения, необходимо этот процесс проводить при температуре выше нормальной температуры кипения жидкости. Наоборот, конденсация пара на пористых поверхностях начинается раньше, чем будет достигнута величина давления пара, необходимая для конденсации на плоских поверхностях.

В процессе испарения требуется, чтобы в систему поступало определенное количество тепловой энергии, которая, будучи отнесена к одному молю данной жидкости, носит название молярной теплоты парообразования L. Она расходуется главным образом на увеличение энергии покидающих жидкость молекул (внутренняя теплота парообразования L_i), а также на работу A расширения системы от объема, занимаемого жидкостью, до объема, занимаемого паром,—работу, совершаемую против внешнего давления p:

$$A = p(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}})$$

Теплота парообразования равна сумме обеих этих величин:

$$L = L_i + p(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}})$$

Так как $V_{\text{п}} \gg V_{\text{ж}}$, данное выражение можно упростить:

$$L = L_i + pV_{\text{п}} = L_i + RT$$

Теплота парообразования не является величиной постоянной, она изменяется с температурой.

Зависимость давления насыщенного пара от температуры

Для чистых веществ эта зависимость выражается лучше всего диаграммой $p=f(T)$, изображенной на рис. 1 (кривая OK). Каждой температуре соответствует определенное давление насыщенного пара. Этот

факт полностью согласуется с правилом фаз, согласно которому система моновариантна, т. е. только температуру или только давление можно изменять в известных пределах. Одним из этих пределов является так называемая тройная точка *O*, в которой в состоянии термодинамического равновесия сосуществуют все три фазы: твердая, жидкая и газообразная. Другим пределом является критическая точка *K*, в которой исчезает разница между фазами жидкой и газообразной.

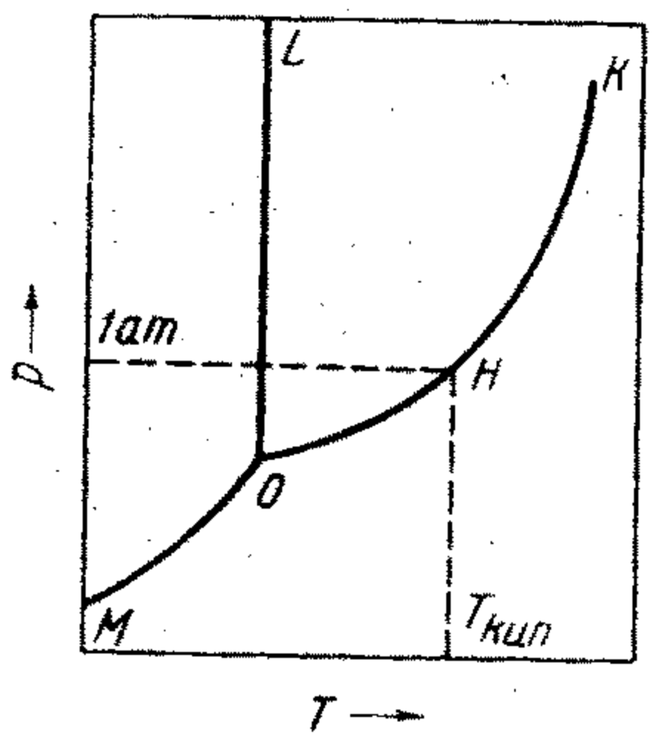


Рис. 1. Диаграмма зависимости давления насыщенного пара чистого вещества от температуры.

Когда давление насыщенного пара сравняется с внешним давлением, которое при перегонке в большинстве случаев приблизительно равно 1 *am*, жидкость начинает испаряться не только с поверхности, но и по всей массе, о чем свидетельствуют образующиеся внутри жидкости пузыри. Такой процесс называется кипением, а соответствующая ему температура—температурой кипения ($T_{кип.}$— точка *H* на рис. 1).

Математическая зависимость давления насыщенного пара от температуры выражается уравнением Клаузиуса—Клапейрона:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{L}{RT^2} \qquad (3)$$

где *R*—газовая постоянная;

T—абсолютная температура, °К.

Теплоту парообразования *L* принимают за постоянную величину в узких температурных границах и уравнение интегрируют:

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + \text{const}$$

Заменив натуральный логарифм десятичным и объединив постоянные величины, получают окончательное выражение:

$$\lg p = A - \frac{B}{T} \qquad (4)$$

Здесь A=const, как постоянная интегрирования:

$$B = \frac{L}{0{,}203R}$$

Эти величины являются постоянными, характеристическими для каждого вещества.

Вместо диаграммы $p=f(T)$ на практике часто применяют диаграмму логарифма давления, как функции величины обратной температуре $\lg p=f\left(\frac{1}{T}\right)$ или же $p=f(T)$, но с применением логарифмической шкалы (рис. 2).

В этом случае функция имеет вид прямой линии.

В случае перегонки под давлением, близким к атмосферному, можно пользоваться выражением более упрощенным. Учитывая малые изменения температуры кипения ΔT, обусловленные незначительными изменениями давления Δp, уравнение (3) можно представить в виде:

$$\Delta T = \frac{RT \cdot \Delta p}{\frac{L}{T} \cdot p}$$

По правилу Траутона, $\frac{L}{T}=21$ *кал*/1°К·*моль*; $R=2$ *кал*/1°К·*моль*; $p=760$ *мм* рт. ст.

Подставляя эти данные, получаем окончательно:

$$\Delta T = 0{,}00012 \cdot T \cdot \Delta p$$

Для веществ, молекулы которых ассоциированы, как, например, для воды, спиртов и карбоновых кислот, более верным является выражение

$$\Delta T = 0{,}00010 \cdot T \cdot \Delta p$$

Перегревание жидкости

Перегревание жидкости относится к числу явлений, причиняющих наибольшие осложнения при перегонке. Это явление заключается в том, что жидкость, нагретая до температуры кипения (или даже несколько выше), при данном давлении все же не закипает. Обычно жидкость может быть перегрета только при благоприятных для этого условиях, например при нагревании жидкости, из которой удален воздух, в сосуде с чистыми и гладкими стенками, не имеющими никаких царапин, углублений и изгибов, облегчающих образование пузырьков пара.

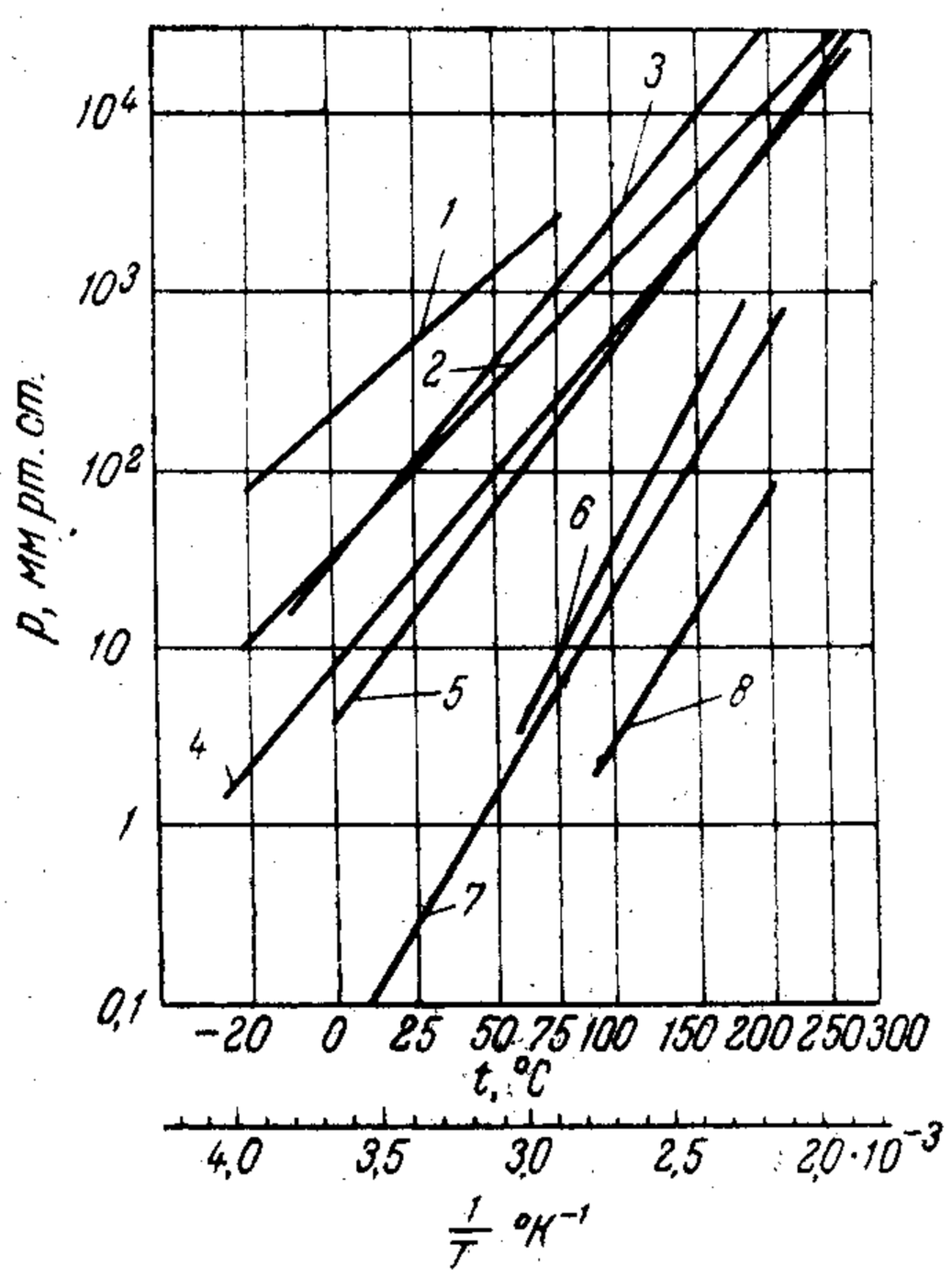


Рис. 2. Диаграмма логарифмической зависимости давления пара различных веществ от обратной температуры:

1—пентан; *2*—четыреххлористый углерод; *3*—спирт; *4*—толуол; *5*—уксусная кислота *6*—фенол; *7*—нитробензол; *8*—тетралин.

Известно, что при закипании внутри жидкости образуются очень маленькие пузырьки, которые вследствие действия поверхностного натяжения стремятся исчезнуть. Однако если размеры этих пузырьков перерастут некоторую критическую величину, то они могут расти уже неограниченно. С другой стороны, процесс парообразования, благодаря расходу тепловой энергии, вызывает охлаждение жидкости около поверхности пузырьков, что замедляет парообразование, а следовательно, и дальнейший рост пузырьков. Кипение происходит равномерно. Иное течение процесса наблюдается в перегретой жидкости, где образование маленьких пузырьков наступает с опозданием. В момент, когда они, наконец, появятся и перерастут свои критические размеры, начинается их бурный, ничем не задерживаемый рост, так как внутренняя энергия перегретой жидкости и так ненормально высока, а температура жидкости выше температуры ее кипения при данном внешнем давлении. Обыкновенно это приводит к бурному вспениванию, выбрасыванию значительного количества жидкости из сосуда, а в некоторых случаях—к взрыву сосуда. В связи с этим при перегонке жидкости необходимо создавать такие условия, при которых исключалась бы возможность перегревания

жидкости, т. е. следует облегчать образование внутри жидкости маленьких пузырьков, так называемых «зародышей» газовой фазы, которые самопроизвольно могут появиться только вследствие внезапного изменения концентрации молекул внутри жидкости. Этот эффект может быть достигнут, например, путем обычного встряхивания жидкости или действием ультразвука. Образование пузырьков облегчается также в присутствии тел, имеющих острые грани, покрытых трещинами или маленькими капиллярными углублениями. Но наиболее эффективным и наиболее часто применяемым способом является введение в жидкость пористых тел (кусочков неглазированного фарфора, пемзы или заплавленных с одной стороны капилляров—«кипелок»). Выделяющиеся из них при нагревании пузырьки воздуха становятся зачатками более крупных пузырей пара, облегчая тем самым нормальное кипение.

Перегонка смесей

Перегонка применяется для разделения смесей на отдельные компоненты. При этом можно рассматривать в отдельности два процесса: переведение жидкости в состояние пара и конденсацию пара в другой части аппарата. Для понимания, каким образом этот процесс может быть использован для разделения смесей, следует ознакомиться с двумя законами: законом Дальтона и законом Рауля.

Согласно з а к о н у Д а л ь т о н а, суммарное давление p смеси равно сумме парциальных давлений p_i. Парциальное давление p_i газа определяется как давление, которое производил бы этот газ, если бы, находясь в том количестве, в каком он содержится в смеси, целиком занимал весь данный объем при той же температуре:

$$p = p_1 + p_2 + \cdots p = \Sigma p_i$$

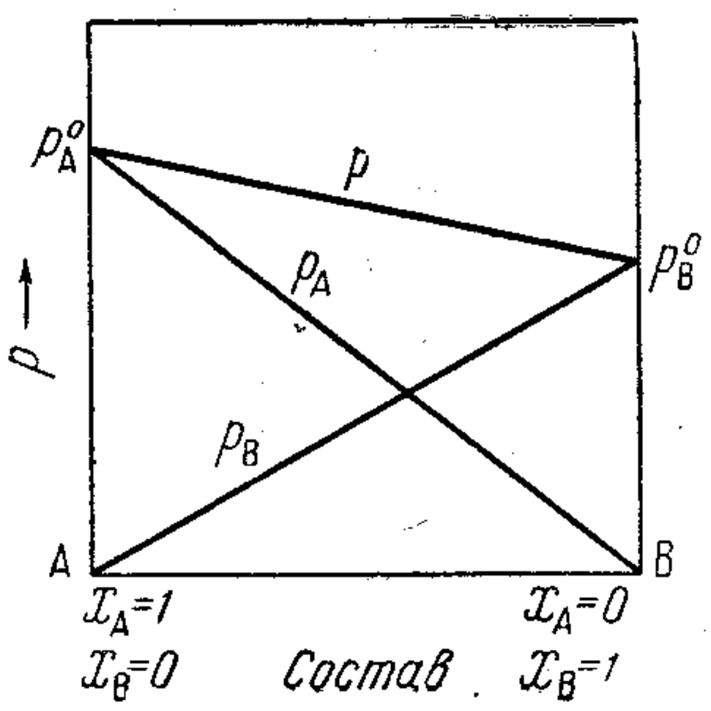


Рис. 3. Зависимость давления насыщенного пара двухкомпонентной смеси жидкостей A и B от ее состава (закон Рауля).

З а к о н Р а у л я, касающийся двухкомпонентных смесей, утверждает, что парциальное давление пара данного компонента пропорционально его содержанию и равно давлению насыщенного пара данного компонента, помноженному на его молярную долю в смеси:

$$p_A = p_A^0 \cdot X_A ; \qquad p_B = p_B^0 \cdot X_B$$

где p_A и p_B —парциальные давления паров компонентов A и B раствора;
p_A^0 и p_B^0—давления насыщенных паров;
X_A и X_B —молярные доли компонентов A и B.

Закон Рауля иллюстрирован диаграммой (рис. 3), представляющей зависимость давления насыщенного пара двухкомпонентной смеси жидкостей A и B от ее состава. На отрезке AB отложены молярные доли обеих жидкостей. Точка A характеризует чистую жидкость A ($X_A = 1$, $X_B = 0$), точка B—чистую жидкость B. Каждая промежуточная точка соответствует смеси, причем содержание данного компонента уменьшается пропорционально расстоянию этой точки от соответствующей крайней точки. Изображенные на диаграмме отрезки p_A и p_B выражают изменение молярного давления паров жидкостей A и B от нуля до максимальных значений p_A^0 и p_B^0; отрезок p характеризует суммарное давление

$$p = p_A + p_B = p_A^0 \cdot X_A + p_B^0 \cdot X_B$$

Зная величины p_A^0 и p_B^0, а также состав жидкости X_A и X_B, можно очень легко вычислить состав пара, характеризующийся молярными долями X'_A и X'_B:

$$X'_A = \frac{p_A}{p_A + p_B} = \frac{p_A^0}{p} \cdot X_A ; \quad X'_B = \frac{p_B}{p_A + p_B} = \frac{p_B^0}{p} \cdot X_B$$

Если жидкость А более летуча, чем жидкость В, то $p_A^0 > p_B^0$.

$$\frac{X'_A}{X'_B} \cdot \frac{X_B}{X_A} = \frac{p_A^0}{p_B^0} > 1$$

А так как $X_A + X_B = X'_A + X'_B = 1$, то следовательно

$$X'_A > X_A \qquad X'_B < X_B$$

Таким образом, пар по сравнению с исходной жидкостью богаче летучим компонентом А, а жидкость, остающаяся после частичного испарения, богаче менее летучим компонентом В.

Рис. 4. Зависимость давления насыщенного пара двухкомпонентной смеси жидкостей от ее состава:

а—положительное отклонение от закона Рауля; *б*—отрицательное отклонение от закона Рауля.

Смесей жидкостей, к которым можно применить закон Рауля, немного. К ним, как правило, относятся смеси веществ, химически родственных, как, например, гептан и гексан при 30°, бромистый этил и иодистый этил при 30°, хлористый бутил и бромистый бутил при 50°, молекулы которых в чистом состоянии (А—А, В—В) взаимодействуют между собой приблизительно с такой же силой, как и в смеси (А—В). В случае, когда силы, действующие между одинаковыми молекулами, больше сил, действующих между молекулами разнородными, можно наблюдать положительное отклонение от закона Рауля—давление пара смеси больше ожидаемой (рис. 4,*а*). В случае сильных отклонений, как, например, в случае гептана и этанола или сероуглерода и ацетона, для определенного состава наблюдается максимум давления пара. Когда отклонения невелики, как, например, для гептана и четыреххлористого углерода, максимум не наблюдается.

Смеси, дающие положительные отклонения, встречаются очень часто и представляют собой бесспорное большинство всех наблюдаемых случаев.

Когда соотношение межмолекулярных сил обратно вышеописанному, появляются отклонения отрицательные (рис. 4,*б*). Таким свойством обладают смеси пиридина и муравьиной кислоты, хлороформа и эфира, ацетона и хлороформа. Для таких смесей наблюдаются минимумы давления пара.

Физическая интерпретация отклонений от закона Рауля довольно проста. Если в случае смешения двух жидкостей межмолекулярные силы уменьшаются, то молекулам легче перейти в газовую фазу, и в связи с этим наблюдается увеличение суммарного давления насыщенного пара. Если же силы эти возрастают, молекулы с большей силой будут удерживаться в жидкости, что обусловливает понижение давления пара смеси.

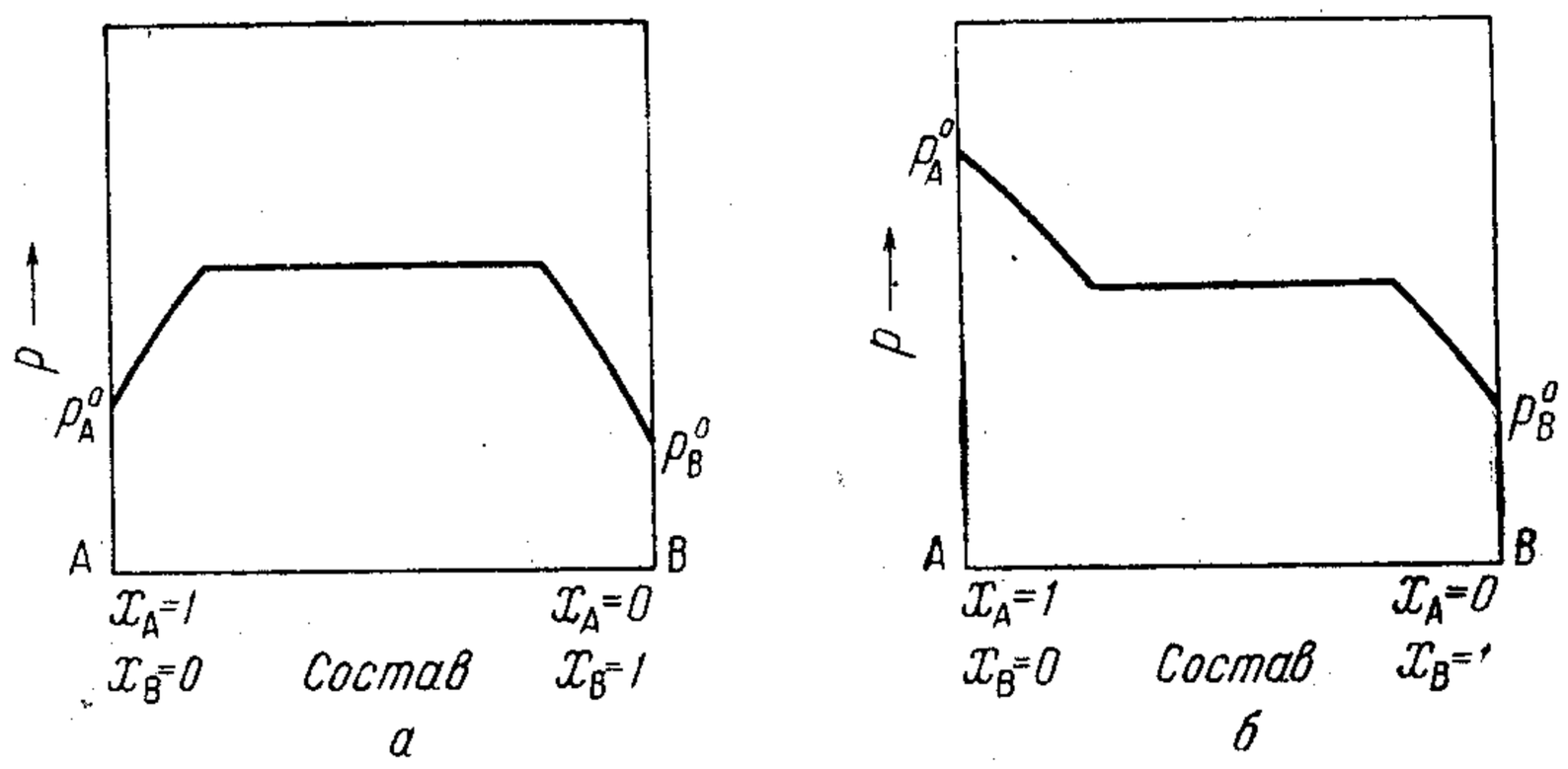


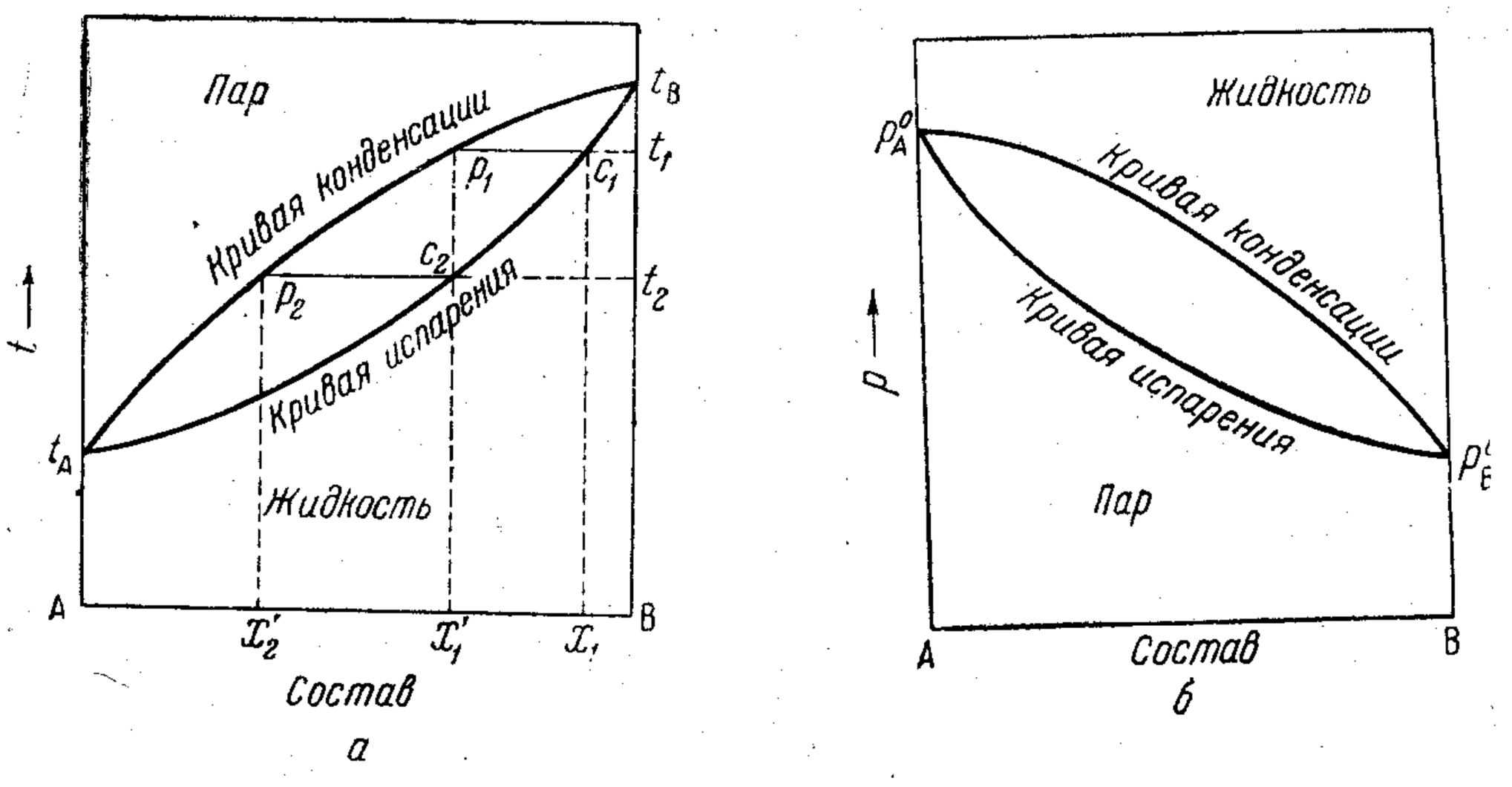
Рис. 5. Диаграммы состав—давление:
а—для гетероазеотропных смесей; *б*—для гетерозеотропных смесей.

Если межмолекулярное взаимодействие очень мало, а смешанные вещества сильно различаются по свойствам, в особенности же если одно из них состоит из ассоциированных молекул, жидкости показывают ограниченную взаиморастворяемость. В таких случаях создается гетерофазная система, состоящая из двух слоев, являющихся растворами одного компонента в другом (или даже чистыми жидкостями). Эти системы характеризуются при данной температуре плоским максимумом, распространяющимся на значительную область концентраций. Такое явление носит название гетероазеотропии (рис. 5,*а*). Примером его могут служить системы изопентан—нитробензол и никотин—вода. Часто можно наблюдать также аналогичный горизонтальный отрезок кривой давления пара, расположенный, однако, между величинами, выражающими давление паров чистых компонентов, это явление—гетерозеотропия (рис. 5,*б*).

Известно, что пар богаче жидкой смеси тем ее компонентом, добавление которого в смесь жидкостей ведет к возрастанию общего давления пара (правило Коновалова). Этим правилом можно воспользоваться для разделения компонентов смеси путем перегонки. Однако однократным выпариванием части жидкости и конденсацией ее пара в другом сосуде не удается полностью разделить смесь. Последнее может быть достигнуто лишь путем многократного повторения этого процесса, но и то не во всех случаях. Объяснение этому случаю дают графики зависимости температуры кипения при данном внешнем давлении и давлении пара при данной температуре от состава смеси (рис. 6). На рис. 6 приведены характеристические кривые для пара. Первая из них называется кривой испарения (кривой температур кипения), другая—кривой кон-

денсации (кривой температур конденсации). Поскольку более низкой температуре кипения соответствует более высокое давление пара и наоборот, то график, изображенный на рис. 6,*а*, является как бы обратным изображением графика, представленного на рис. 6,*б*, и с равным правом можно пользоваться любой из этих диаграмм.

Различают несколько основных типов жидких смесей.



а

Рис. 6. Диаграммы температура кипения—состав смеси (*а*) и давление пара—состав смеси (*б*).

Смеси жидкостей с неограниченной смешиваемостью, для которых температура кипения возрастает правильно. Гомозеотропия

Площадь, ограниченная кривыми испарения и конденсации (рис. 6,*а*), соответствует области существования двух фаз жидкость—пар. Точки p_1, c_1 и p_2, c_2, соединенные горизонтальными отрезками изотерм, отображают состав пара x_1', x_2' и жидкости x_1, x_2 при данных температурах t_1 и t_2. Выпаривая смесь состава x_1, получаем пар состава x_1', обогащенный более летучим компонентом А. Конденсируя этот пар в другом сосуде и вновь подвергая испарению полученный конденсат, получаем пар состава x_2', содержащий еще больше А, и т. д. Оставшаяся в сосуде жидкость в продолжение перегонки обогащается менее летучим компонентом В.

Повторяя описанный процесс многократно, можно практически разделить смесь на чистые компоненты. Осуществить это тем легче, чем больше разница между составом жидкости и составом пара, т. е. чем больше расходятся между собой кривые испарения и конденсации. Примером смесей такого типа могут служить: бензол и сероуглерод, бензол и толуол, хлороформ и четыреххлористый углерод, ацетон и вода, хлорбензол и бромбензол.

Смеси жидкостей с неограниченной растворимостью дающие минимум температуры кипения. Положительная гомоазеотропия

Диаграмма температура кипения—состав смеси (рис. 7) имеет так называемую азеотропическую точку С, в которой состав паров не отличается от состава жидкости. Такую смесь нельзя разделить путем перегонки. Она ведет себя как химически чистое вещество и перегоняется

при температуре более низкой, чем температура кипения любого из компонентов. Если смесь содержит преимущественно компонент А, то ее можно разделить многократной перегонкой на азеотропную смесь (азеотроп) и чистый компонент А, который останется в перегонной колбе. Подобным образом смеси, соответствующие по составу точкам, лежащим по другую сторону точки С, могут быть разделены на азеотроп и чистый компонент В. Классическими примерами таких смесей являются смеси: вода—этиловый спирт, метанол—иодистый метил, бензол—циклогексан, этиловый спирт—хлороформ, уксусная кислота—толуол.

Смеси жидкостей с неограниченной растворимостью, дающие максимум температуры кипения. Отрицательная гомоазеотропия

Этот случай (рис. 8) очень сходен с предыдущим, но отличается от него тем, что при разделении смеси на азеотроп и чистые компоненты последние не остаются в перегонной колбе, как в предыдущем случае, а отгоняются, в остатке же остается азеотроп, как кипящий при более высокой температуре. К смесям такого типа относятся: вода—муравьиная кислота, муравьиная кислота—пиридин, хлороформ—метилацетат, фенол—анилин.

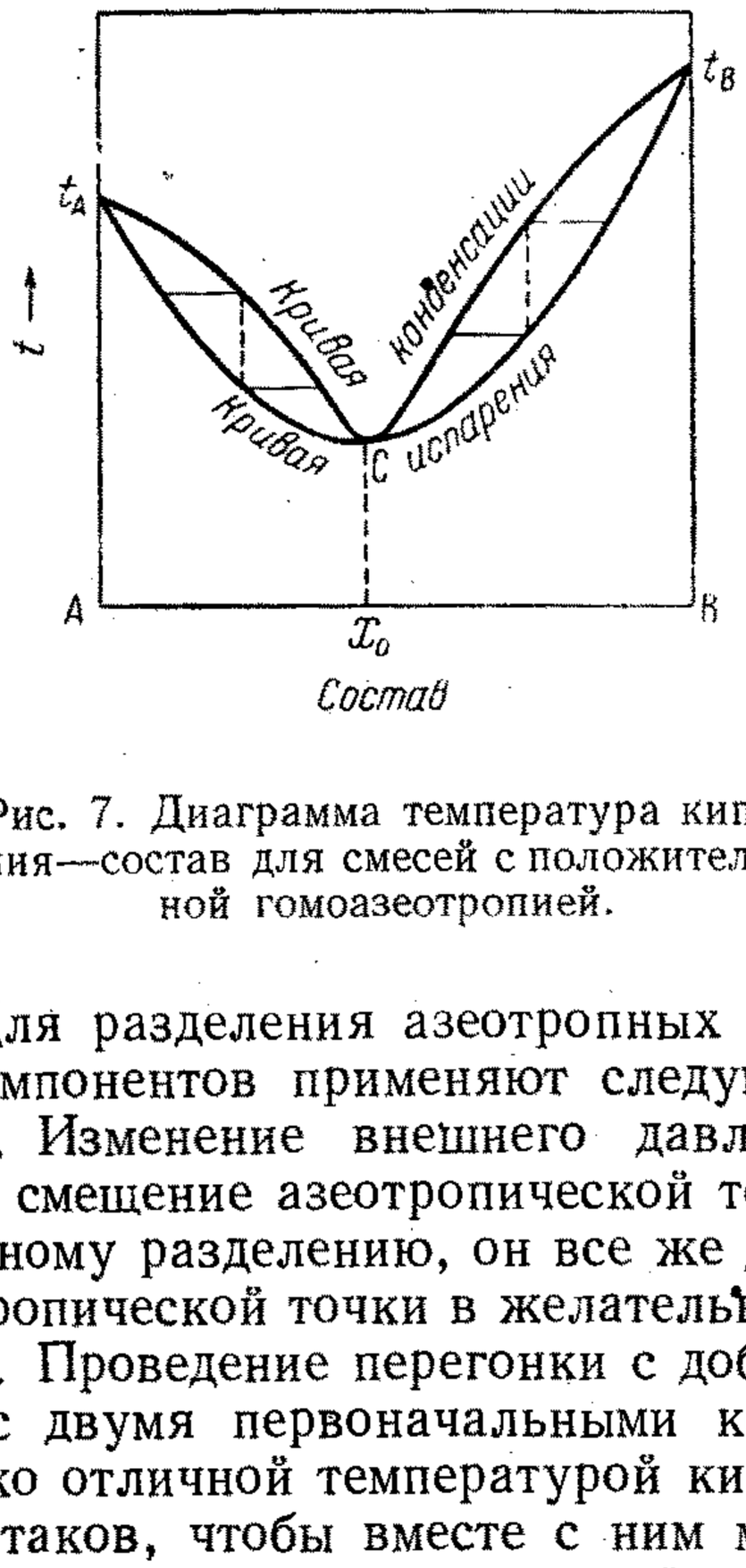


Рис. 7. Диаграмма температура кипения—состав для смесей с положительной гомоазеотропией.

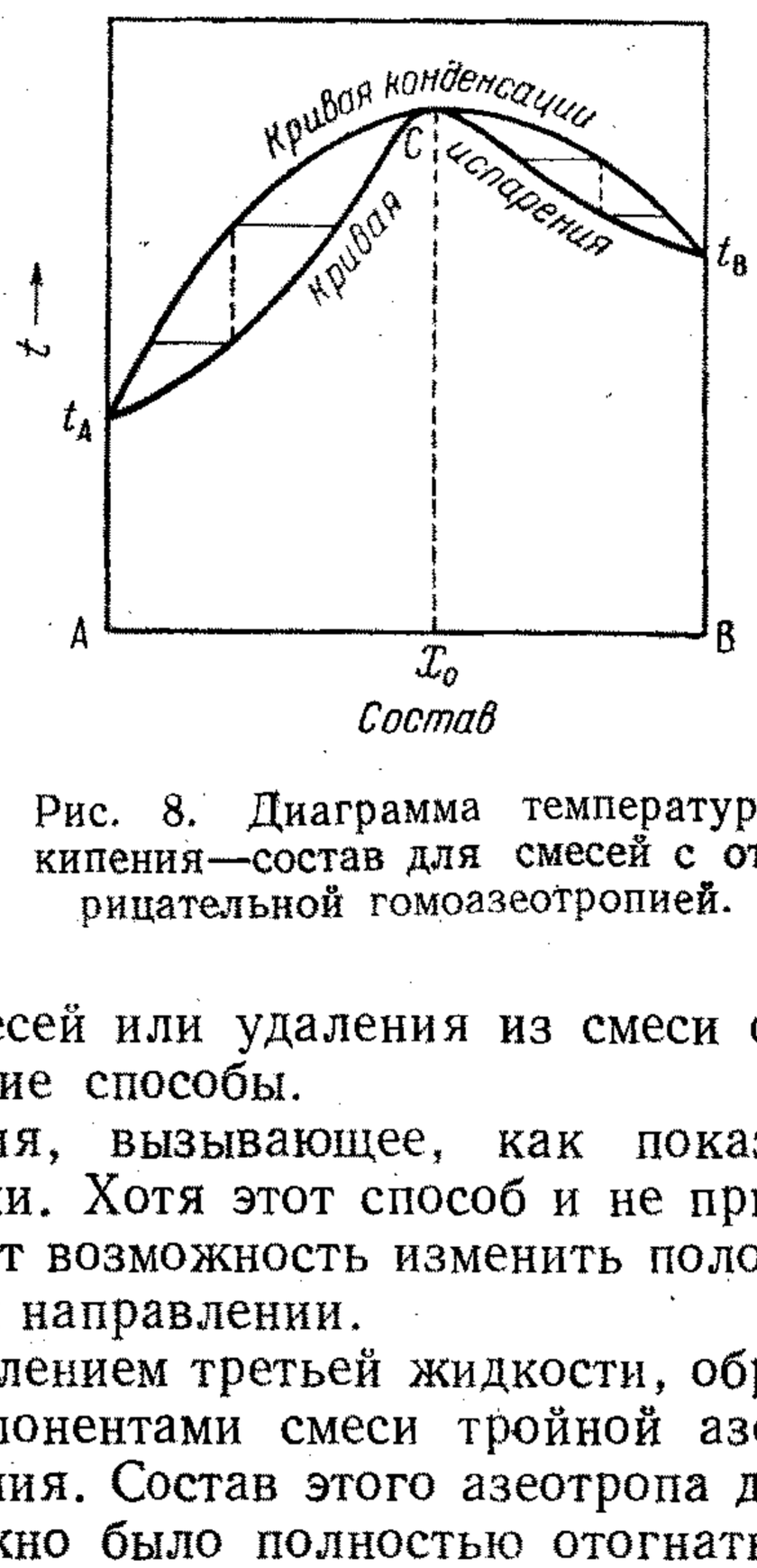


Рис. 8. Диаграмма температура кипения—состав для смесей с отрицательной гомоазеотропией.

Для разделения азеотропных смесей или удаления из смеси одного из компонентов применяют следующие способы.

1. Изменение внешнего давления, вызывающее, как показывает опыт, смещение азеотропической точки. Хотя этот способ и не приводит к полному разделению, он все же дает возможность изменить положение азеотропической точки в желательном направлении.

2. Проведение перегонки с добавлением третьей жидкости, образующей с двумя первоначальными компонентами смеси тройной азеотроп с резко отличной температурой кипения. Состав этого азеотропа должен быть таков, чтобы вместе с ним можно было полностью отогнать один из компонентов первоначальной смеси. Примером применения этого метода может служить способ удаления воды из 96%-ного этилового спирта путем перегонки с бензолом.

3. Химическое разрушение одного из компонентов (это, безусловно, должно резко изменить условия перегонки).

4. Селективную адсорбцию или абсорбцию компонента.

5. Фракционную кристаллизацию.

Разделение гетерофазных смесей жидкостей с ограниченной растворимостью несколько более сложно по сравнению с описанными выше случаями.

Гетерозеотропия

Перегоняя жидкость состава X_c (рис. 9), более богатую компонентом А, чем жидкость состава X_m, получают пар состава X_p, который после конденсации в приемнике образует две несмешивающиеся жидкости: раствор А в В и раствор В в А.

При нагревании этой смеси до температуры t_m жидкие фазы будут иметь состав X_m и X_n, а пар, образующийся при их кипении,—состав X_z. Многократное испарение и конденсация такой смеси (смеси, состав которой соответствует точке, лежащей между точками M и N) приводят к разделению компонентов.

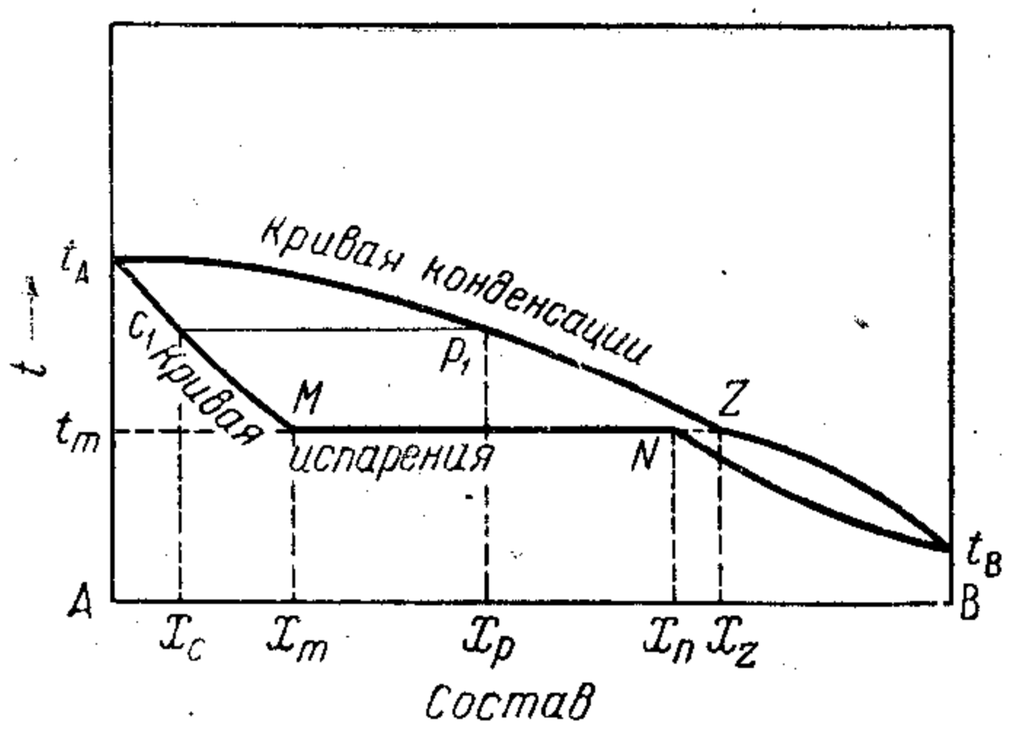


Рис. 9. Диаграмма температура кипения—состав для гетерозеотропных смесей.

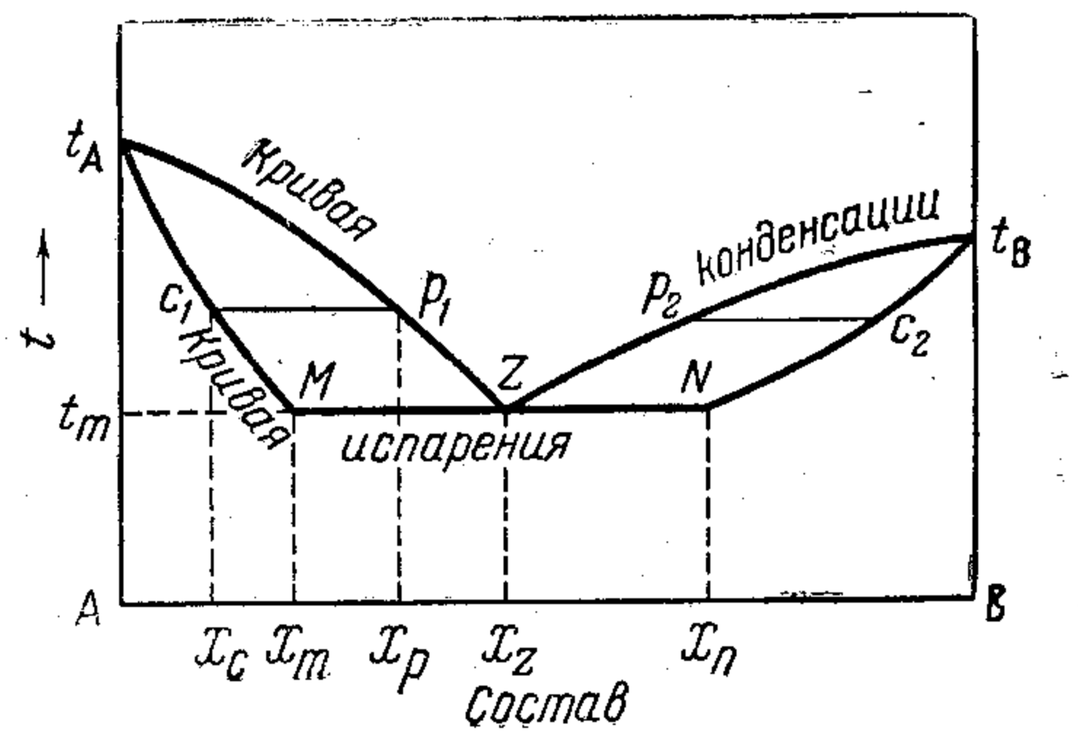


Рис. 10. Диаграмма температура кипения—состав для гетероазеотропных смесей.

Таким образом, гетерозеотропная смесь ничем не отличается от гомозеотропной смеси, за исключением того, что жидкая фаза первой в определенных условиях разделяется на два слоя и при этом временно устанавливается постоянная температура кипения. Примером таких смесей могут служить нитробензол и изопентан, вода и никотин, изопентан и дихлоруксусная кислота.

Гетероазеотропия

Этот случай (рис. 10) сходен со случаем гомоазеотропии: различие их состоит в том, что жидкая гетероазеотропная смесь, как и в случае гетерозеотропии, может разделяться на два слоя, которые при температуре кипения дают пар постоянного состава X_z. Это состояние изменяется только тогда, когда вследствие постоянного испарения исчезает одна из жидких фаз. В данном случае перегонка не приводит к полному разделению смеси на чистые компоненты. Примером смесей такого типа могут служить: вода—анилин, вода—этилацетат, вода—изобутиловый спирт.

Перегонка несмешивающихся жидкостей

Суммарное давление пара слитых несмешивающихся жидкостей равно сумме парциальных давлений паров и не зависит от количества жидкостей.

В дополнение к сказанному можно привести тип смеси, в которой один из компонентов нелетуч. Такую смесь легко разделить путем испарения летучих компонентов.

Фракционная перегонка. Ректификация

Многократное повторение процесса испарения и конденсации часто приводит к разделению смеси на компоненты, но процесс этот даже для двухкомпонентных систем чрезвычайно длителен. При большем числе компонентов возникают еще бóльшие трудности, которые могут быть устранены применением так называемой фракционной перегонки. В результате этого процесса образуется ряд резко отграниченных друг от друга фракций, кипящих в узких температурных пределах. Это достигается конденсацией пара и возвращением части возникшей при этом жидкости в перегонную колбу. Весь процесс проводят в одном специальном приборе—перегонной или ректификационной колонне, снабженной перегонной колбой, приемником и холодильником.

Устройство этой колонны обеспечивает хороший контакт между стекающей вниз жидкостью и поднимающимся вверх паром, вследствие чего соприкасающиеся фазы приближаются к состоянию равновесия. В образовавшейся противоточной системе происходит непрерывный теплообмен и непрерывный материальный обмен, в результате которых пар обогащается более летучими компонентами, а стекающая вниз жидкость—менее летучими. Колонна по возможности должна работать адиабатически.

Отношение количества конденсата, возвращающегося в колонну (так называемое орошение), к общему количеству получаемого за тот же промежуток времени конденсата называется флегмовым числом.

Эта величина характеризует точность разделения смеси на компоненты и продолжительность разгонки, а следовательно, по ней можно определить и эффективность всего процесса.

Так, если флегмовое число большое, точность разделения достигают увеличением продолжительности процесса, что вызывает увеличение затрат тепловой энергии.

Термин ректификация является синонимом термина фракционная перегонка; однако многие авторы применяют этот термин в более узком значении, понимая под ним процесс обогащения паров более летучими компонентами, протекающий непосредственно в колонне.

Перегонка под уменьшенным давлением

Теоретические обоснования этого вида перегонки были приведены выше. Она применяется для разделения высококипящих жидкостей, которые при температуре кипения под нормальным давлением разлагаются, полимеризуются или подвергаются какому-либо другому химическому превращению.

Желаемая температура кипения достигается путем соответственного уменьшения внешнего давления. Для нахождения ее следует пользоваться уравнением (4) или просто графиком $p=f(T)$, приведенным на рис. 1 (кривая OK) или на рис. 2 (см. стр. 22 и 23).

Перегонка с водяным паром

Понизить температуру кипения можно путем перегонки вещества с водяным паром. Однако этот вид перегонки можно применять

для очистки и разделения только тех жидкостей (из числа разлагающихся при кипении под нормальным давлением), которые совсем или почти совсем не смешиваются с водой и не взаимодействуют с ней химически. В этом случае суммарное давление насыщенного пара в момент кипения, равное внешнему давлению, является суммой парциальных давлений паров перегоняемого вещества А и воды В:

$$p = p_A + p_B = 1 \ атм$$

Таким образом, температура кипения смеси ниже температуры кипения отдельно взятых компонентов при нормальном давлении, т. е. при температуре, соответствующей их парциальным давлениям p_A и p_B.

Состав пара, а следовательно, и дистиллята находят из следующего выражения:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{p_A}{p_B}$$

где n_A и n_B—число молей вещества и воды соответственно.

Вводя в уравнение массы m, находят:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{M_A \ p_A}{18 \ p_B}$$

где M—молекулярный вес вещества А.

Процентное содержание высококипящего вещества А можно повысить, увеличивая соотношение $p_A : p_B$, что удается достигнуть, применяя вместо обычного водяного пара пар перегретый.

Молекулярная перегонка

Этот вид перегонки, проводимой при очень низких давлениях порядка 0,001 *мм*, по своему механизму отличается от всех рассмотренных выше видов перегонки, осуществляемых при сравнительно больших давлениях. Во всех описанных выше случаях точка кипения, характеризующая состояние динамического равновесия, могла быть определена очень точно: данному внешнему давлению соответствовала определенная постоянная температура кипения. В противоположность этому при молекулярной перегонке такая температура, характеризующая начало процесса, не устанавливается. Перегонка происходит всегда, когда существует значительная разница температур поверхности конденсации и поверхности испаряющегося вещества.

В условиях молекулярной перегонки, т. е. при очень низком давлении, жидкость не содержит растворенного воздуха, пузырьки которого могли бы инициировать кипение во всей массе жидкости; поэтому испарение происходит только с поверхности. Молекулы, отрывающиеся от поверхности жидкости, движутся прямолинейно до момента соударения с другими молекулами или со стенкой сосуда. Средняя длина свободного пробега молекулы зависит от давления и уменьшается при повышении давления, так как возрастает число столкновений молекул. Если вблизи поверхности испарения, на расстоянии меньшем, чем средняя длина свободного пробега, поместить сильно охлаждаемую поверхность, то молекулы будут оседать на ней беспрепятственно, теряя значительную часть своей энергии. Практически они не могут вновь перейти в газовую фазу или вернуться на поверхность испарения, В этих условиях, очевидно, не может установиться состояние динамического равновесия, характерное для перегонки при более высоких давлениях.

Скорость перегонки определяется формулой Лэнгмюра

$$v = \frac{p}{\sqrt{2\pi MRT}}$$

где v—количество вещества, испаряющегося с 1 $см^2$ поверхности в 1 с кунду, моли;
p—давление пара, дина на 1 $см^2$;
M—молекулярный вес перегоняемого вещества;
R—газовая постоянная;
T—абсолютная температура.

Скорости испарения отдельных компонентов смеси при данно температуре будут пропорциональны отношению парциальных давлени к квадратным корням из их молекулярных весов $\frac{p_i}{\sqrt{M_i}}$. Вследствие того что эти величины различны для разных веществ, можно разделить смес Однако, как правило, это трудно осуществить путем однократной пере гонки и только многократное повторение ее позволяет достигнуть цели

Для проведения такой многократной перегонки существуют спе циальные аппараты.

Молекулярная перегонка применяется для очистки и разделени тех высокомолекулярных соединений (очень чувствительных к действи высоких температур), для которых нельзя применить никакого другог метода перегонки. Этот метод позволяет достигнуть значительного сни жения температуры перегонки, в некоторых случаях на 200—300°.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Плавление и затвердевание

Превращение твердого тела в жидкость называется плавлением, а об ратный процесс—превращение жидкости в твердое тело—называется затвердеванием. Эти превращения сопровождаются внезапным и резким изменением свойств взаимопревращающихся фаз, подобно тому, что наблюдается при процессах испарения и конденсации. Эти явления сопровождаются тепловым эффектом—положительным в случае плавления (поглощение теплоты из окружающей среды) и отрицательным в случае затвердевания (выделение теплоты). По абсолютному значению теплота плавления равна теплоте затвердевания. Обычно она обозначается символом $L_{пл}$.

Для понимания механизма упомянутых процессов нужно знать строение обеих фаз—твердой и жидкой—вблизи температуры плавления.

Под названием «твердое тело» обычно понимают такое состояние вещества, при котором в данных условиях оно сохраняет объем и форму. Однако в более точном значении это понятие отождествляется с понятием кристаллического тела, которое характеризуется упорядоченным расположением структурных элементов (атомов, молекул, ионов) в виде кристаллической решетки, построенной по определенным геометрическим законам. Многие вещества, внешне подобные твердым телам, например стекло, различные смолы, в действительности являются переохлажденными жидкостями, наделенными большой вязкостью, затрудняющей изменение формы под воздействием внешних сил. Эти тела, называемые аморфными, не обладают такой упорядоченной структурой, как кристаллы.

В отличие от твердого тела, молекулы жидкости не образуют кристаллической решетки; они не расположены в каком-либо определенном порядке и могут изменять свое положение. Однако, как показало рент-

геноструктурное исследование жидкостей, и в них сохраняется какая-то остаточная правильность структуры, хотя и на весьма малых участках (микрокристаллы). Это сходство с твердыми телами выступает особенно заметно при температурах, лишь не намного превышающих температуру плавления. Молекулы жидкости довольно сильно сближены и движутся, находясь в сфере сильного взаимного притяжения. Это придает жидкости ряд специфических свойств, отличающих ее от других агрегатных состояний.

Нагревание твердого тела увеличивает внутреннюю энергию его молекул, сообщает им все более интенсивное колебательное движение и, наконец, заставляет некоторые из них оставить свои места в кристаллической решетке. При некоторой определенной температуре происходит полное разрушение кристаллической решетки, т. е. плавление кристалла. Этот процесс связан с изменением степени упорядоченности в расположении молекул, которая уменьшается с возрастанием температуры уже в твердом теле, а по достижении температуры плавления становится едва заметной. Дальнейшее нагревание и снижение степени упорядоченности приводит к превращению жидкости, сходной с твердым телом, какой она является вблизи точки плавления, в жидкость, подобную сильно сжатому газу (состояние жидкости вблизи критической температуры).

Температура плавления лишь незначительно изменяется с изменением давления (кривая *OL* на рис. 1), и при кристаллизации, проводимой в обычных условиях, этим влиянием вполне законно можно пренебречь.

Кристаллизация смесей

Для многокомпонентных систем условия равновесия между жидкостью и твердым телом значительно сложнее, чем для чистых веществ. Уже наиболее простые системы—двухкомпонентные—показывают большое разнообразие возможных случаев сосуществования твердой и жидкой фаз, значительно превосходящее число случаев для жидкости и газа.

Из чисто практических соображений при описании происходящих фазовых изменений и участвующих в них компонентов применяются различные термины, иногда выражающие одно и то же понятие применительно к различным случаям. Нужно соблюдать осторожность, чтобы из-за различия названий не допустить ошибочных заключений о различном механизме протекающих процессов, а также чтобы не смешивать их между собой.

Если оба компонента смеси близки по своим физическим и химическим свойствам, как, например, металлы, соли или органические соединения, не слишком различающиеся по температурам плавления,—они рассматриваются как компоненты равноценные, даже в случае значительного количественного преобладания одного из них. В соответствии с этим термины для обозначения фазовых превращений (плавление, затвердевание) употребляются те же, что и в случае чистых веществ. Кривые, характеризующие зависимость изменения температуры плавления или затвердевания от состава смеси, называются **кривыми плавления и затвердевания**.

Если оба вещества сильно различаются, например вода и хлористый натрий, бензол и антрацен, то легкоплавкий компонент принято считать **растворителем**, а компонент, плавящийся при более высокой температуре,—**растворенным веществом**. Такая терминология не требует никаких оговорок, если первого компонента в системе значительно больше, чем второго. Жидкая смесь, находящаяся в равновесии с высокоплавким компонентом, называется его **насыщен-**

ным раствором, а кривая, выражающая зависимость состава этого раствора от температуры,—кривой растворимости. Следует, однако, подчеркнуть, что между обоими типами смесей нет резко выраженной границы; во многих случаях, особенно когда оба вещества содержатся в смеси в более или менее одинаковых количествах, разделение на растворитель и растворимое вещество, а также различие кривых затвердевания и растворимости является вопросом произвольной интерпретации процесса. Обычно кривая, характеризующая выделение из раствора растворенного вещества, называется кривой растворимости, а кривая, характеризующая выделение из раствора чистого растворителя, называется кривой затвердевания.

Кристаллизация смесей имеет очень большое значение, так как является наиболее употребительным методом выделения чистых компонентов. Рациональное пользование этим методом требует применения графиков зависимости температуры плавления или затвердевания от состава смеси. Большинство встречающихся случаев можно свести к ряду характерных типов двухкомпонентных систем. Соответствующие им диаграммы, приводимые здесь, несколько усилены в наиболее характерных местах. Более сложные диаграммы часто представляют собой сочетание нескольких простых типов.

Компоненты, неограниченно смешивающиеся в жидком состоянии и совсем не смешивающиеся в твердом

Из смеси этого типа (при соответствующем составе раствора) очень легко выделить чистый компонент A или B (рис. 11), чем очень часто пользуются в препаративной органической химии. К сожалению, полного разделения компонентов не удается достигнуть даже с помощью многократной кристаллизации.

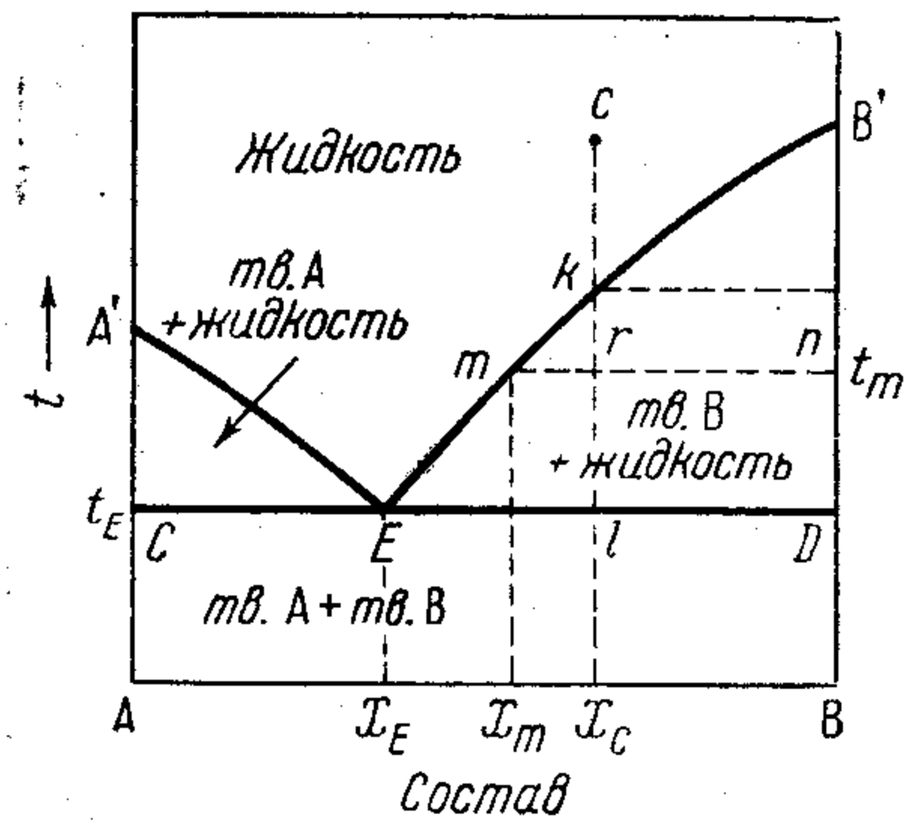


Рис. 11. Диаграмма (тип I) твердое тело—жидкость двойной системы; компоненты неограниченно смешиваются в жидком состоянии.

Точки A' и B' означают температуры плавления чистых компонентов A и B. По мере увеличения содержания компонента B в жидкости, богатой компонентом A, состав смеси и ее температура затвердевания изменяются так, как это выражается кривой $A'E$. Подобное же явление происходит и с жидкостью, богатой компонентом B, для которой при увеличении содержания компонента A эти изменения происходят по кривой $B'E$.

Охлаждая жидкость состава X_c по вертикальной линии ck, мы дойдем до точки k, в которой выделится первый кристалл чистого компонента B. Дальнейшее понижение температуры при неизменных условиях охлаждения будет протекать значительно медленнее вследствие выделения теплоты затвердевания. Жидкость будет становиться беднее компонентом B, состав ее будет изменяться так, как это показывает линия kE. В точке E, так называемой эвтектической точке, наряду с компонентом B выделится компонент A, и вплоть до полного застывания жидкости температура t_E и состав жидкой смеси останутся без изменения. Связанная с охлаждением потеря теплоты компенсируется теплотами затвердевания обеих жидкостей. Вполне

аналогично протекает процесс застывания тех жидкостей, которые богаче компонентом А, чем эвтектическая смесь.

Линии $A'E$ и $B'E$, представляющие кривые затвердевания, характеризуют состав жидкости, находящейся в равновесии с выделяющимися из нее чистыми кристаллами компонентов А и В, т. е. изображают изменение температуры застывания в зависимости от состава жидкого раствора. Эвтектическая точка при постоянном давлении остается неизменной. В этой точке находятся в равновесии с жидкостью две чистые твердые фазы среднего состава X_E, соответствующего составу жидкости. Линия $A'CEDB'$, как кривая плавления, определяет состав твердого тела, находящегося в равновесии с жидкостью, образующейся из него при плавлении. Область выше кривой затвердевания соответствует жидкой фазе, область ниже кривой плавления—твердой фазе, а область между этими кривыми—двухфазной системе жидкость—кристаллы.

Понижая температуру по вертикали ckl, мы доходим до некоторой точки r, в которой жидкость состава X_m при температуре t_m будет находиться в равновесии с чистым веществом В.

Отношение количества жидкой фазы к количеству выделившегося при температуре t_m твердого тела (в данном случае компонента В) из исходной смеси состава X_c будет обратно пропорционально отношению величин отрезков rn и rm:

$$\frac{\text{[Масса жидкости]}}{\text{[Масса твердого тела]}} = \frac{rn}{rm}$$

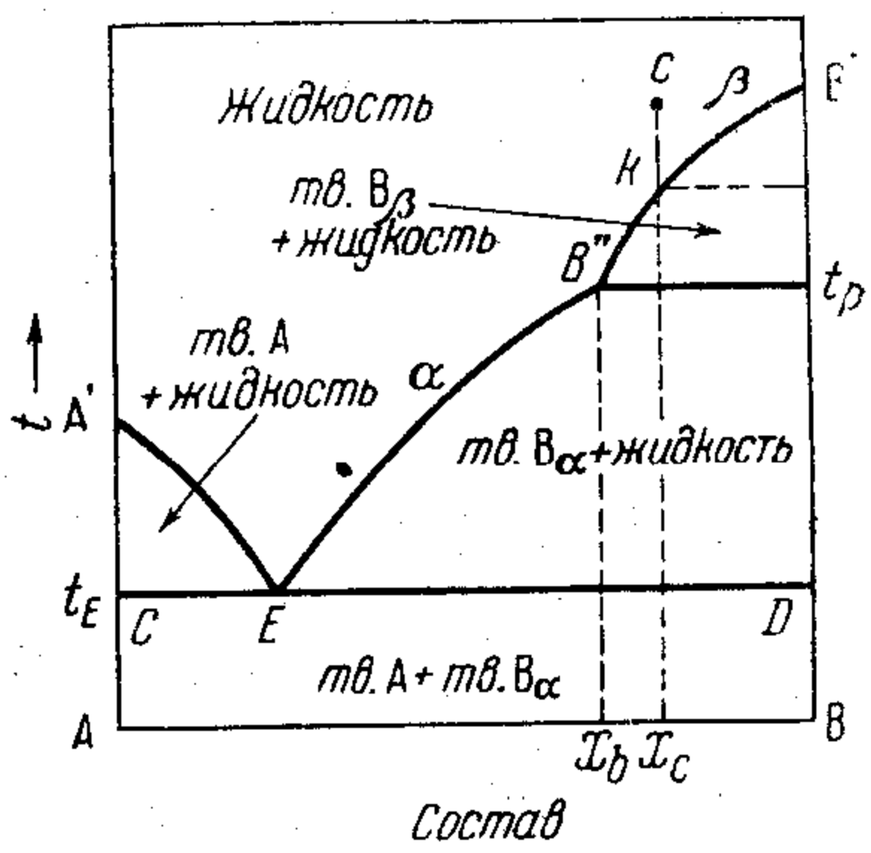


Рис. 12. Диаграмма (тип II) твердое тело—жидкость двойной системы; один компонент существует в двух кристаллических формах.

Примерами смесей такого типа могут служить *о*-нитрофенол и *п*-толуидин, α-нафтол и нафталин, дифенилметан и нафталин, бензол и хлористый метил, камфора и нафталин.

Если в рассматриваемой области температур один из компонентов находится в двух различных кристаллических формах α и β (рис. 12), это отразится и на графике. Кривые $A'E$ и $B''E$ остаются такими же, как и в предыдущем случае. Точка B'' соответствует температуре t_p полиморфного превращения α в β и не изменяется при постоянном давлении. В ней сосуществуют в сстоянии равновесия с жидкостью, имеющей состав $X_в$, обе кристаллические формы компонента. Охлаждая жидкость состава X_c, мы дойдем до точки k, в которой выделится первый кристалл формы β чистого компонента В; процентное содержание этого компонента будет изменяться в соответствии с кривой kB''.

Когда температура дойдет до значения t_p и будет достигнута точка B'', начнется превращение полиморфной формы β компонента В в форму α, и пока это превращение не закончится, температура будет оставаться постоянной. Ниже этой температуры выделяется только форма α.

Примерами смесей такого типа могут служить смеси веществ, образующих простые эвтектики с четыреххлористым углеродом, который существует в двух кристаллических формах с точкой перехода при —48°.

Компоненты, неограниченно смешивающиеся в жидком состоянии, а в твердом образующие устойчивое соединение

Компоненты А и В (рис. 13) образуют твердое соединение АВ (очевидно, возможен и другой состав, например AB_2, A_2B, в общем случае

A_mB_n), в связи с чем на диаграмме, в месте, соответствующем составу этого соединения, появится резко выраженный максимум. Линии $A'E$ и $B'E_1$ выражают сопутствующее кристаллизации изменение состава жидкости, находящейся в равновесии с чистыми компонентами A и B; линии CE и CE_1 выражают изменение состава жидкости, находящейся в равновесии с соединением AB.

В системе имеются две эвтектические точки E и E_1, в которых при постоянных температурах t_E и t_{E1} выделяется смесь кристаллов A и AB, соответственно B и AB. Поскольку соединение AB ведет себя так же, как каждый из компонентов A и B, график, приведенный на рис. 13,

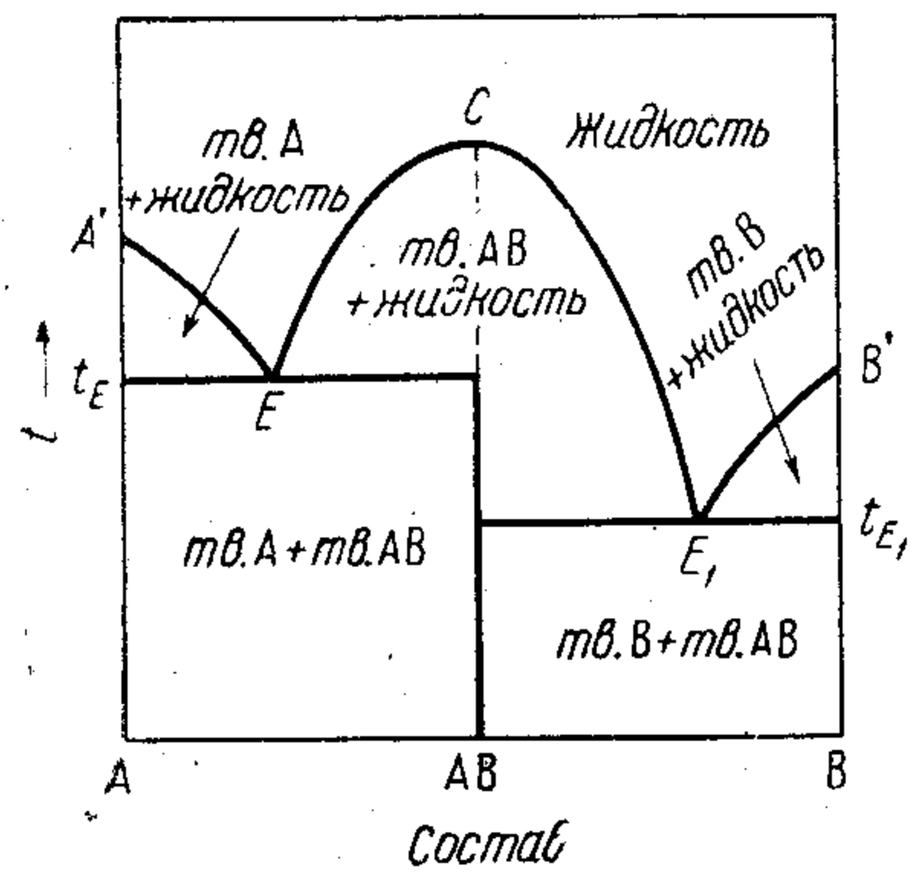


Рис. 13. Диаграмма (тип III) твердое тело—жидкость двойной системы; компоненты в твердом виде образуют устойчивое соединение.

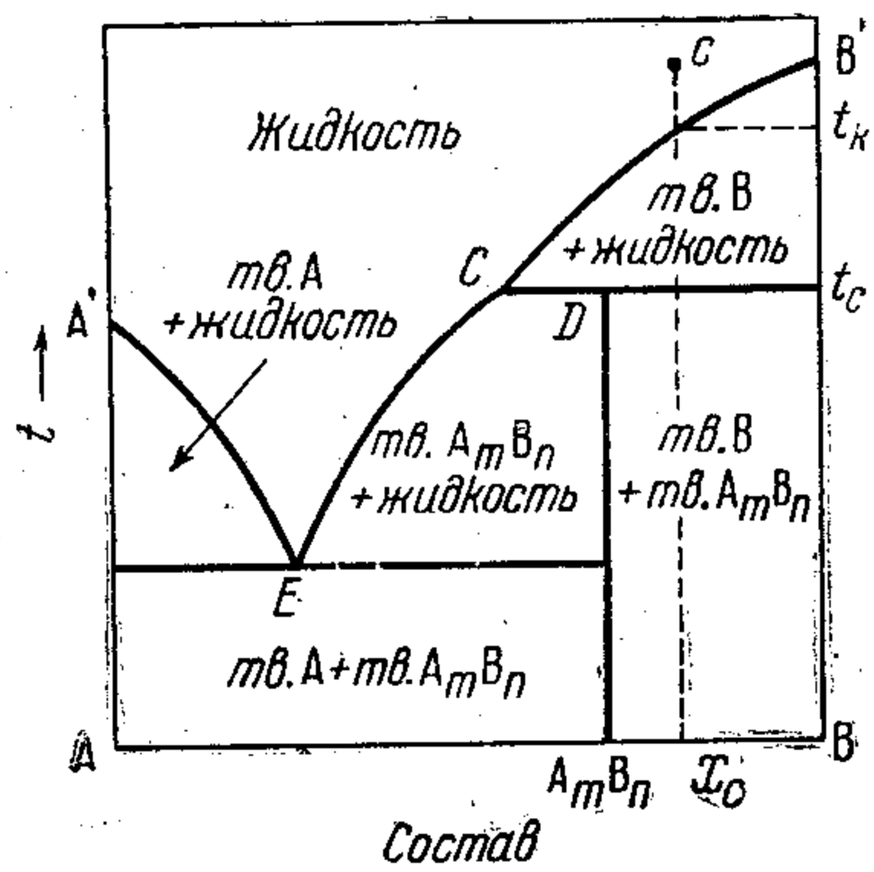


Рис. 14. Диаграмма (тип IV) твердое тело—жидкость двойной системы; компоненты в твердом виде образуют неустойчивое соединение.

можно рассматривать как два сложенных друг с другом графика типа (рис. 11). Если соединение AB устойчиво и при температуре плавления не разлагается, максимум бывает достаточно резким. В противном случае, когда происходит частичное разложение на компоненты, понижающие температуру плавления, максимум имеет вид более закругленный, иногда даже довольно плоский.

Примерами описанных смесей являются: дифениламин—бензофенон, мочевина—фенол, фенол—*n*-толуидин, α-нафтол—*n*-толуидин, фенол—пикриновая кислота.

Компоненты, неограниченно смешивающиеся в жидком состоянии, а в твердом образующие неустойчивое соединение

Этот случай отличается от предыдущего тем, что компоненты A и B (рис. 14) образуют неустойчивое соединение, разлагающееся при температуре даже более низкой, чем температура плавления (точка D). Твердый компонент A_mB_n не может находиться в равновесии с жидкостью одинакового с ним состава, т. е. не имеет действительной температуры плавления (отвечающей точке D), а только кажущуюся температуру плавления (отвечающую точке C). Соединение разлагается при соответствующей температуре t_c или образуется из компонентов в зависимости от того, будет ли система нагреваться или охлаждаться. В этой точке находятся в равновесии с жидкостью две твердые фазы, и при постоянном давлении эта система никаким изменениям не подвергается. При охлаждении жидкости состава X_c при температуре t_k выделяются первые кристалл

чистого компонента B. В продолжение процесса затвердевания состав жидкости изменяется соответственно линии $B'C$ вплоть до точки C, в которой будет держаться постоянная температура t_c до момента полного исчезновения жидкой фазы.

Если бы исходный состав смеси лежал между точками C и D, температура держалась бы на постоянном уровне t_c вплоть до момента полного превращения компонента B в соединение, а затем начала бы падать до эвтектической точки E, в которой наряду с соединением A_mB_n также кристаллизовался бы чистый компонент A.

Примерами смесей такого рода могут служить: ацетамид—салициловая кислота, бензол—пикриновая кислота.

Компоненты, неограниченно смешивающиеся в жидком состоянии, а в твердом состоянии совершенно не смешивающиеся

Отличие этой системы (рис. 15) от предыдущих состоит в том, что здесь в определенной температурной области существуют две жидкие фазы, находящиеся между собой в равновесии. Их состав изображается линиями MC и MD. Точка M является критической точкой растворения. Выше соответствующей ей температуры t_m жидкость вполне гомогенна, т. е. компоненты A и B смешиваются неограниченно. Охлаждая жидкость состава X_1, мы доходим до кривой $A'C$, где начинает выкристаллизовываться компонент A.

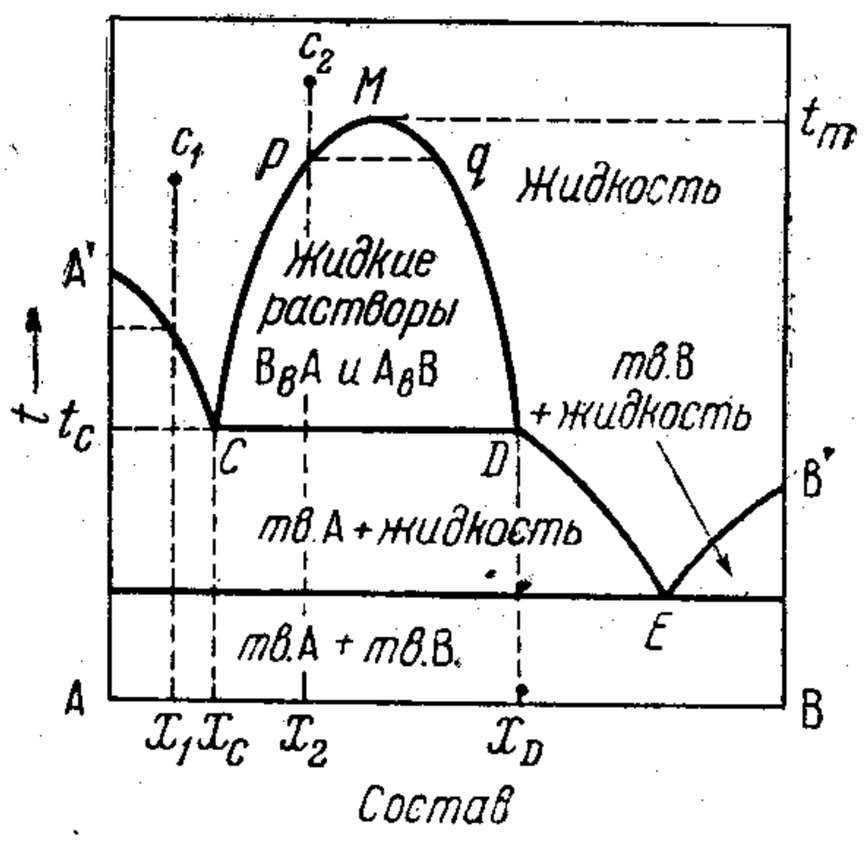


Рис. 15. Диаграмма (тип V) твердое тело—жидкость двойной системы; компоненты ограниченно смешиваются в жидком состоянии и не смешиваются в твердом.

Достигнув при температуре t_c точки C, мы переступаем границу растворимости компонента B в компоненте A, и наряду с выпадением чистого компонента A начинается расслоение жидкой фазы.

Точка C постоянна при постоянном давлении, так как фазы находятся в равновесии. По мере выделения компонента A возрастает количество жидкой фазы состава X_D и уменьшается количество жидкой фазы состава X_C, причем до полного ее исчезновения температура остается постоянной. После этого состав слоев будет меняться уже с понижением температуры при продолжающемся выделении чистого компонента A согласно кривой DE. В эвтектической точке E наряду с ним начнет кристаллизоваться также и чистый компонент B.

При охлаждении жидкости состава X_2 в точке p образуется двухфазная система, состоящая из двух жидких слоев, состав которых будет изменяться согласно линиям pC и qD. По достижении температуры t_c начнет выделяться чистый компонент A. Дальнейшая кристаллизация протекает так же, как и для жидкости состава X_1.

Описанный случай известен химикам-органикам как явление «плавления под слоем растворителя» или выделения «масла» при кристаллизации веществ из чистого растворителя. К таким системам можно отнести системы вода—ацетанилид, вода—бензойная кислота, вода—фенол, бензол—резорцин.

Компоненты, неограниченно взаимно растворяющиеся как в жидком, так и в твердом состоянии

В случае когда оба компонента подобны по химическому строению, образуют подобные кристаллы и имеют не слишком различающиеся моляр-ные объемы, они выделяются из раствора не в виде чистых компонентов (как в предыдущем случае), а в виде твердых растворов, представляющих собой гомогенную, диспергированную вплоть до отдельных молекул смесь А и В (рис. 16). Нижняя кривая плавления и верхняя кривая затвердевания образуют такую же криволинейную фигуру, как в случае перегонки (рис. 6,*а*). Как состав жидкости, так и состав находящейся с ней в равновесии твердой фазы подвергается по мере плавления непрерывному изменению. При этом жидкость всегда богаче тем компонентом, добавление которого в систему понижает ее температуру плавления.

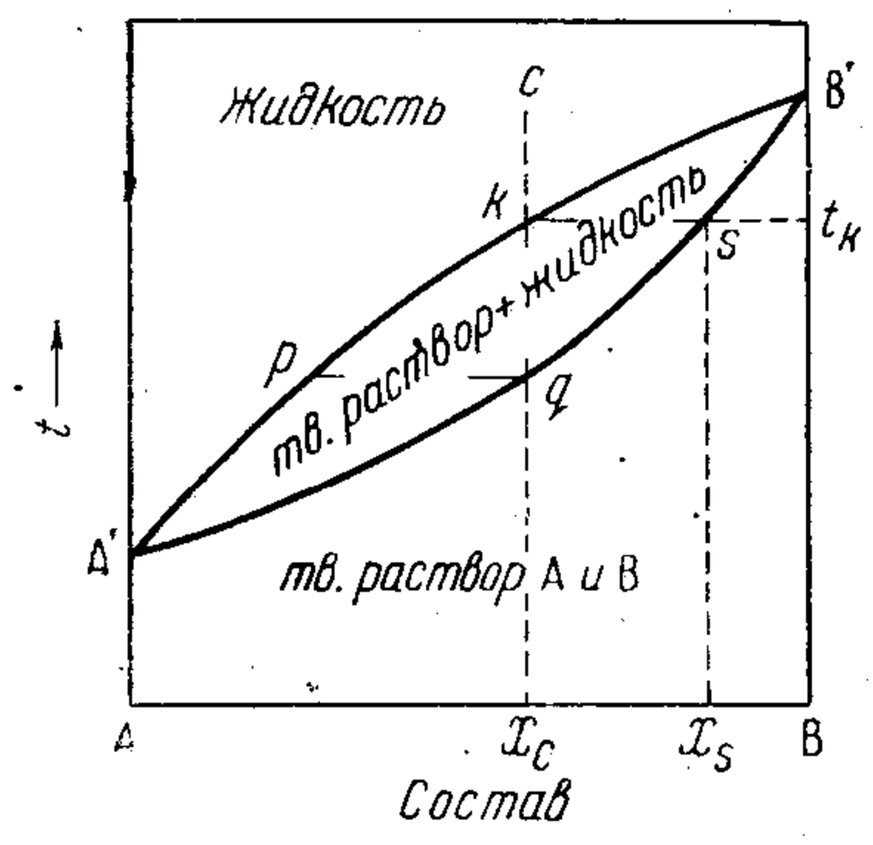


Рис. 16. Диаграмма (тип VI) твердое тело—жидкость двойной системы; компоненты неограниченно взаимно растворяются в жидком и твердом состоянии.

Охлаждая жидкость состава X_c от исходной температуры до t_k, мы доходим до точки k, в которой выделяются первые кристаллы состава X_s. Так как эти кристаллы содержат больше вещества В, жидкость по мере затвердевания обогащается веществом А, что сопровождается непрерывным понижением температуры. В соответствии с этим состав выделяющихся кристаллов изменяется согласно кривой плавления.

Обе кривые соответствуют состоянию равновесия. Поэтому если принять, что процесс длится достаточно долго, а следовательно, состав выделившихся кристаллов в результате диффузии может выровняться и при каждой температуре кристаллы будут находиться в равновесии с жидкостью, то затвердевание должно закончиться в точке q. Однако практически диффузия протекает довольно медленно даже при температурах, близких к точке плавления, состав выделяющихся кристаллов не успевает выровняться, и процесс затвердевания заканчивается ниже точки q.

Площадь криволинейной фигуры отвечает двухфазной области жидкость—кристаллы. Количественное соотношение фаз, как и в случаях, описанных выше, определяется из соотношения отрезков, на которые перпендикуляр, опущенный из точки c, делит горизонтальные линии, соединяющие точки на кривой плавления и кривой затвердевания.

Твердые растворы этого типа образуют, например, системы: нафталин—β-нафтол, α-бромкоричный—α-хлоркоричный альдегиды. Некоторые вещества, как, например, *d*-камфара и *d*-борнеол, образуют очень оригинальные твердые растворы, состав которых совсем не отличается от состава жидкостей, находящихся с ними в равновесии. Кривые затвердевания и плавления сливаются в этом случае в одну прямую линию, соединяющую точки плавления обоих чистых веществ. Некоторые оптические изомеры, например оксимы *d*- и *l*-камфары, имеющие одинаковые температуры плавления, образуют растворы, которые плавятся и затвердевают при одной и той же температуре независимо от состава смеси. Кривые плавления и затвердевания взаимно налагаются, образуя одну горизонтальную прямую

Кривые затвердевания и плавления имеют максимум. Тип растворов, у которых добавление одного из компонентов вызывает повышение температуры плавления другого компонента, встречается редко. В точке максимума *M* (рис. 17) состав обоих растворов—жидкого и твердого—одинаков. В этой точке смесь ведет себя как химически чистое вещество. Примерами систем такого типа являются малоновокислые эфиры вышеупомянутых оптических изомеров *d*- и *l*-борнеола, а также оксимы *d*- и *l*-карвона.

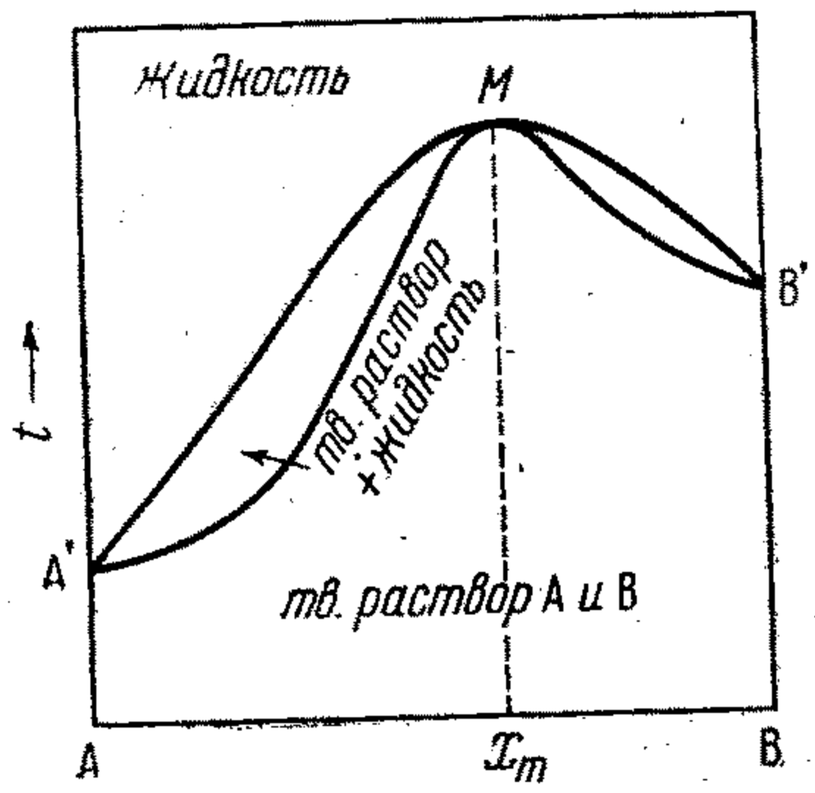


Рис. 17. Диаграмма (тип VII) твердое тело—жидкость двойной системы; температура плавления и затвердевания смеси имеет максимум.

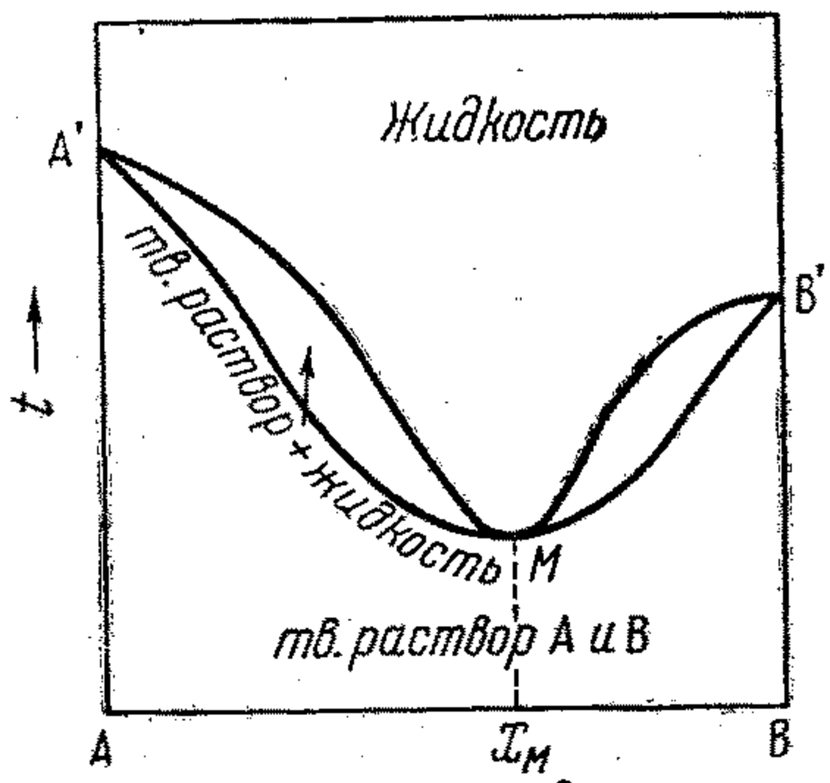


Рис. 18. Диаграмма (тип VIII) твердое тело—жидкость двойной системы; температура плавления и затвердевания смеси имеет минимум.

Кривые затвердевания и плавления имеют минимум. Этот случай является обратным по отношению к предыдущему. Добавление одного вещества понижает температуру плавления другого; в точке *M* (рис. 18) находится минимум обеих кривых. В этой точке смеси плавятся и затвердевают без изменения состава, т. е. как чистые вещества. К таким системам относятся, например, смеси: *n*-хлориодбензол—*n*-дихлорбензол, нафталин—β-нафтиламин.

Компоненты, смешивающиеся полностью в жидком состоянии, а в твердом проявляющие ограниченную взаимную растворимость

Подобно тому как в определенной температурной области вместо гомогенного жидкого раствора появляются два слоя, являющиеся растворами жидких компонентов друг в друге, могут возникать аналогичные двухфазные системы в твердом состоянии. Компонент A в ограниченном количестве растворяется в компоненте B и обратно. При этом следует различать два случая.

В системе имеется эвтектическая точка. Рис. 19 представляет собой комбинацию диаграмм, характерных для первого (рис. 11) и шестого (рис. 16) типа и подобен графику, изображающему гетерофазную систему (гетероазеотропия—рис. 10, описана в разделе о теории перегонки). Линия $A'EB'$—кривая затвердевания, а линия $A'CEDB'$—кривая плавления. Новые, не фигурировавшие до сих пор линии CF и DG характеризуют состав твердых растворов R_1 и R_2, находящихся между собой в состоянии равновесия. По их отклонению от вертикальной прямой видно, что взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии падает с понижением температуры. Точка E—эвтектическая; в ней со-

существуют в равновесии с жидкостью состава X_E две твердые фазы состава X_C и X_D. Если бы взаимная растворимость обоих компонентов могла возрастать сильнее, отрезок CD становился бы все короче и в пределе диаграмма совпала бы с изображенной на рис. 18. Вместо эвтектической точки появился бы минимум на кривой затвердевания. Если бы, наоборот, растворимость с понижением температуры уменьшалась, отрезок CD удлинялся бы и в пределе получилась бы диаграмма, приведенная на рис. 11.

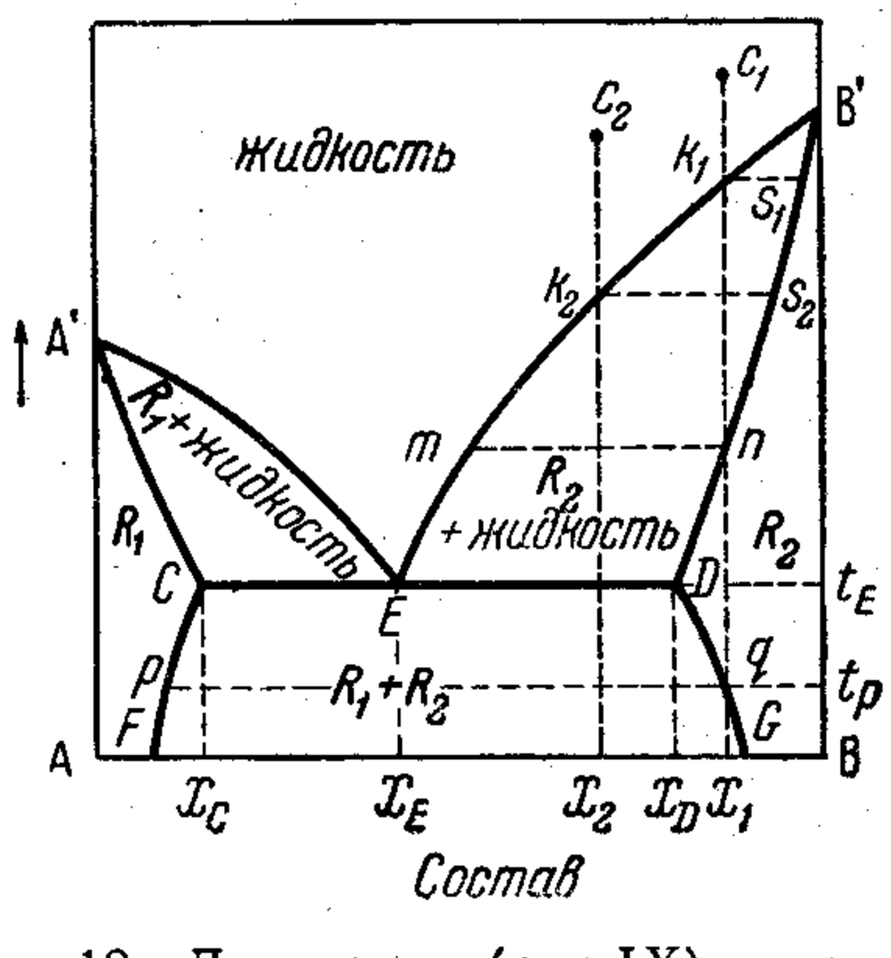


Рис. 19. Диаграмма (тип IX) твердое тело—жидкость двойной системы, компоненты смешиваются в жидком и ограниченно смешиваются в твердом состоянии. Система имеет эвтектическую точку.

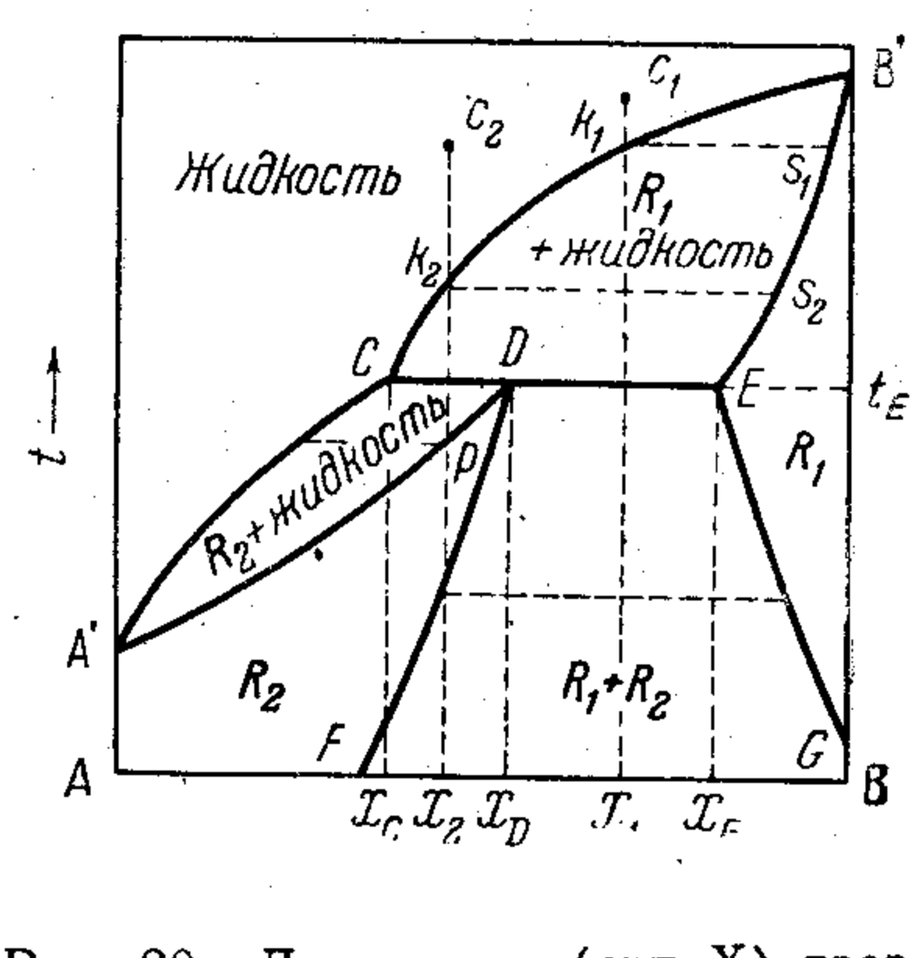


Рис. 20. Диаграмма (тип X) твердое тело—жидкость двойной системы, компоненты смешиваются в жидком и ограниченно смешиваются в твердом состоянии. Система имеет перитектическую точку.

Если мы будем охлаждать жидкость состава X_1, которому соответствует точка, лежащая вне отрезка CD, затвердевание будет протекать подобно тому, как изображено на рис. 16.

В точке k_1 выделится первый кристалл состава s_1. Постепенно, при непрерывно падающей температуре, состав жидкости будет изменяться согласно линии k_1m, а состав кристаллов—согласно линии s_1n. Когда вследствие диффузии состав твердой фазы станет одинаковым во всех ее точках, затвердевание закончится в точке n. Как только при дальнейшем охлаждении будет достигнута температура t_p, твердый раствор разделится на два насыщенных раствора: A в B и B в A, соответствующих по составу точкам p и q.

Охлаждая жидкость исходного состава X_2 при температуре, соответствующей точке k_2, получают кристаллы состава s_2. В этом случае при дальнейшем охлаждении состав жидкости будет постепенно изменяться согласно линии mE и дойдет до эвтектической точки E, в которой при постоянной температуре t_E будут кристаллизоваться насыщенные растворы состава X_C и X_D.

Примерами растворов этого типа могут служить смеси: азобензол—азоксибензол, нафталин—монохлоруксусная кислота.

В системе имеется перитектическая точка. На графике (рис. 20) $A'CB'$—кривая затвердевания, а $A'DEB'$—кривая плавления. При охлаждении из жидкости, состав которой при каждой температуре t выражается соответствующей точкой на линии $B'C$, выделяются кристаллы R_1 твердого раствора A в B, состав которого определяется соответствующей точкой на линии $B'E$. Из жидкости, более богатой компонентом A, чем жидкость состава X_C, выпадают кристаллы R_2 раствора B

в А. Линии *DF* и *EG* ограничивают область равновесного сосуществования обоих твердых растворов R_1 и R_2.

При охлаждении жидкости, исходный состав которой лежит между *D* и *E* (например, X_1), сначала выпадают кристаллы R_1, а затем, когда состав жидкости будет соответствовать точке *C*, начнут выделяться и кристаллы R_2. Состав твердых растворов R_1 и R_2 будет отвечать соответственно точкам *E* и *D*.

Жидкости, исходный состав которых соответствует точкам, лежащим между *C* и *D*, затвердевают аналогично, с той только разницей, что процесс не заканчивается, как в предыдущем случае, при температуре t_E, потому что исходная смесь богаче компонентом А, чем оба раствора. Затвердевание заканчивается только при температуре, соответствующей точке *p*. Ниже температуры t_E (линия *CDE*) прекратится выделение раствора R_1 и с дальнейшим понижением температуры состав раствора R_2 будет изменяться по линии *DA'*.

Точка *C*, так называемая п е р и т е к т и ч е с к а я т о ч к а, постоянна при постоянном давлении подобно эвтектической точке. От последней она отличается тем, что соответствующий ей состав жидкой фазы лежит за пределами области, ограниченной точками, выражающими состав обеих твердых фаз. Поведение системы такого типа сходно с явлением гетерозеотропии (рис. 9), что в совокупности с другими подобными случаями свидетельствует об аналогии процессов плавления и испарения

Диаграммы сосуществования твердой и жидкой фаз для двухкомпонентных смесей

Умение пользоваться описанными выше диаграммами равновесия между твердой и жидкой фазами необходимо для правильной оценки степени чистоты данного вещества и для подбора подходящего метода выделения его из смеси или для разделения смеси на чистые компоненты. Факт постоянства температуры плавления или затвердевания отнюдь не означает, что мы имеем дело с химически чистым веществом, поскольку это постоянство характерно также для эвтектических и перитектических смесей, а также для твердых растворов, дающих минимум или максимум на кривой затвердевания. Понижение температуры плавления может дать некоторое основание для оценки степени загрязненности вещества лишь в случае систем, подчиняющихся закону Рауля, т. е. крайне редко. Эти трудности еще усугубляются наличием описанных выше случаев, когда добавление одного вещества к другому не только не понижает температуры его плавления, но повышает ее, или же не влияет на нее вообще. Поэтому для получения правильных данных о составе смеси и о возможности ее разделения на отдельные компоненты нельзя ограничиваться определением температуры плавления, а следует пользоваться полной диаграммой равновесия системы жидкость—кристаллы.

Число описанных в литературе примеров равновесных систем такого рода невелико, и в большинстве случаев такие диаграммы приходится составлять самостоятельно. Для этого следует приготовить ряд смесей изучаемых веществ различного, но известного состава и исследовать их свойства; это делают с помощью методов, описанных ниже.

Изучение процесса затвердевания, или термический анализ

Приготовленные смеси нагревают до полного расплавления и затем охлаждают с более или менее одинаковой скоростью, наблюдая падение

температуры в зависимости от времени. Найденные данные позволяют вычертить кривые

$$t = f\tau$$

где t—температура;

τ—время.

Эти кривые падают наиболее круто в случае однородной жидкости или твердого тела, когда охлаждение не сопровождается кристаллизацией и связанным с ней выделением теплоты затвердевания или растворения. Резкий излом и последующий более пологий спад говорят о том, что один из компонентов начинает кристаллизоваться из жидкой смеси либо в виде чистого компонента, либо вместе с другим компонентом, в виде твердого раствора. Понижение кривой свидетельствует о том, что состав жидкости и связанная с ним температура затвердевания непрерывно изменяются. Третий возможный случай хода кривой—это остановка в ее понижении на определенном уровне, что соответствует затвердеванию жидкости без изменения ее состава при постоянной температуре. Такой ход кривой характеризует химически чистые вещества, а также смеси, которые ведут себя подобно чистым веществам, например эвтектики. Примеры подобных кривых охлаждения даны на рис. 21. Кривая a соответствует (рис. 11) охлаждению жидкости состава X_c, кривая b изображает затвердевание чистого компонента или эвтектической смеси, а кривая c—затвердевание системы, в которой образуются твердые растворы, например—жидкости, имеющей исходный состав X_c (рис. 16).

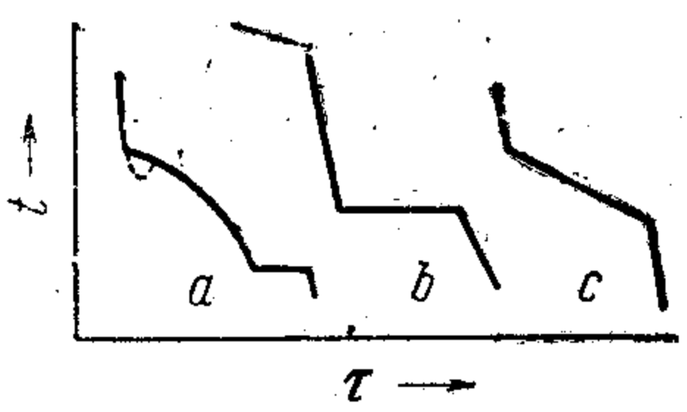


Рис. 21. Кривые охлаждения и затвердевания систем:

a—компоненты неограниченно смешиваются в жидком состоянии; *b*—чистый компонент или эвтектическая смесь; *c*—компоненты образуют твердые растворы.

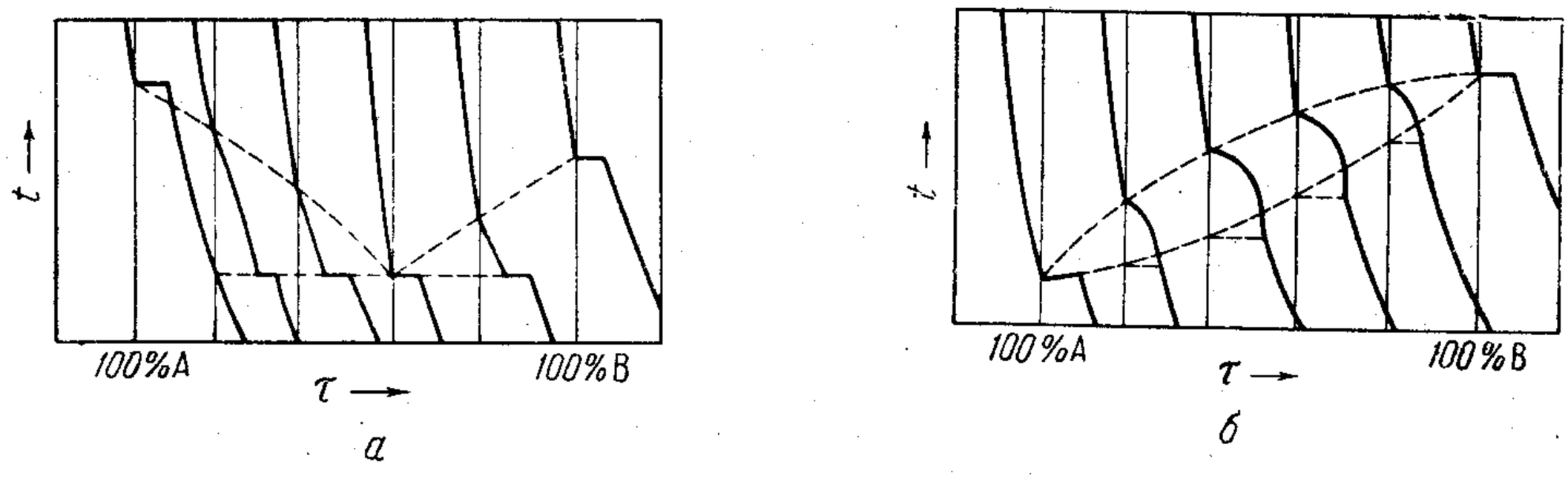


Рис. 22. Построение кривых затвердевания и плавления по кривым охлаждения для смеси определенных веществ, но разного состава:

а—для случая неограниченного смешивания компонентов в жидком состоянии; *б*—для случая неограниченного смешивания компонентов в жидком и твердом состоянии.

Располагая рядом кривых охлаждения для различных смесей данных компонентов, можно вычертить кривые затвердевания и плавления, как это показано на рис. 22.

При проведении термического анализа возможны случаи переохлаждения, иногда искажающие вид кривых охлаждения, поэтому часто лучше исследовать кинетику плавления. Порядок действий в данном случае обратный. Приготовленные, полностью затвердевшие вещества помещают в капилляры, нагревают и наблюдают ход их плавления в зависимости от времени. Нанесенные на диаграмму точки, соответствующие началу плавления, дадут кривую плавления; точки, соответствующие концу плавления, дадут кривую затвердевания.

Фракционная кристаллизация

В случае, когда оба компонента не образуют твердых растворов (рис. 11, 12, 13, 14, 15), выделение одного из них, как упомянуто вначале, не представляет больших трудностей. Но полностью разделить смеси этого типа путем кристаллизации нельзя. Этого можно достигнуть лишь в случаях, изображенных на рис. 16 и 20, когда оба компонента смешиваются и в жидком и в твердом состоянии, не образуя при этом смесей, дающих максимум или минимум температуры затвердевания. Если, например, мы будем охлаждать жидкость первоначального состава X_c (рис. 23) и после начала затвердевания дойдем до точки Z_1, в которой закристаллизуется около половины (допущение совершенно произвольное) количества взятой смеси, то получим кристаллы состава s_1, обедненные более легкоплавким компонентом А, и жидкость состава k_1, обогащенную этим компонентом сравнительно с исходным раствором. Отделив кристаллы от жидкости и расплавив их, получим жидкость того же состава, что и эти кристаллы. Закристаллизовав снова около половины вещества в точке Z_2, получим кристаллы состава s_2, обогащенные компонентом В сравнительно с кристаллами s_1. Повторяя этот процесс несколько раз, мы можем получить чистый компонент В. Охлаждая, в свою очередь, жидкость k_1 в точке Z_3 (также в отношении 1 : 1) наряду с кристаллами состава s_3 получим также жидкость состава k_3, обогащенную по сравнению с жидкостью k_1 компонентом А. При следующей кристаллизации мы получим жидкость, уже очень близкую по составу к чистому компоненту А. Число повторений кристаллизаций зависит от того, какой степени чистоты требуется получить препарат.

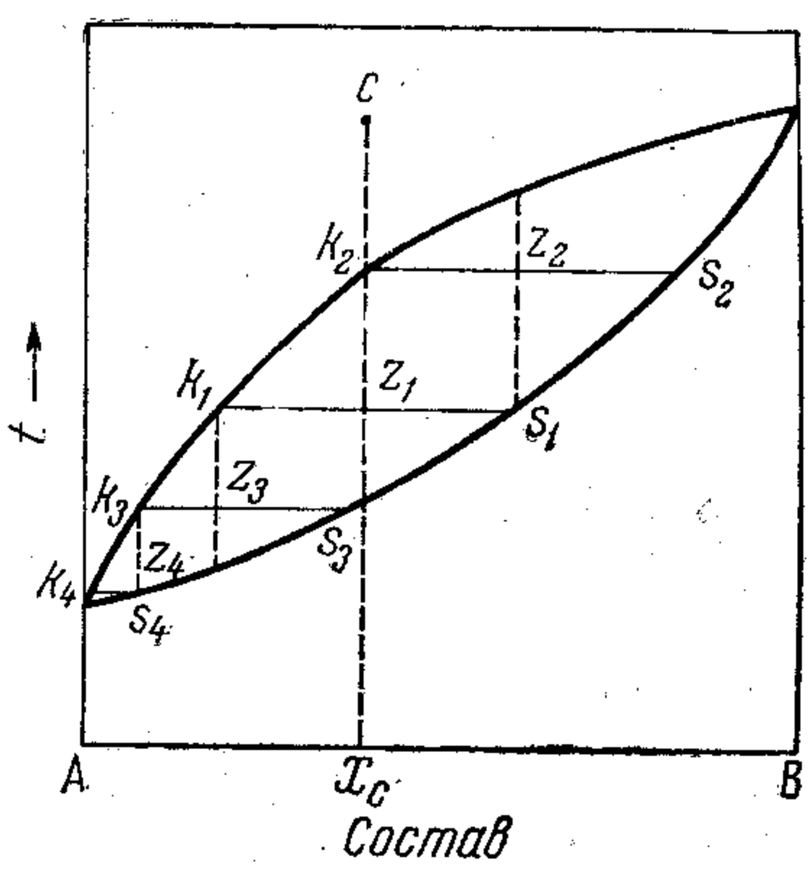


Рис. 23. Фракционная кристаллизация смеси двух неограниченно смешивающихся компонентов.

Из смесей компонентов, взаимно растворимых в твердом состоянии, но имеющих эвтектические точки или образующих максимумы или минимумы на кривых затвердевания и плавления (рис. 17 и 18), описанным выше способом можно выделить только один из компонентов, разделить же смесь полностью на составляющие ее вещества невозможно.

ВОЗГОНКА

Процесс испарения твердых тел, называемый возгонкой, как по механизму его протекания, так и по сопутствующему ему энергетическому эффекту очень сходен с описанным выше процессом испарения жидкостей. Причина того, что твердое тело непосредственно возгоняется, не подвергаясь предварительно плавлению, становится понятной при рассмотрении рис. 1. Подобно тому как кривая испарения *OK* выражала зависимость давления насыщенного пара данного вещества, находящегося над жидкой фазой, от температуры, так кривая возгонки *OM* выражает аналогичную зависимость давления насыщенного пара над кристаллами. Все три кривые—испарения (*OK*), плавления (*OL*) и возгонки (*OM*)—сходятся в тройной точке,—единственной (согласно правилу фаз), в которой могут существовать в равновесии три фазы: твердая, жидкая

и газообразная. Соответствующее этой точке давление является самым низким, при каком только может еще существовать жидкая фаза данного вещества, а соответствующая ей температура по большей части является наиболее низкой температурой, при которой только возможно стабильное существование этой фазы. (Исключение составляют такие вещества, как вода, температура плавления которых понижается с возрастанием давления.) Это, очевидно, не относится к хорошо известному состоянию переохлаждения жидкости, которое, будучи следствием запаздывания образования новой фазы, является лишь переходным этапом на пути к достижению системой состояния равновесия.

Если давление пара данного вещества, общее или парциальное, при данной температуре окажется ниже давления, соответствующего тройной точке, то пар не будет конденсироваться, а прямо превратится в кристаллы; последние в этих условиях также непосредственно превратятся в пар. Для получения вещества в кристаллическом состоянии нужно охладить его пар ниже температуры тройной точки, а чтобы при этом не образовалась жидкость, этот процесс следует проводить при давлении пара меньшем, чем то, которое соответствует тройной точке. Этого можно достигнуть: 1) уменьшив общее давление в аппарате, 2) разбавив пар данного вещества инертным газом (уменьшив тем самым парциальное давление пара).

Если для некоторого вещества давление, соответствующее тройной точке, окажется выше 1 *ат*, то это вещество вообще нельзя расплавить под атмосферным давлением. Такие вещества, примером которых может служить углекислота, не имеют, следовательно, при нормальном давлении ни температуры плавления, ни температуры кипения.

ДЕЙСТВИЕ ОСУШАЮЩИХ СРЕДСТВ

Кроме описанного выше простейшего случая равновесия между твердым веществом и его насыщенным паром, существуют случаи, являющиеся более сложными ввиду химических реакций, протекающих между твердым телом и газом; при этом образуется одно или несколько соединений. Так, например, водяной пар образует с некоторыми твердыми веществами характерные соединения, называемые гидратами, которые сравнительно легко разлагаются при нагревании. Как вытекает из правила фаз, эта система моновариантна, и следовательно, каждой температуре соответствует определенное давление пара, называемое упругостью разложения, подобно тому, как это имеет место для случаев испарения жидкости или при возгонке твердого тела. Сульфат двухвалентной меди, например, образует с водой три гидрата:

$$CuSO_4 \cdot H_2O, \quad CuSO_4 \cdot 3H_2O, \quad CuSO_4 \cdot 5H_2O$$

На рис. 24 наряду с кривой равновесия для чистой воды приведены кривые, выражающие отмеченную выше зависимость упругости разложения от температуры, а также кривая давления водяного пара над насыщенным раствором. Эти кривые можно построить, изучая систему при постоянной температуре или при постоянном давлении. В первом случае мы наблюдаем изменение упругости разложения в зависимости от состава твердой (или жидкой) фазы, во втором—температуру, необходимую для достижения упругости разложения, равной установившемуся давлению водяного пара и выраженной также в виде функции состава. Так, дегидратируя по стадиям при 25° $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, мы находим, что давление удерживается на постоянном уровне 7,8 *мм* рт. ст. в течение всей реакции:

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightleftarrows CuSO_4 \cdot 3H_2O + 2H_2O \qquad (1)$$

С момента полного разложения пятиводного сульфата давление падает и устанавливается на уровне 5,6 *мм* рт. ст. в связи с протеканием второй стадии реакции:

$$CuSO_4 \cdot 3H_2O \rightleftarrows CuSO_4 \cdot H_2O + 2H_2O \qquad (2)$$

Когда полностью разложится $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ и начнется разложение моногидрата сернокислой меди на безводный $CuSO_4$ и H_2O, давление снова падает—на этот раз до 0,8 *мм* рт. ст.:

$$CuSO_4 \cdot H_2O \rightleftarrows CuSO_4 + H_2O \qquad (3)$$

Определенное постоянное давление водяного пара при данной температуре связано с наличием двух твердых фаз и одной газообразной, ибо только при этих условиях система будет моновариантна. Графически это изображено на рис. 25.

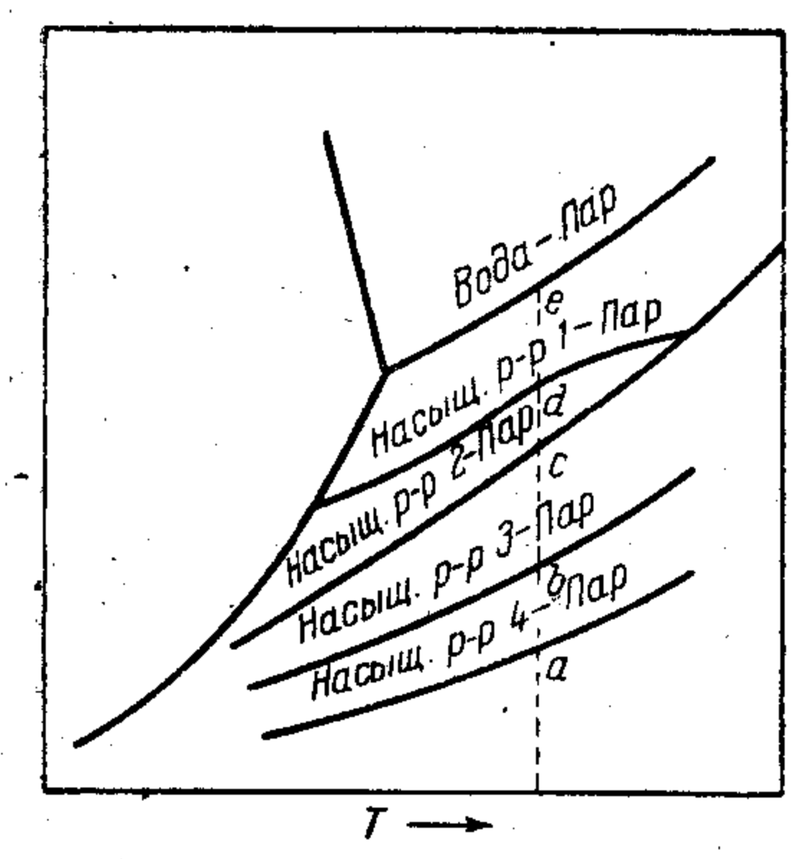


Рис. 24. Кривые зависимости упругости разложения кристаллогидратов от температуры:

1—$CuSO_4 \cdot 5H_2O$;
2—$CuSO_4 \cdot 5H_2O$—$CuSO_4 \cdot 3H_2O$;
3—$CuSO_4 \cdot 3H_2O$—$CuSO_4 \cdot H_2O$;
4—$CuSO_4 \cdot H_2O$—$CuSO_4$.

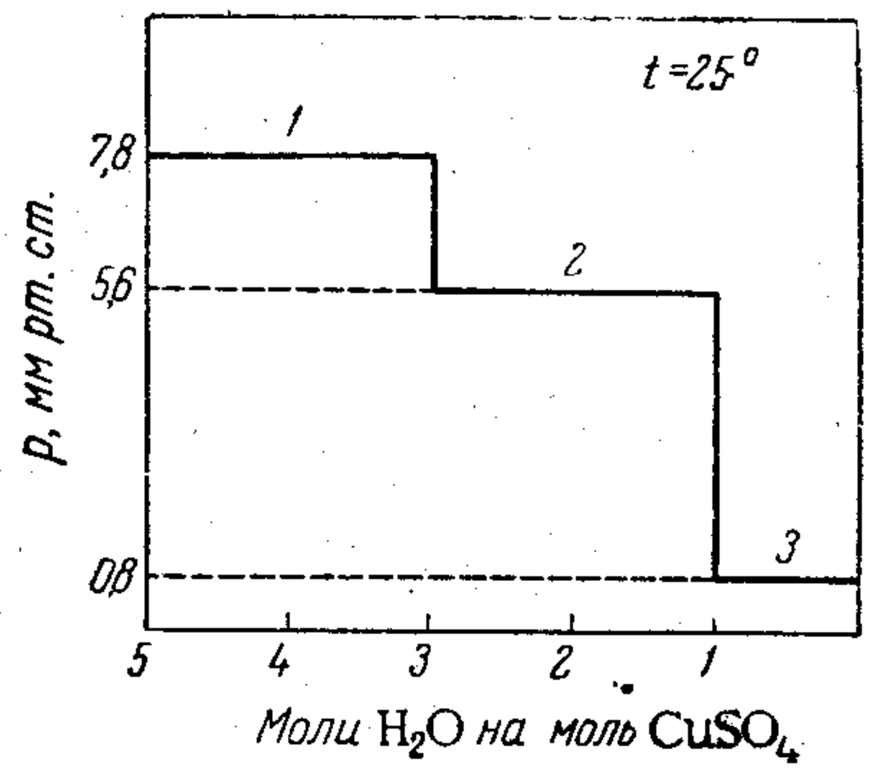


Рис. 25. Кривые изменения давления водяного пара при данной температуре с изменением состава кристаллогидратов:

1—$CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightleftarrows CuSO_4 \cdot 3H_2O + 2H_2O$;
2—$CuSO_4 \cdot 3H_2O \rightleftarrows CuSO_4 \cdot H_2O + 2H_2O$;
3—$CuSO_4 \cdot H_2O \rightleftarrows CuSO_4 + H_2O$.

При обратном процессе, т. е. при поглощении водяного пара безводным $CuSO_4$, наблюдаются те же стадии, но в обратном порядке. Точки *a*, *b*, *c* на рис. 24 соответствуют реакциям *3*, *2* и *1* на рис. 25. Дальнейшее введение водяного пара в систему приведет к его конденсации и растворению пятиводного сульфата. При этом образуется насыщенный раствор $CuSO_4$, имеющий давление пара, определяемое точкой *d*. При дальнейшей конденсации водяного пара все большее количество твердого $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ будет переходить в раствор и после полного исчезновения твердой фазы раствор перестанет быть насыщенным; затем, при дальнейшем разбавлении раствора, давление пара над раствором будет стремиться к точке *e*, которая при данной температуре соответствует давлению насыщенного пара над чистой водой.

В поведении веществ, образующих гидраты, в интересующей нас системе решающее значение имеет господствующее в ней давление водяного пара, а также характерная для кристаллов данного вещества упругость разложения. Если давление водяного пара будет больше упругости разложения, то данные кристаллы превратятся в кристаллы с большим содержанием молекул воды или же будут растворяться, образуя насыщенный раствор (расплывание кристаллов). Наоборот, когда давление

водяного пара над кристаллами меньше соответствующей им упругости разложения, кристаллы будут терять часть содержащейся в них воды, превращаясь в гидраты с меньшим содержанием воды в молекуле или в безводные вещества (выветривание кристаллов).

Как следует из сказанного, гидраты, теряющие воду в одной системе, могут оказаться хорошими осушающими средствами в другой системе.

Веществами, наиболее пригодными в качестве осушающих средств, являются вещества с низкой упругостью разложения, т. е. те вещества, для которых равновесию реакции их соединения с водой при данной температуре соответствует наиболее низкое давление водяного пара. Осушаемым веществом может быть или влажный газ, или содержащая воду жидкость, или твердое тело. Однако осушающее вещество может быть употреблено не всегда. Применению данного осушающего средства может препятствовать, например, возможность химической реакции между осушающим и осушаемым веществами.

Обезвоживание никогда не бывает абсолютным и, как следует из вышесказанного, зависит от выбора подходящего осушающего средства и от температуры.

ЭКСТРАКЦИЯ

Если гетерофазную систему, состоящую из двух жидкостей, не смешивающихся между собой или смешивающихся в незначительной степени, смешать с третьим, растворимым в обеих жидкостях веществом, то последнее распределится между обоими слоями не равномерно, а в зависимости от его растворимости в обеих жидкостях. Установлено, что по достижении состояния равновесия отношение концентраций растворенного вещества в обеих жидких фазах при данной температуре становится величиной постоянной

$$\frac{C_1}{C_2} = k$$

независимой от количества взятого третьего компонента. Эта константа называется коэффициентом распределения третьего компонента. Когда обе жидкости будут насыщены, т. е. будут находиться в состоянии равновесия не только между собой, но также и с избытком распределенного компонента, величина k станет равна отношению его растворимостей в обеих жидкостях.

Эти факты, доказанные экспериментально, могут быть обоснованы термодинамически, так как согласно известному закону молярные термодинамические потенциалы каждого вещества, находящегося в двух фазах в состоянии равновесия, одинаковы. При этом предполагается, что вещество имеет одинаковый молекулярный вес в обоих растворителях, и его концентрации в них не очень велики (в противном случае концентрации следовало бы заменить активностями).

Третий компонент может быть равным образом как твердым телом, так жидкостью и газом. Точно так же фазы, в которых этот компонент растворяется, не обязательно должны быть жидкими. Частным случаем закона распределения третьего компонента является известный закон Генри, согласно которому масса растворенного газа пропорциональна давлению. Поглощение газа можно рассматривать как распределение его между растворителем и пустотой.

Распределение третьего компонента находит широкое применение в препаративной органической химии при процессах экстракции. Экстракцию используют в том случае, когда вещество трудно выделить из смеси

каким-либо другим методом. При этом используется большая разница растворимостей этого вещества в различных растворителях, не смешивающихся между собой. Классическим примером такого процесса является извлечение растворенных в воде веществ различными органическими растворителями.

Для полного выделения извлекаемого компонента из раствора обычно бывает недостаточно провести однократную экстракцию, и ее следует повторять несколько раз. Пусть n означает число молей вещества, растворенного в v *мл* растворителя А, экстрагированное путем последовательного вымывания порциями w *мл* растворителя В, растворяющего вещество Х значительно лучше, чем растворитель А. Если в растворителе А после первой экстракции останется n_1 молей рассматриваемого вещества, мы можем написать:

$$\frac{\frac{n}{v}}{\frac{n-n_1}{w}} = k \quad \text{или} \quad n_1 = n\,\frac{kv}{kv+w}$$

После второй экстракции в растворителе А останется n_2 молей вещества Х

$$n_2 = n_1\,\frac{kv}{kv+w} = n\left(\frac{kv}{kv+w}\right)^2$$

После l экстракций

$$n_l = n\left(\frac{kv}{kv+w}\right)^l$$

в растворителе А останется тем меньше вещества, чем бо́льшими порциями растворителя В производили извлечение и чем большее число раз повторялась эта операция. Поскольку l (натуральное число) является показателем степени дроби, а w—только одним из слагаемых в ее знаменателе, влияние l на величину n_1 будет значительно больше. Отсюда практический вывод, что если нужно из раствора экстрагировать компонент Х, то можно применять небольшие количества экстрагирующей жидкости, но экстракцию следует повторять большое число раз. При извлечении органического вещества Х из водного раствора эффективность процесса можно усилить добавлением электролита, уменьшающего растворимость вещества Х в воде. Это явление известно под названием высаливания вещества.

АБСОРБЦИЯ

Под абсорбцией понимают процесс поглощения газа жидкостью. При этом в растворении принимают участие не только слои, прилегающие к поверхности, разделяющей обе фазы (адсорбция), но и вся масса растворителя.

Растворимость газа в жидкости зависит от ряда факторов, среди которых наряду с природой самого газа и растворителя важнейшими являются температура и давление. Это можно легко показать экспериментально, зная, что абсорбция газа связана с поглощением теплоты, а растворимость газа в жидкости падает с ростом температуры (из этого правила имеются лишь немногие исключения).

Полагая, что газ ведет себя как идеальный, процесс можно выразить количественно таким уравнением:

$$\frac{d\ln c}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

где c—молярная концентрация газа в насыщенном растворе;
ΔH—молекулярная теплота растворения в насыщенном растворе;
R—газовая постоянная;
T—температура, °К.

Влияние давления на степень поглощения выражается законом Генри, согласно которому масса m газа, растворенного при постоянной температуре в некотором объеме жидкости, после того как установится состояние равновесия, пропорциональна его давлению p.

Закон Генри можно применять с учетом некоторых отклонений к газам, плохо растворимым под не слишком высоким давлением и при не слишком низких температурах. В иных условиях можно наблюдать бóльшие или меньшие отклонения. Особенно сильные отклонения наблюдаются в случае химической реакции между газом и растворителем.

Раствор газа в жидкости ничем существенным не отличается от других растворов, и к нему можно применять закон Рауля. Растворенный газ в этом случае следовало бы рассматривать как пар более летучего компонента, находящийся в равновесии с раствором, а давление этого газа—как давление пара, соответствующее данному составу смеси. Трудно сжижаемые газы, как правило, плохо растворимы. Наоборот, газы с высокой температурой кипения абсорбируются достаточно хорошо. Большое влияние на растворимость газов имеют также полярность растворителя и его внутреннее давление.

АДСОРБЦИЯ

Свойства каждой фазы на ее поверхности иные, чем внутри. Обычно решающее влияние на свойства тела в целом имеют молекулы, расположенные внутри фазы, вследствие их большого преобладания. Но в некоторых случаях, при сильно развитой поверхности (коллоидные системы, пористые и диспергированные тела), соотношение изменяется в пользу молекул, находящихся на поверхности, и поверхностные явления приобретают особое значение. Из них наиболее важны: поверхностное натяжение, появление двойного электрического слоя на границе фаз и адсорбция, т. е. способность к повышению и понижению концентрации молекул на поверхности. В первом случае говорят об адсорбции положительной, во втором—об отрицательной. Когда молекулы концентрируются только на поверхности, не проникая внутрь фазы, явление называется чистой положительной адсорбцией. Вещества, проявляющие способность к положительной адсорбции, называются поверхностно-активными.

Процесс адсорбции сопровождается выделением теплоты. Это влечет за собой (согласно правилу противодействия) уменьшение количества поглощаемого вещества с ростом температуры.

Адсорбция газов и паров

Явление «сгущения» молекул на поверхности твердых тел имеет особое значение для газов. Хотя оно происходит на всех, даже идеально гладких поверхностях, практическое значение оно приобретает только для веществ с сильно развитой поверхностью— адсорбентов (например, древесный уголь, активированный уголь и силикагель).

Адсорбция зависит не только от природы и развитости поверхности адсорбента, но также и от природы адсорбируемого газа. Экспериментально доказано, что, как и в случае абсорбции, сильнее поглощаются газы, имеющие сравнительно высокую критическую температуру, а следовательно, и высокую температуру кипения при нормальном давлении

В зависимости от характера сил, связывающих молекулы газа и молекулы поверхности адсорбента, различаются два вида адсорбции.

Физическая адсорбция, или адсорбция Ван-дер-Ваальса, характеризуется сравнительно малым тепловым эффектом (около 5 *ккал/моль*), т. е. величиной того же порядка, что и теплота испарения, а также высокой скоростью установления равновесия. Это указывает на то, что энергия активации процесса очень мала (около 1 *ккал/моль*). Адсорбция такого рода обусловлена межмолекулярными силами Ван-дер-Ваальса, действующими между молекулами газа и поверхностью адсорбента.

Активированная адсорбция, или хемосорбция, имеет большое значение при высоких температурах. В этом случае силы притяжения молекул газа к поверхности адсорбента являются силами химическими, аналогичными силам валентности. На это указывает высокое значение теплоты адсорбции—от 20 до 100 *ккал/моль*. Связи, возникающие между поверхностью и молекулами газа, столь же сильны, как связи в молекулах стойких химических соединений. Энергия активации имеет в этом случае значительно бóльшую величину (5—20 *ккал/моль*), в связи с чем скорость хемосорбции в тех же самых условиях значительно меньше скорости адсорбции по Ван-дер-Ваальсу. Хемосорбция происходит только тогда, когда возможно химическое взаимодействие газа с поверхностью; часто она бывает необратима.

Поскольку первый вид адсорбции играет главную роль при низких температурах, а второй—при высоких, иногда удается наблюдать характерное изменение количества адсорбированного газа с ростом температуры. После первоначального уменьшения, связанного с ослаблением физической адсорбции, при дальнейшем нагревании наблюдается новое возрастание поглощения, обусловленное хемосорбцией.

Количество адсорбированного газа, обозначаемое обычно x/m (масса, выраженная в граммах, отнесенная к 1 *г* адсорбента), является функцией температуры и давления

$$\frac{x}{m} = f(T,\ p)$$

Эта величина возрастает с падением температуры и ростом давления. Лучше всего это выражают диаграммы зависимости между температурой, давлением и количеством адсорбированного газа. Диаграмма зависимости количества адсорбированного газа $\frac{x}{m}=f(T)$ при постоянном давлении $p=\text{const}$ носит название изобары адсорбции. Диаграмма зависимости давления в состоянии равновесия от температуры называется изостерой адсорбции $p=f(T)$. Изостера $\lg p=f(^1/_T)$ должна изображаться прямой линией. Но самой важной и практически чаще всего употребляемой диаграммой является диаграмма зависимости количества адсорбированного газа от давления $\frac{x}{m}=f(p)$ при $T=\text{const}$, называемая изотермой адсорбции. На рис. 26 приведен ряд изотерм адсорбции углекислого газа на активированном угле при различных температурах. Зависимость количества адсорбированного газа от давления (в области небольших изменений давления) может быть выражена эмпирическим уравнением Фрейндлиха

$$\frac{x}{m} = k \cdot p^{\frac{1}{n}}$$

Для заданной системы и температуры величины k и n постоянны. Указанная зависимость получила название классической изотермы адсорб-

ции, или изотермы Фрейндлиха. Величина $\frac{1}{n}$ обычно меньше 1; следовательно, количество адсорбированного газа возрастает медленнее, чем давление. В случае $\frac{1}{n}=1$ уравнение Фрейндлиха превратилось бы в уравнение Генри.

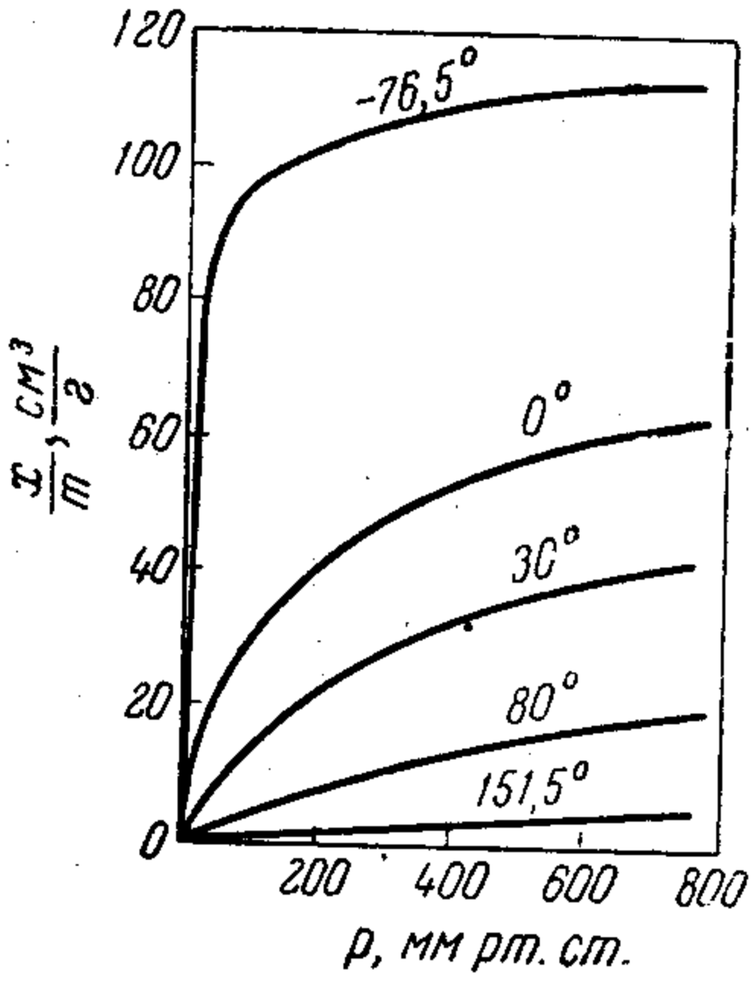


Рис. 26. Изотермы адсорбции углекислого газа на активированном угле.

Логарифмирование уравнения Фрейндлиха

$$\lg \frac{x}{m} = \lg k + \frac{1}{n} \lg p$$

показывает, что $\lg\frac{x}{m}$ является линейной функцией от $\lg p$ и легко позволяет графически определить значения k и n.

Механизм адсорбции выяснить довольно трудно. До Лэнгмюра предполагалось, что на поверхности адсорбента образуется пленка жидкости или слой сжатого газа, плотность которого понижается по мере удаления от поверхности до величины, равной плотности газовой фазы. Толщина этих слоев предполагалась довольно значительной. Лэнгмюр впервые доказал, что вследствие быстрого ослабления межмолекулярных сил с увеличением расстояния адсорбированный слой должен быть мономолекулярным. Зависимость количества адсорбированного газа от давления при постоянной температуре он представил в виде уравнения

$$\frac{x}{m} = \frac{\frac{x_n}{m} \cdot p}{K + p}$$

где $\frac{x}{m}$ — максимальное, соответствующее состоянию насыщения, количество адсорбированного газа для случая, когда вся доступная поверхность твердого тела покрыта мономолекулярным слоем этого газа. Для давлений, возрастающих до бесконечности, $\frac{x}{m} \longrightarrow \frac{x_n}{m}$.

K—константа, характеризующая систему.

При очень низких давлениях $p \ll K$ величина $\frac{x}{m}$ пропорциональна p. Классическая изотерма адсорбции соответствует изотерме Лэнгмюра для средних давлений.

$$\frac{x}{m} = k \cdot p^{\frac{1}{n}}$$

Положения Лэнгмюра были экспериментально подтверждены для сравнительно высоких температур. При возрастании давления и понижении температуры адсорбированные молекулы могут в свою очередь притягивать другие молекулы, что приводит к образованию более толстого слоя, состоящего из многих молекул.

При сжатии газов, охлажденных ниже критической температуры, т. е. при сжатии пара, еще до того, как будет достигнуто давление, соответствующее давлению пара, насыщенного при данной температуре, наступает явление конденсации в капиллярных углублениях и трещинах

поверхности, так называемое явление капиллярной конденсации. В связи с этим изотерма адсорбции довольно резко поднимается вверх.

Практически обычно приходится иметь дело не с адсорбцией чистого газа, а с адсорбцией смеси газов. Здесь возможны два случая: 1) один из компонентов смеси адсорбируется легче, а остальные компоненты—трудней; тогда процесс протекает почти так же, как он протекал бы в случае одного газа; 2) компоненты смеси, имея близкие критические температуры, адсорбируются с более или менее одинаковой легкостью; в этом случае проявляется значительное влияние одних компонентов на адсорбцию других, возрастающее с увеличением давления.

Если адсорбент, насыщенный трудно поглощающимся газом, ввести в атмосферу газа, легко адсорбируемого, то начнется вытеснение первого газа вторым; этот процесс будет длиться до тех пор, пока не установится новое состояние равновесия. Этот случай очень часто встречается в практике, так как бывает трудно предохранить адсорбент от соприкосновения с воздухом. Практически обычно имеют дело не с чистой адсорбцией, а с вытеснением адсорбированных компонентов, входящих в состав воздуха, более легко адсорбирующимися газами или парами.

Явление адсорбции газов используется как в лабораторной практике, так и в промышленности. В качестве примеров можно назвать поглощение сильно разбавленных паров летучих органических растворителей, как, например, эфира, бензола и спирта, улавливание из природного или светильного газа ценных продуктов (бензол, газолин), удаление из газа дурно пахнущих или ядовитых примесей (H_2S, SO_2), осушка газов (например, при помощи силикагеля), разделение газовых смесей и др.

Адсорбция из жидких растворов

Этот случай адсорбции существенно не отличается от описанной выше адсорбции газов на твердых адсорбентах. Как и в предыдущем случае, количество адсорбированного вещества изменяется с температурой; в данном случае также можно применить уравнение Лэнгмюра или Фрейндлиха, если вместо давления подставить концентрацию; здесь также наблюдается характерное состояние насыщения поверхности. Оба процесса различаются тем, что в случае растворов вместе с молекулами растворенного вещества адсорбируются также молекулы растворителя. Что касается скорости процесса, то здесь дело обстоит значительно сложнее, так как большая вязкость растворителя затрудняет диффузию молекул растворенного вещества к поверхности адсорбента; это особенно сильно отражается на адсорбции в щелях и углублениях. Перемешивание, хотя и значительно ускоряет диффузию, помогает все же довольно мало.

Упоминавшийся уже факт, что из раствора адсорбируются одновременно и растворитель и растворенное вещество, не позволяет рассматривать оба явления изолированно, без учета их взаимозависимости. На существование этой зависимости указывают многократно подтвержденные экспериментально факты различного поглощения тех же компонентов, растворенных в различных растворителях. В зависимости от величины сил взаимодействия между поверхностью твердого тела и адсорбированными молекулами, у последних появляется различная способность оседать и удерживаться на поверхности. Так, молекулы растворителя могут вытеснять уже адсорбированные молекулы растворенного вещества; отсюда следует, что чем больше способность растворителя адсорбироваться, тем хуже будет поглощаться растворенное в нем вещество.

Во многих случаях жидкости адсорбируются тем легче, чем меньш их поверхностное натяжение на границе с адсорбентом, т. е. чем лучш они смачивают его поверхность. Вследствие этого вода, плохо смачиваю щая уголь, плохо им адсорбируется в отличие от растворенных в не веществ; это свойство делает уголь одним из лучших и наиболее употре бительных поглотителей для очистки воды. Напротив, силикагель, очен хорошо смачиваемый водой, для этой цели совершенно непригоден, зато является хорошим осушителем для органических веществ. Адсорбци жидкостей на поверхности твердых тел практически заключается в и смачивании, а сопутствующий ей тепловой эффект равен теплоте смачи вания.

Адсорбция является очень удобным способом удаления из раствора тех загрязнений, которые трудно удалить другим способом. Наиболь шее практическое применение адсорбция находит для обесцвечивани растворов, а также для удаления примесей, имеющих неприятный запах или вкус. Такой обработке подвергают многие пищевые продукты, как например, сахарный сироп, фруктовые соки, высокосортные водки, мед а также лекарственные препараты, масла, воски, органические раствори тели и др.

Избирательная адсорбция. Хроматография

Избирательная адсорбция веществ из растворов, так называема хроматография, нашла широкое практическое применение. Этот мето впервые был применен Цветом для разделения окрашенных веществ.

Хроматография во многом подобна другим физико-химическим ме тодам разделения. Подобно тому, как в процессе перегонки используетс разница температур кипения, а при экстракции разница в растворимости разделяемых веществ, так применение хроматографического метода ос новывается на различной способности разделяемых веществ адсорбиро ваться на поверхности твердого адсорбента. Например, встряхивани раствора смеси, состоящей из А—лучше адсорбирующегося компонента и В—хуже адсорбирующегося компонента, с соответствующим образом измельченным адсорбентом приводит к их частичному разделению. Адсор бированная смесь сравнительно с первоначальным раствором оказывается богаче компонентом А, а остающаяся жидкость—беднее этим компонентом Повторяя эту операцию несколько раз как с отделенной от адсорбента жидкостью, так и с вымываемой из адсорбента смесью компонентов, в итоге получают чистые компоненты А и В.

Этот длительный и малопродуктивный цикл можно заменить одно кратным процессом, происходящим в хроматографической колонке (трубке, наполненной измельченным адсорбентом). Протекающая через колонку смесь веществ на отдельных ее участках подвергается поочередно происходящим процессам адсорбции и десорбции, так как происходит вытеснение одного компонента, уже осевшего на поверхности, другим компонентом, поступающим сверху и занимающим его место. Действие колонки в простейшем случае, т. е. применительно к раствору единствен ного компонента А в соответственно выбранном растворителе В, пред ставлено на рис. 27, *a*, *b*, *c*.

На рис. 27,*a* показано состояние, наблюдаемое непосредственно после введения раствора в колонку. Концентрация компонента А в жидкости в пределах образовавшегося пояса шириной *s* в каждой его точке более или менее одинакова ($C = C_0$) и равна концентрации введенного раство ра; количество *x* адсорбированного вещества функционально связано

концентрацией раствора согласно уравнению изотермы адсорбции

$$\frac{x}{m} = f(c)$$

де m—масса адсорбента, приходящаяся на единицу длины колонки.

Следовательно

$$\frac{x_0}{m} = f(C_0)$$

При промывании колонки чистым растворителем пояс, занятый компонентом А, опускается вниз (рис. 27 *b* и 27 *c*); при этом нижняя его граница, или так называемый фронт, должна сохранять плоскую поверхность, тогда как верхняя граница становится довольно размытой. Скорость продвижения молекул растворенного вещества через колонку зависит от концентрации вещества. Так как при концентрациях, превышающих некоторую среднюю величину, молекулы будут передвигаться быстро, а при меньших концентрациях—медленнее, в конечном счете пояс растянется на большую ширину.

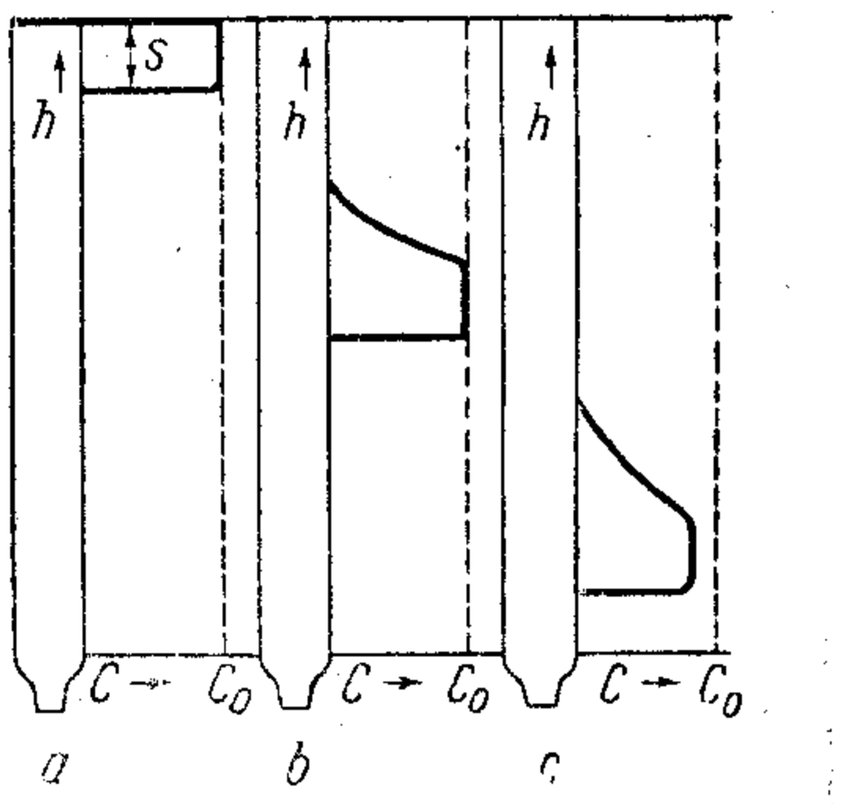


Рис. 27. Схема адсорбции компонента А из растворителя В в хроматографической колонке

Скорость передвижения молекул зависит, однако, главным образом от их способности к адсорбции, что имеет особенно большое значение в случае многокомпонентных систем. Она должна быть одинакова по всему сечению колонки, так как в противном случае пояса будут иметь неправильную форму. Для этого следует применять адсорбент с более или менее одинаковым размером зерен и заполнять колонку как можно более равномерно. В случае слишком большого сопротивления колонки протеканию жидкости следует работать под повышенным (сверху) или уменьшенным (снизу) давлением. В последнем случае нельзя допускать слишком сильного отсоса воздуха, так как это может привести к кипению растворителя в колонке, что может повлечь за собой нарушение правильного расположения поясов.

Применяемые в хроматографии органические растворители (петролейный эфир, четыреххлористый углерод, циклогексан, сероуглерод, эфир, ацетон, бензол, толуол, хлороформ, спирты, пиридин и органические кислоты) можно расположить в ряд по их способности адсорбироваться в колонке. Жидкости, находящиеся в начале этого ряда, вытесняются жидкостями, находящимися ниже. Чтобы хорошо разделить смесь веществ (т. е. получить хорошую хроматограмму) для этих веществ и для данного адсорбента, следует подобрать подходящий растворитель. Он не должен адсорбироваться слишком сильно, так как в этом случае растворенные вещества беспрепятственно пройдут через колонку, но он не должен также адсорбироваться слишком слабо, так как в этом случае все растворенные вещества скопятся на самом верху колонки и, несмотря на последующее приливание большого количества чистого растворителя, будут лишь незначительно продвигаться вниз. Наиболее подходящий растворитель с промежуточными свойствами должен обеспечивать такое

течение процесса, чтобы пояса, соответствующие отдельным компонентам, двигались с разной скоростью. Это дает гарантию их правильного распределения по всей длине колонки.

Способность жидкости адсорбироваться зависит не только от ее свойств (из которых важнейшим является полярность, характеризуемая величиной дипольного момента), но также и от свойств применяемого адсорбента. Различаются два вида адсорбентов: 1) неполярные (например, активированный уголь), плохо смачиваемые такими полярными растворителями, как вода, спирты, но хорошо адсорбирующие растворенные в них вещества; 2) полярные (например, силикагель), хорошо адсорбирующие вещества, растворенные в неполярных органических жидкостях, например петролейном эфире или бензоле. Адсорбенты, из которых наиболее часто употребляются силикагель, окись алюминия, окись и карбонат магния, окись, карбонат и сульфид кальция, так называемые активные земли (например, земля Фуллера), активированный уголь, крахмал, целлюлоза, сахар и др., можно, как и растворители, расположить в ряд по их адсорбционной способности.

При выборе подходящего сочетания адсорбент—растворитель следует руководствоваться следующим правилом: чем бо́льшую поглощающую способность имеет адсорбент, тем более легко поглощающийся растворитель следует выбрать.

Хроматографический метод находит широкое применение в препаративной органической химии для разделения смесей, особенно тогда, когда другие методы оказываются непригодными. Некоторые химически родственные вещества обладают столь близкими температурами кипения и плавления или значениями растворимости в различных растворителях, что их слишком трудно разделить путем перегонки, кристаллизации или экстракции. Но даже сравнительно незначительная разница в строении их молекул, как, например, различное расположение двойных связей в изомерных ненасыщенных соединениях, обусловливает довольно большое различие в способности этих веществ адсорбироваться на поверхности твердых тел, что дает возможность разделить эти вещества на хроматографической колонке.

Связь между строением молекул и их способностью адсорбироваться до сих пор не получила теоретического обоснования. Тем не менее богатый экспериментальный материал сделал возможным применение данного метода для практических целей.

Хроматографический метод применяется для разделения не только окрашенных, но и бесцветных веществ. В последнем случае применяют следующие вспомогательные методы для наблюдения за процессом:

1) освещение колонки ультрафиолетовыми лучами; этот способ применим лишь тогда, когда вещества под действием ультрафиолетовых лучей флуоресцируют;

2) получение окрашенных производных добавлением к разделяемым веществам соответствующих реагентов, которые потом легко удаляются;

3) добавление красителя, имеющего равную с выделяемым веществом способность адсорбироваться; в этом случае положение окрашенного пояса определяет положение нужного вещества в колонке;

4) определение физических свойств вытекающей из колонки жидкости, например ее показателя преломления или электрохимических свойств, кондуктометрическим, потенциометрическим или полярографическим методом и т. п.

Хроматографический метод с большим успехом применяется в химии углеводородов, аминокислот, гормонов, витаминов, каротиноидов, политерпенов и др.

Б. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕГОНКИ, ПРИМЕНЯЕМОЙ В ЛАБОРАТОРНОЙ ПРАКТИКЕ

ОБЫЧНАЯ ПЕРЕГОНКА

Обычная перегонка применяется в практике прежде всего для отделения жидкостей от твердых тел, а также для грубого разделения смесей жидкостей.

Примером может служить перегонка двухкомпонентной системы (бензол—толуол). Изменение состава смеси с температурой при постоянном давлении (изобара) показано диаграммой на рис. 28. Жидкость исходного состава $X_0=0{,}9$ (молярная доля более летучего компонента—бензола) кипит при $t_p=82°$ под давлением $p=760$ *мм* рт. ст. Газовая фаза богаче летучим компонентом, чем жидкая. Молярная доля бензола в газовой фазе определяется проекцией точки пересечения кривой, выражающей состав газовой фазы, с изотермой соответствующей температуры (t_p) на ось Y_p. В данном случае при $t_p=82°$ молярная доля близка в газовой фазе $Y_p=0{,}97$. Пар такого состава поступает в конденсатор и дальше в приемник. Обогащение дистиллята более летучим компонентом приводит к обеднению этим компонентом остатка в перегонной колбе. Это изменение состава, т. е. обогащение остатка менее летучим компонентом, происходит в процессе всей перегонки, причем температура кипения постепенно возрастает. Соответственно изменяется также состав газовой фазы, т. е. дистиллята. Если перегонку прервать при $t_k=100°$, то состав остатка в перегонной колбе будет $X_k=0{,}26$, а последние капли дистиллята будут соответствовать составу $Y_k=0{,}45$ молярной доли бензола. Отсюда следует, что за время перегонки в интервале 82—100° в жидкой фазе содержание более летучего компонента (бензола) уменьшилось от 0,9 до 0,26 молярной доли. Первые порции дистиллята содержали 0,97 молярной доли бензола, последние—0,45.

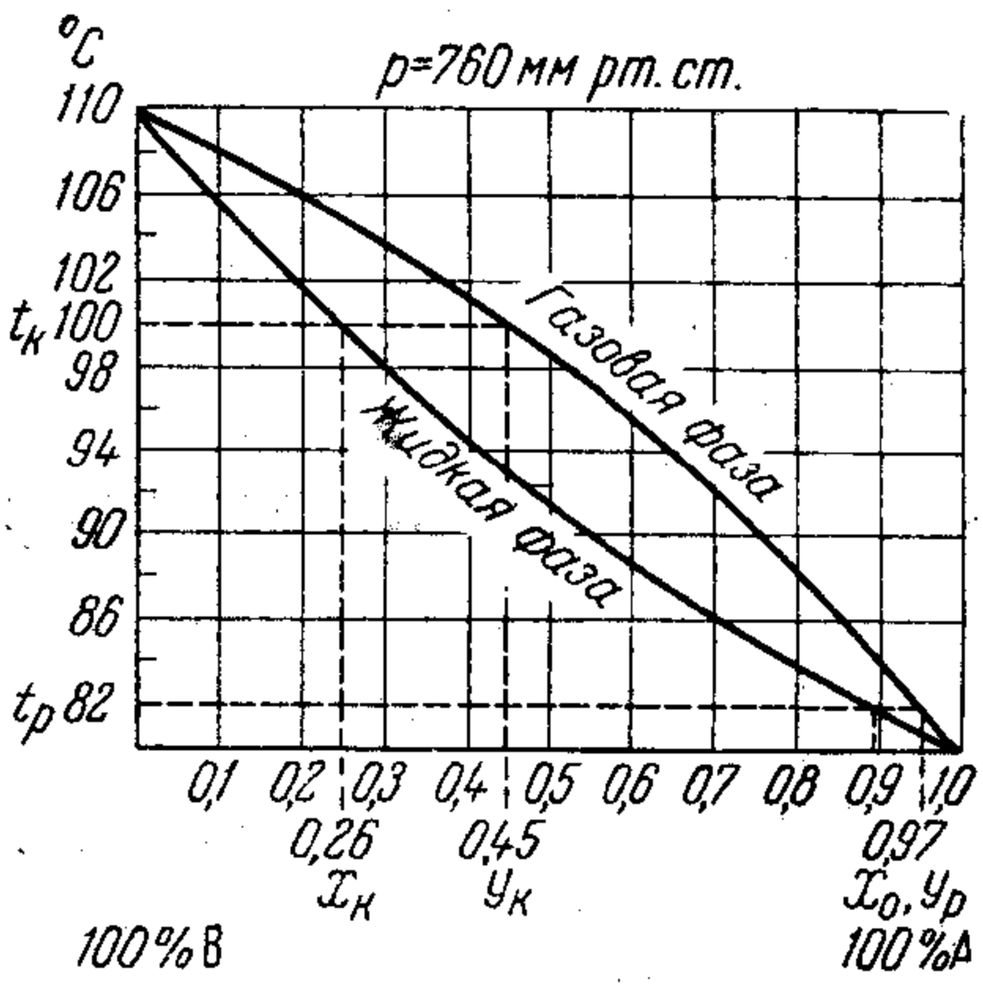


Рис. 28. Диаграмма состав—температура при постоянном давлении ($p=760$ *мм* рт. ст.) для смеси бензол (А)—толуол (В).

Уравнение Рэлея

Зависимость между числом молей перегоняемой смеси и составом обеих фаз в любой момент перегонки выражается уравнением Релея

$$\frac{dS}{S} = d\ln S = \frac{dx}{Y-X} \qquad (1)$$

где S—число молей смеси в жидкой фазе;

X—молярная доля более летучего компонента в жидкой фазе;

Y—молярная доля более летучего компонента в газовой фазе.

Уравнение может быть решено графическим и алгебраическим методом.

Решение графическим методом. Ниже приводится только графическое решение, так как оно дает более точные результаты. Оно основывается на эмпирических данных.

Целью решения уравнения Рэлея является главным образом определение числа молей смеси, остающейся в перегонной колбе, если состав ее перед началом перегонки был X_p, а в конце X_k. Вычерчивают кривую функции $\frac{1}{Y-X}=f(X)$, пользуясь диаграммой кривых равновесия. Найденная зависимость носит общий характер (рис. 29).

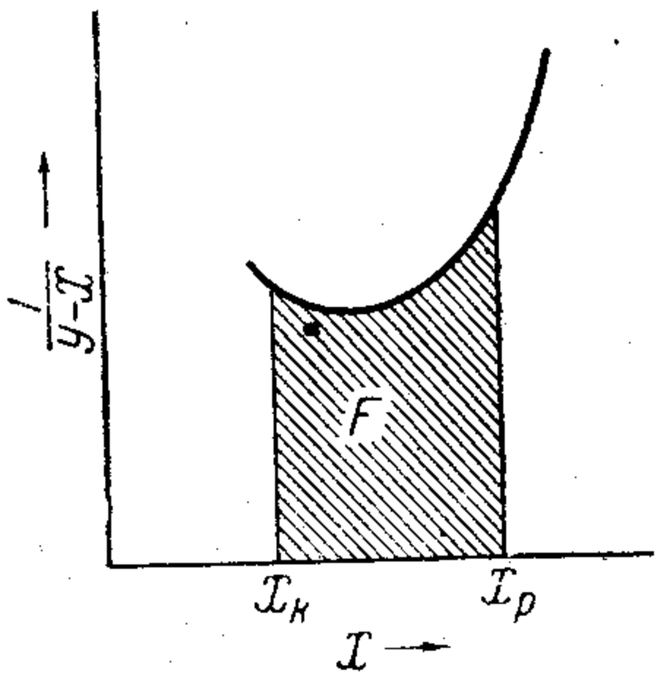


Рис. 29. Кривая $\frac{1}{Y-X}=f(X)$

На диаграмме обозначается состав X_p и X_k и измеряется площадь F. Зная эту величину и число молей жидкости в начале перегонки S_p, можно вычислить число молей в образовавшейся жидкости S_k

$$\int_{S_k}^{S_p}\frac{dS}{S}=\ln\frac{S_p}{S_k}=\int_{X_k}^{X_p}\frac{dx}{Y-X}=F \qquad (2)$$

Количество дистиллята

$$S_D=S_p-S_k$$

ПЕРЕГОНКА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Этот вид перегонки можно рассматривать как разновидность обычной перегонки. Перегонку с водяным паром применяют в том случае, когда ввиду возможности разложения органического вещества необходимо понизить температуру его перегонки.

Действительно, определенное суммарное давление пара обоих компонентов достигается при температуре более низкой, чем температуры, при которых достигается это давление каждым отдельным компонентом; это равносильно понижению температуры кипения.

Температура, при которой суммарное давление пара достигает величины внешнего давления p, является температурой кипения системы. Эту температуру для данной системы можно определить, зная зависимость давления пара обоих компонентов от температуры.

В состоянии равновесия парциальные давления паров компонентов системы должны иметь значения, характерные для каждого компонента при данной температуре. Отношение же числа молей перегоняемых веществ соответствует отношению давлений их паров; отсюда можно вычислить теоретически количество водяного пара (в граммах), необходимое для перегонки 1 *г* вещества:

$$g=\frac{p_1\cdot M_1}{p_s\cdot M_s} \qquad (3)$$

где p_1—давление водяного пара при данной температуре;
$M_1=18$—молекулярный вес водяного пара;
p_s—давление пара перегоняемого вещества при данной температуре;
M_s—молекулярный вес перегоняемого вещества.

Однако на практике для перегонки применяется большее количество водяного пара ввиду того, что состояние равновесия не достигается, так как пузырьки водяного пара, образующиеся при перегонке, не успевают полностью насытиться паром перегоняемого вещества, а также ввиду того, что происходят тепловые потери.

Часто применяют перегонку с насыщенным и перегретым паром. Перегонку с насыщенным паром применяют, когда давление пара перегоняемого вещества сравнительно велико при температуре перегонки. В противном случае пришлось бы затратить слишком большое количество водяного пара. Для перегонки веществ, имеющих очень высокие температуры кипения, лучше применять перегретый пар. В этом случае в жидкой фазе не должно быть воды. Перегретый водяной пар увлекает с собой пар перегоняемого вещества. Парциальное давление пара-носителя равно разности полного давления системы и давления пара перегоняемого вещества при данной температуре. Количество необходимого перегретого пара (в граммах) определяется формулой:

$$g = \frac{(p - p_s) M_1}{p_s \cdot M_s} \qquad (4)$$

Пример. Требуется перегонкой с водяным паром очистить бензол от примесей, нелетучих при 725 *мм* рт. ст.; определить температуру перегонки и расход водяного пара. Из таблицы находим давление водяного пара и пара бензола для ряда температур:

Температура °С	Давление паров бензола *мм* рт.ст.	Давление водяного пара *мм* рт. ст.	Суммарное давление *мм* рт. ст.
60	390	150	540
65	460	190	650
68	510	215	725

Как видно, суммарное давление пара равно 725 *мм* рт. ст. при 68°. Следовательно, система будет кипеть при этой температуре. Расход водяного пара на 1 *г* перегнанного вещества составит (в граммах):

$$g = \frac{p_1 \cdot M_1}{p_s \cdot M_s} = \frac{215 \cdot 18}{510 \cdot 78} = 0{,}098$$

ФРАКЦИОННАЯ ПЕРЕГОНКА

Для более совершенного разделения смеси, особенно в случае малой разницы температур кипения ее компонентов, применяется фракционная перегонка, осуществляемая в перегонной колонне.

Вследствие того, что поверхность соприкосновения пара и жидкости в колонне велика, облегчается теплообмен и улучшается разделение фаз (пара и флегмы). Благодаря этому жидкая фаза, возвращаясь в перегонную колбу, обогащается менее летучим компонентом, а газовая фаза, поступающая вверх, обогащается более летучим компонентом. Это иллюстрируется диаграммой, представляющей ход изобары (рис. 30).

Смесь, имеющая начальный состав X_0, кипит при температуре t_0, образуя пар состава Y_0, который, охлаждаясь до температуры t_1, частично конденсируется, причем образуется жидкая фаза состава X_1 и газообразная фаза Y_1, обогащенная более летучим компонентом. Дальнейшее испарение конденсата и последующее охлаждение газовой фазы приводит к повторению этого явления. Аналогичное явление происходит с жидкой фазой, имеющей состав дистиллята X_d, нагреваемой постепенно до все более высоких температур (см. рис. 30).

Описанные явления протекают в перегонной колонне. Можно допустить, что в колонне на определенных высотах устанавливается равновесие между фазами. При движении вдоль колонны наблюдается некоторый градиент температуры. При этом предполагается, что колонна работает адиабатически, т. е. без тепловых потерь. Кроме того, принимаются еще некоторые допущения:

1) смесь подчиняется закону Рауля; смешение компонентов не сопровождается ни тепловым эффектом, ни изменением их объема;

2) объем колонны не учитывается.

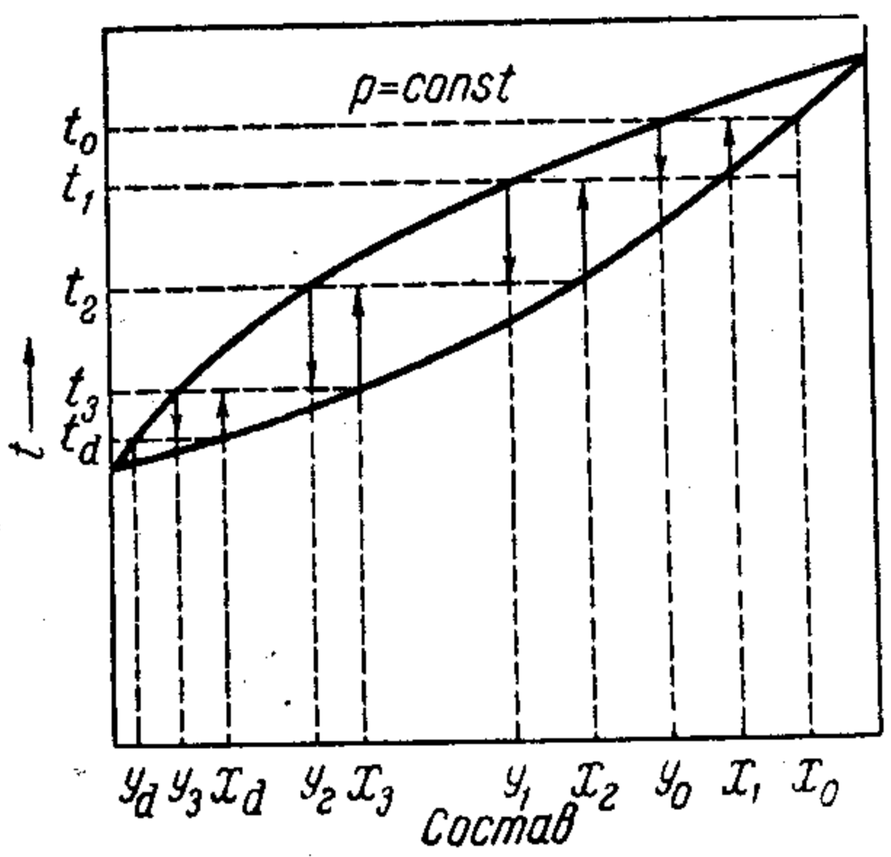


Рис. 30. Общий вид изобары фракционной перегонки двухкомпонентной смеси.

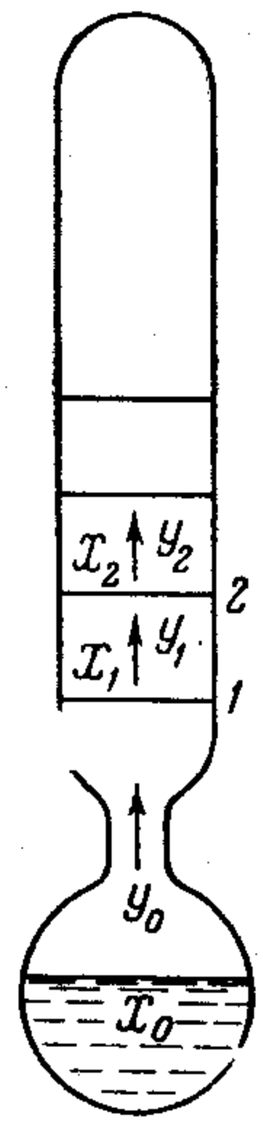


Рис. 31. Схема перегонной колонны.

Для облегчения понимания описанных явлений на рис. 31 приведена схема колонны. Пары состава Y_0, находящиеся при температуре кипения в состоянии равновесия с жидкостью в кубе, имеющей состав X_0, доходят до уровня *1*, на котором жидкость состава X_1, равного составу пара Y_0, находится в равновесии с паром состава Y_1 при температуре t_1.

По закону Рауля $Y_1 = k \cdot X_1$.

Уровни *1*, *2*..., на которых существует гипотетическое состояние равновесия, называются теоретическими тарелками, а расстояния между ними—высотами, соответствующими теоретической тарелке. На верх колонны подается жидкая фаза, имеющая состав дистиллята или близкий к нему и называемая флегмой.

Приведенная здесь идеальная схема протекающих в колонне явлений является упрощенной и неточной. Чтобы больше приблизить процесс, происходящий в ней, к действительному, следует учесть, что состав пара и флегмы подвергается изменению в промежутках между тарелками вследствие обогащения более летучим (или соответственно менее летучим) компонентом. В этих промежутках, в отличие от теоретических тарелок, отсутствует состояние равновесия между фазами, вследствие чего должно происходить разделение фаз. Флегма образуется или в дефлегматоре, играющем обычно роль одной теоретической тарелки, или в конденсаторе. В первом случае часть паров конденсируется в верхней части колонны, а остальная часть собирается в качестве дистиллята после конденсации в холодильнике. Во втором случае весь пар из верхней части колонны поступает в холодильник, откуда часть конденсата возвращает-

ся на верх колонны в качестве флегмы, а остаток собирается в качестве дистиллята. Для удобства количественного определения флегмы введено понятие степени дефлегмации, то есть отношения числа молей флегмы F к числу молей собираемого дистиллята D в единицу времени:

$$R_D = \frac{F}{D} \tag{5}$$

Периодическая перегонка двухкомпонентных смесей

В лабораторной практике чаще всего применяется периодическая перегонка. Процесс основан на однократном наполнении перегонной колбы смесью жидкостей и ее перегонке до получения вещества желаемого состава. В ходе этого процесса состояние равновесия может быть достигнуто только при бесконечной степени дефлегмации, т. е. тогда, когда сконденсировавшиеся пары целиком возвращаются на колонну без отбора дистиллята. В этом случае $D=0$, и после подстановки этого значения в вышеприведенное уравнение находим $R_D=\infty$. При конечной степени дефлегмации часть паров собирается в виде дистиллята, и тогда, в противоположность предыдущему случаю, в течение перегонки состояние равновесия непрерывно нарушается. В любой точке внутри колонны условия непрерывно изменяются, что наглядно иллюстрируется дальнейшими рассуждениями.

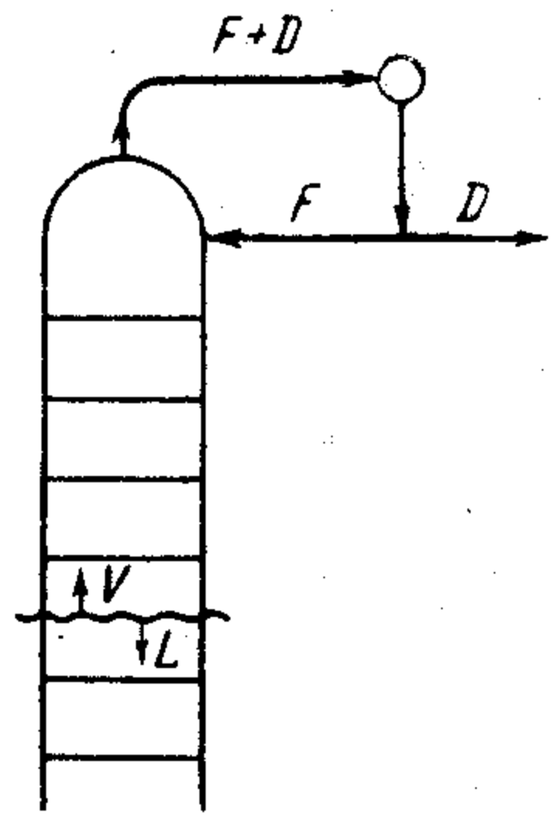


Рис. 32. Графическое исследование условий периодической перегонки.

Число теоретических тарелок, а следовательно, и высота колонны сказываются на чистоте дистиллята. Подобное же влияние оказывает и степень дефлегмации. При правильном подборе этих двух параметров можно добиться хорошего эффекта разделения.

На рис. 32 приведено графическое исследование указанных условий. На произвольном уровне колонну делят мысленно на две части и составляют материальный баланс верхней части. В эту часть колонны поступают пары смеси (в количестве V молей в единицу времени) и флегма (в количестве F молей). Уходят из колонны флегма (L молей) и пары смеси ($F+D$ молей). Должно соблюдаться равенство:

$$V + F = L + F + D$$

или

$$V = L + D \tag{6}$$

Для более летучего компонента

$$V \cdot Y = L \cdot X + D \cdot X_d$$

где Y и X—молярные доли более летучего компонента в газовой и жидкой фазе между тарелками;
X_d—молярная доля этого же компонента в дистилляте.

Для нахождения зависимости $Y=f(X)$ вышеприведенное уравнение преобразуют:

$$Y = \frac{L}{V}X + \frac{D}{V}X_d = \frac{L}{L+D} + \frac{D}{L+D}X_d$$

$$Y = \frac{\frac{L}{D}}{\frac{L}{D}+1}X + \frac{1}{\frac{L}{D}+1}X_d$$

$$Y = \frac{R_D}{R_D+1}X + \frac{1}{R_D+1}X_d \qquad (7)$$

Найденная зависимость определяет состав обеих фаз между тарелками. В случае непрерывной перегонки значения R_D и X_d существенны в течение всего процесса перегонки, в случае периодической перегонки—только для данного момента. Графически эта зависимость выражается прямой линией—так называемой линией концентраций.

Предполагая степень дефлегмации бесконечной, мы устанавливаем один параметр. Если сверх этого мы определим степень разделения, т. е. примем содержание более летучего компонента равным X_d, то число теоретических тарелок колонки при $R_D=\infty$ будет числом минимальным. Бесконечная степень дефлегмации применяется для определения числа теоретических тарелок, характеризующего данную колонну. Для установления состояния равновесия эталонную двухкомпонентную смесь перегоняют несколько часов, не собирая дистиллята. Затем берут пробы с верха колонны (состав X_d) и из перегонной колбы (состав X_0) и определяют число теоретических тарелок графическим или алгебраическим методом.

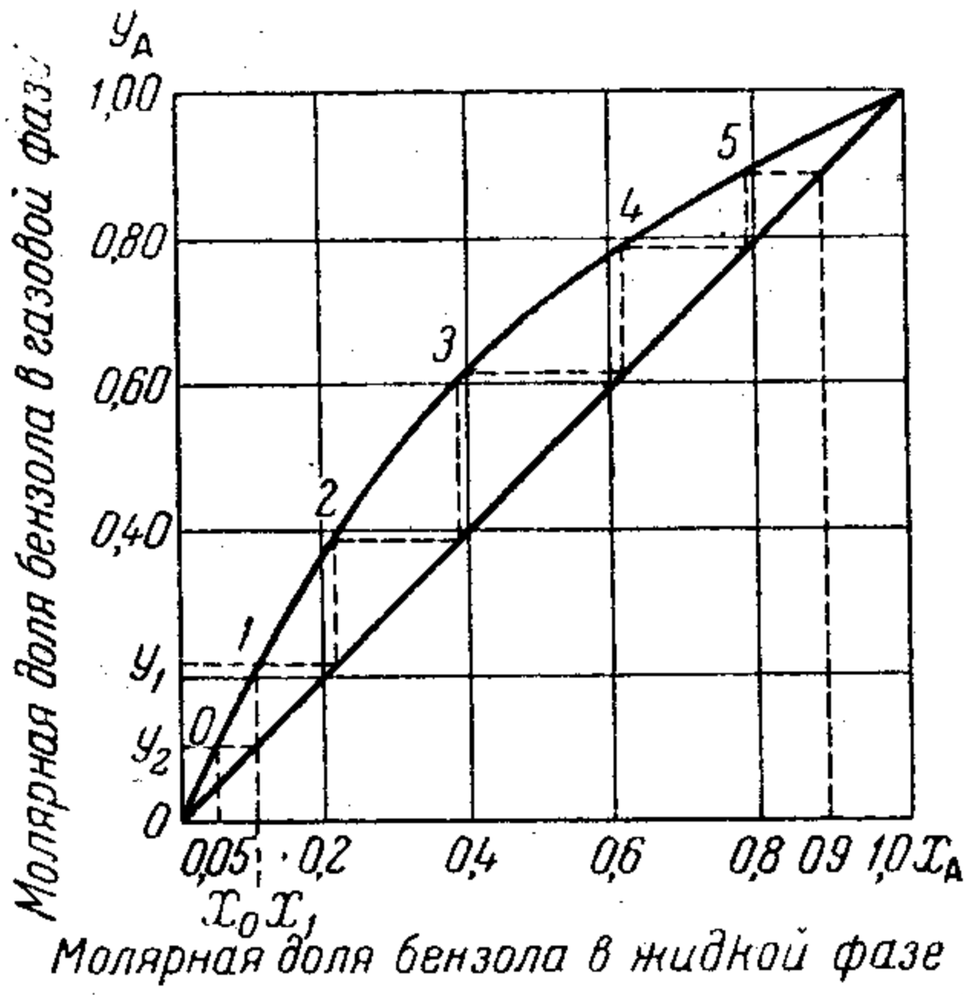


Рис. 33. Диаграмма равновесия жидкость—пар для бензола.

Определение числа теоретических тарелок графическим методом

Подставляя в уравнение (7) $R_D=\infty$, получаем зависимость $Y=X$, которая, будучи нанесена на диаграмму равновесия (рис. 33), совпадает с диагональю. Жидкость состава X_0, нагретая в перегонной колбе до температуры кипения под данным давлением, образует пар состава Y_0. Этот пар поступает на тарелку *1*, откуда жидкость состава $X_1=Y_1$ стекает в перегонную колбу. Пар состава Y_1, находящийся в состоянии равновесия с жидкостью на этой тарелке, направляется к следующей тарелке, и описанный процесс повторяется. Отсюда следует, что состав обеих фаз между тарелками можно найти по точкам, лежащим на линии концентраций, а состав в состоянии равновесия на тарелках—по линии равновесия. Число точек на этой линии выражает число теоретических тарелок, увеличенное на точку *0*, соответствующую перегонной колбе, а в случае применения дефлегматора—на точку *5*. График, показанный на рис. 33, соответствует колонне, имеющей пять теоретических тарелок.

Из сказанного выше ясно, что для получения дистиллята, обогащенного более летучим компонентом, нужно работать при к о н е ч н о й степени дефлегмации. По мере хода перегонки гипотетическое распределение состояний равновесия вдоль колонны меняется вследствие непрерывного изменения состава жидкости в перегонной колбе. В зависимости от того, какой дистиллят требуется получить, перегонку можно проводить или при переменной или при постоянной степени дефлегмации; в первом случае дистиллят во время перегонки будет иметь постоянный состав, а во втором—переменный.

Практически чаще пользуются графическим методом расчета, менее сложным, чем алгебраический.

Отбор дистиллята постоянного состава

Допустим, что состав дистиллята во время перегонки постоянный и составляет, например, $X_d=0{,}9$.

Смесь в перегонной колбе, имеющая начальный состав X_0', по прекращении перегонки имеет состав X_0''. Эти величины наносят на кривую равновесия данной двухкомпонентной смеси и вычерчивают (рис. 34) линию концентраций, соответствующую уравнению (7). Если в уравнение (7) подставить значение $X=X_d$, то $Y=X_d$. На диаграмме (рис. 34) эта точка обозначена буквой d. Подставив в уравнение (7) значение $X=0$, находим значение Y (уравнение 8). Ему на оси ординат диаграммы (рис. 34) соответствует точка, через которую проходит линия концентраций

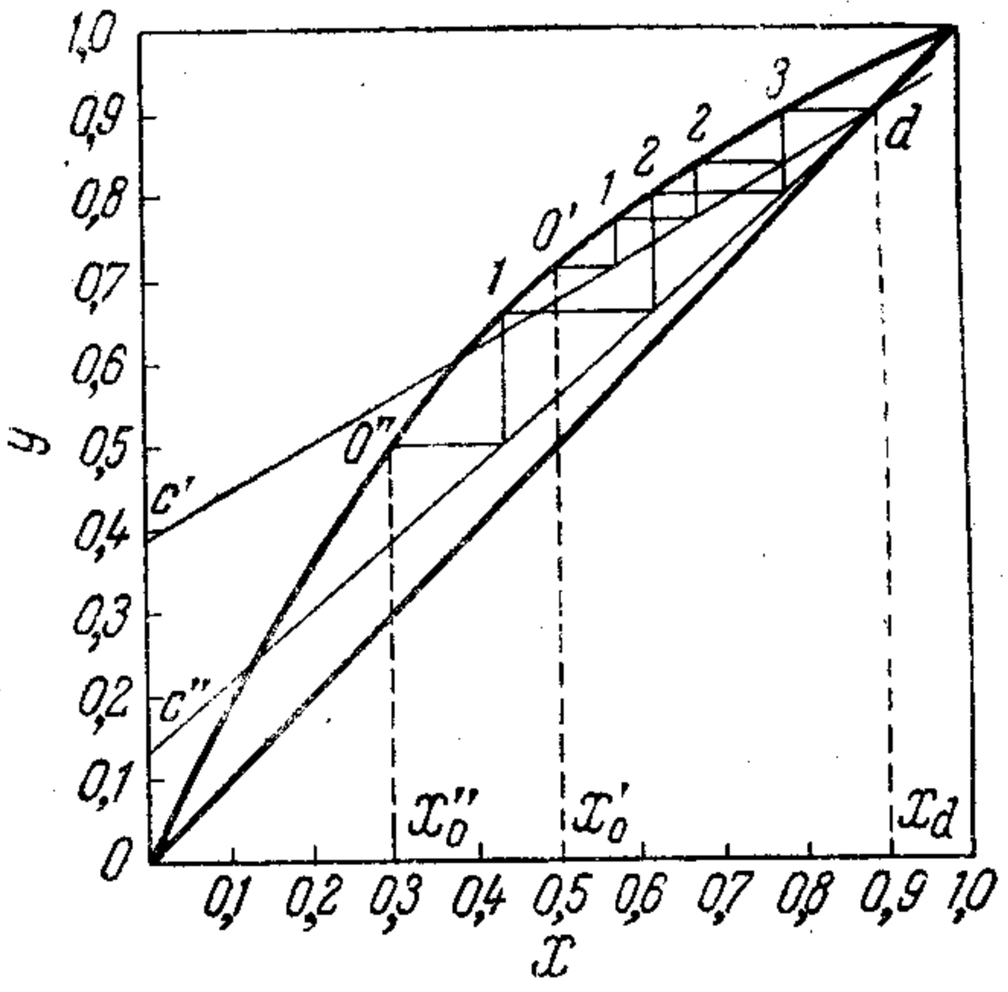


Рис. 34. Графический метод расчета количества отобранного дистиллята постоянного состава при перегонке двухкомпонентной смеси (бензол—толуол).

$$Y=\frac{1}{R_D+1}\cdot X_d \qquad (8)$$

и которая на диаграмме обозначена как c'. Степень дефлегмации принята произвольно, однако так, чтобы линия концентраций, проведенная через точки c' и d, проходила ниже точки O'.

Число теоретических тарелок определяют, проводя между точками O' и d попеременно вертикальные и горизонтальные линии, пересекающие кривую равновесия и линию концентрации. Число «уступов» равно числу теоретических тарелок.

Подобным же образом поступают на конечной стадии перегонки, для которой линия концентраций проводится через точки d и c'' при иной степени дефлегмации. Значение степени дефлегмации при этом надо подобрать так, чтобы число теоретических тарелок было то же, что и в начале перегонки; это понятно, потому что работает та же колонна, имеющая определенную длину.

Число молей дистиллята и остатка можно вычислить на основе материального баланса:

$$S=R+D$$

$$S\cdot X_0'=\mathrm{R}\cdot X_0''+D\cdot X_d$$

где S—число молей смеси жидкостей в колбе в начале перегонки;

R—число молей смеси, оставшейся в перегонной колбе по прекращении перегонки.

Баланс принято относить к $S=100$ молей исходной смеси.

Пример. Смесь бензол—толуол начального состава $X_0'=0{,}5$ молярной доли более летучего компонента требуется перегнать, применяя периодическую перегонку, до получения в остатке смеси состава $X'=0{,}3$. Дистиллят все время должен иметь состав $X=0{,}9$. Перегонка ведется на колонне, имеющей три теоретические тарелки. Требуется найти степень дефлегмации, которую следует применить в начале и в конце перегонки, а также количество полученного дистиллята со 100 молей исходной смеси.

Решение. На кривую равновесия для смеси бензол—толуол (рис. 34) наносят данные решаемой задачи, т. е. точки d, O' и O'', и вычерчивают линию концентраций с таким наклоном, чтобы, интерполируя между d и O', получить три точки на кривой равновесия, обозначающие три теоретические тарелки. Точка пересечения линии концентраций с осью ординат (C') указывает значение Y, которое и подставляют в уравнение (8):

$$C' = Y = \frac{1}{R_0' + 1} \cdot X_d$$

Отсюда находят степень дефлегмации R_D для начального состава смеси:

$$C' = 0{,}38 = \frac{1}{R_D' + 1} \cdot 0{,}9 \qquad R_D' = 1{,}38$$

Аналогично ведут расчет для конечного состояния:

$$C'' = 0{,}38 = \frac{1}{R_D' + 1} \cdot 0{,}9 \qquad R_D'' = 5{,}92$$

Количество дистиллята находят из выражений:

$$S = R + D = 100 \qquad S \cdot X_0' = R \cdot X_0'' + D \cdot X_d$$

где R—количество остатка

$$100 \cdot 0{,}5 = (100 - D) \cdot 0{,}3 + D \cdot 0{,}9$$

$$D = 33{,}3$$

$$R = S - D = 100 - 33{,}3 = 66{,}7$$

Из 100 молей смеси бензола и толуола с исходным составом $X'=0{,}5$ (молярная доля бензола) можно получить 33,3 моля дистиллята состава $X_d=0{,}9$ и 66,7 молей остатка состава $X_0''=0{,}3$, применяя периодическую перегонку на колонне с тремя теоретическими тарелками при степени дефлегмации, изменяющейся от $R_D=1{,}38$ до $R_D=5{,}92$.

Отбор дистиллята переменного состава

Наклон прямой концентраций, найденной по уравнению (7), определяется величиной $\frac{R_D}{R_D+1}$, которая при описываемом способе перегонки является величиной постоянной. Во время перегонки степень дефлег-

мации, а следовательно, и наклон линии концентраций остаются неизменными. Зато непрерывно меняется состав дистиллята X_d, и в связи с этим изменяется также величина $\frac{1}{R_D+1}$ в уравнении (7), отвечающая точке c, которая лежит на оси ординат кривой равновесия. Поэтому на диаграмме равновесия линии концентраций изображаются рядом параллельных прямых (рис. 35). При расчетах обычно приходится иметь дело с вычислением числа теоретических тарелок при известной степени дефлегмации. При этом состав первых капель дистиллята принимают равным

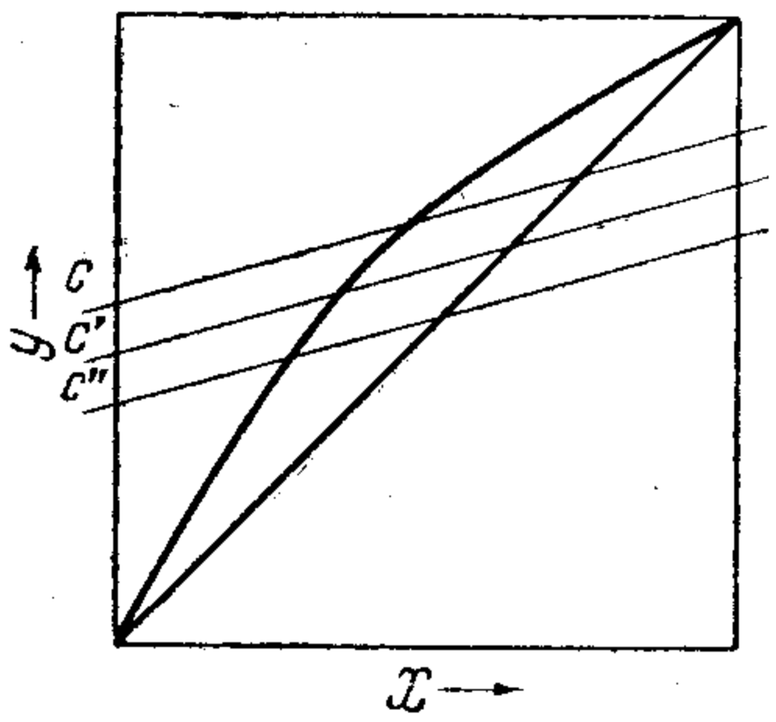


Рис. 35. Линии концентраций на диаграмме равновесия при отборе дистиллята переменного состава.

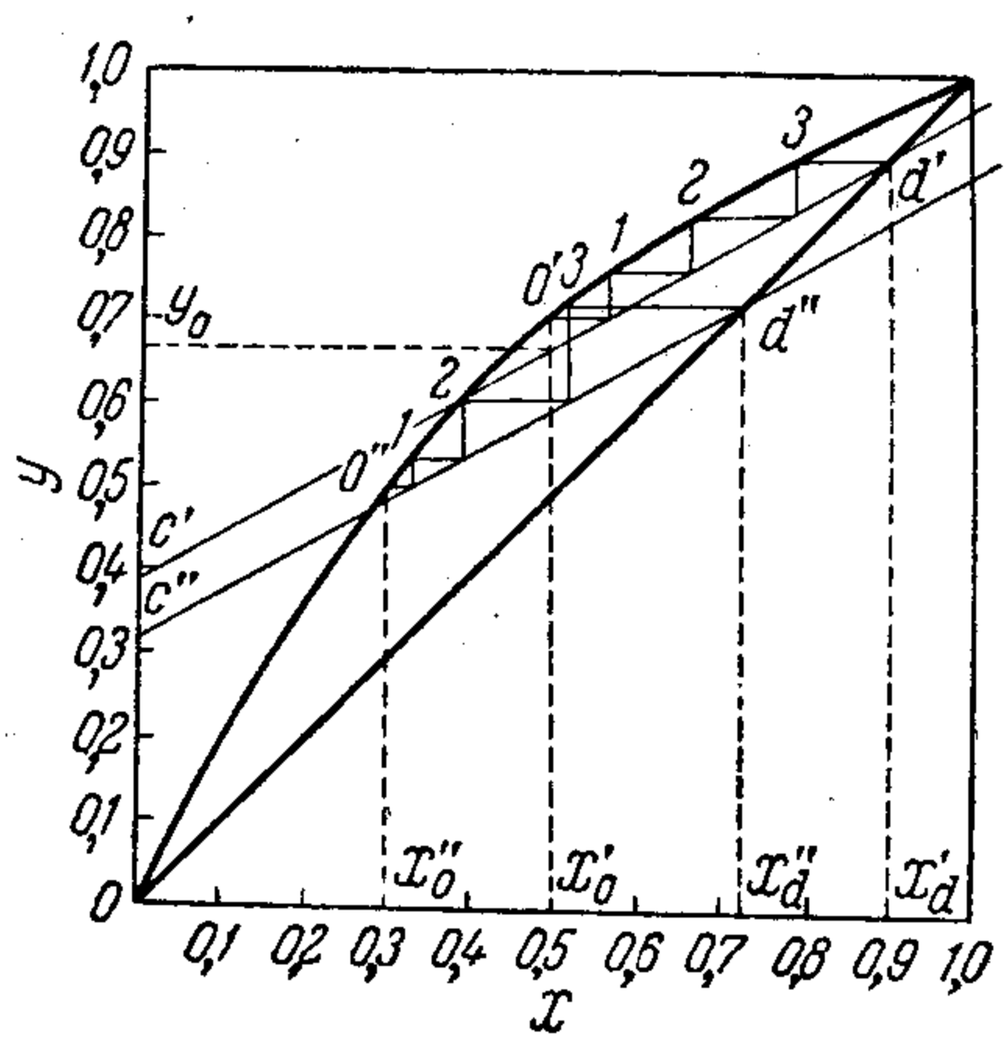


Рис. 36. Графический метод расчета числа теоретических тарелок колонны при известной степени дефлегмации.

известной величине X'_d и на диагонали отмечают точку d' (рис. 36). Отмечают также точки O' и O'', отвечающие равновесию между фазами в перегонной колбе в начале и в конце перегонки. Затем следует принять такую степень дефлегмации, чтобы после вычисления и обозначения на оси Y точки c из уравнения

$$c = \frac{R_D}{R_D + 1} \cdot X'_d$$

линия концентраций проходила ниже точки O'. Другая координата точки пересечения линий концентраций с $X' = \text{const}$ обозначается на диаграмме как Y_0. Для данных условий число теоретических тарелок находят, интерполируя между кривой равновесия и линией концентраций на участке $O'—X'$.

Ход процесса периодической перегонки

Ход периодической перегонки можно проследить по диаграмме зависимости состава дистиллята от числа молей перегнанной жидкости. Такие диаграммы строятся на основании измерений или теоретических расчетов. Последнее не рассматривается в данном руководстве.

На рис. 37 представлен ряд кривых для случаев перегонки при определенном числе тарелок, но с разной степенью дефлегмации.

Подобные кривые получаются и для случаев перегонки при различном числе теоретических тарелок, но определенной степени дефлегмации.

Кривая *A* имеет значительно более сильный изгиб, чем кривая *C*. Это означает, что в первом случае получается сравнительно большее количество почти однородной фракции в сравнении с количеством загрязненной промежуточной фракции. Крутой ход кривой свидетельствует о хорошей степени разделения.

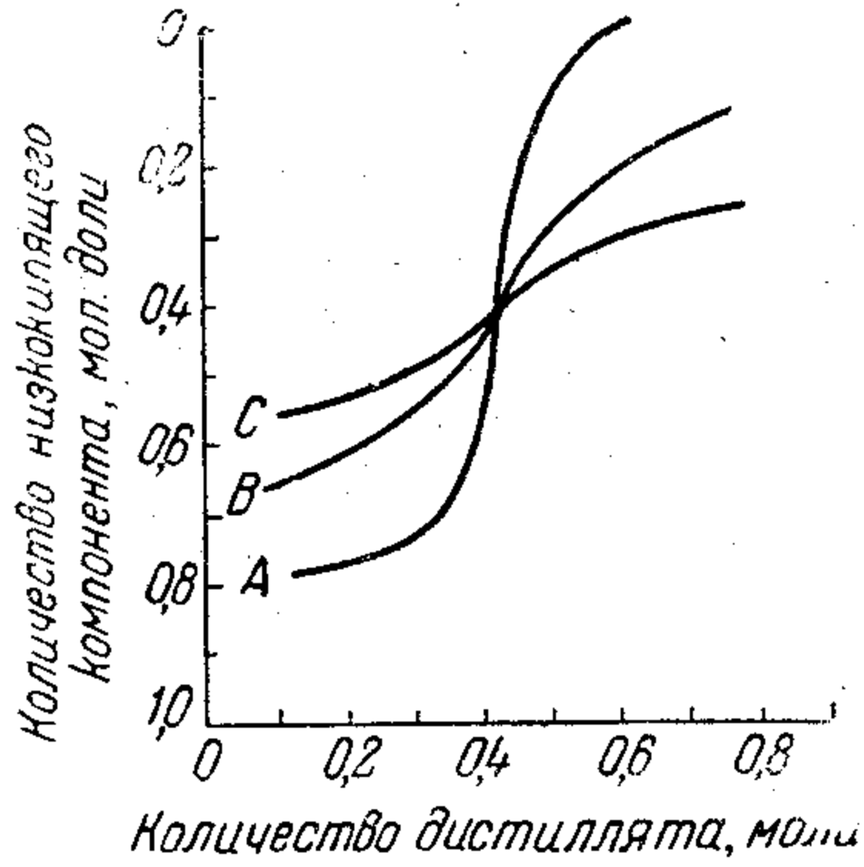


Рис. 37. Зависимость состава от общего количества дистиллята.

Если две колонны способны разделить смесь на чистые компоненты, то говорят, что обе колонны дают одинаковую степень разделения. Но если одна из колонн дает 95% чистых компонентов, считая на количество взятой смеси, и 5% промежуточной фракции, а другая соответственно 70 и 30%, то первая колонна характеризуется лучшей степенью разделения, чем вторая.

Все приведенные рассуждения относятся к колоннам, не имеющим мертвого объема. Допущение это нереально, но введение его было необходимо для упрощения рассуждения. Результаты расчетов, проведенных указанными выше методами, показывают допустимые отклонения от действительных тогда, когда мертвый объем колонны не превышает 10% объема перегоняемой жидкости. В противном случае следует вводить поправки.

В. СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

В одном из предыдущих разделов были рассмотрены основы общих физико-химических методов разделения, применяемых в препаративной органической химии. Настоящий раздел посвящен описанию нескольких специальных физико-химических методов, при описании которых были учтены результаты исследований, проводившихся в последние годы. Следует отметить, что значительная часть этого раздела касается работ, проведенных польскими исследователями. Ниже будут рассмотрены только те методы, которые имеют значение для лабораторной практики.

АЗЕОТРОПИЯ. ПОНЯТИЕ ДИАПАЗОНА

Рассмотрение явления азеотропии для гомологического ряда веществ дает много ценных указаний для их разделения и очистки. Допустим, что дано вещество А (азеотропирующий фактор) и ряд гомологов (а также их изомеров) H_0, H_1, H_2... H_n, образующих с веществом А ряд азеотропных смесей. Температуры кипения соответствующих смесей будут t_A, t_{H_0}, t_{H_1}... t_{H_n}. Вещество А образует двухкомпонентные азеотропы (положительные или отрицательные) с теми гомологами, температуры кипения которых не слишком сильно отличаются от его температуры кипения. Обозначая крайние изомеры, образующие еще азеотропы с веществом А через H_e и H_k, а температуры кипения этих изомеров через t_{H_e} и t_{H_k}, можно сказать, что в пределах этих температур образуются двухкомпонентные азеотропы. Иными словами, с компонентом А образуют азеотропы гомологи с температурой кипения ниже t_{H_k} и выше t_{H_e}.

Разница температур t_{Hk} и t_{He} обозначается символом $Z_A(H)$ и носит название диапазона азеотропирующего фактора А относительно гомологического ряда Н. Графическое изображение этих понятий дано на рис. 38 и 39.

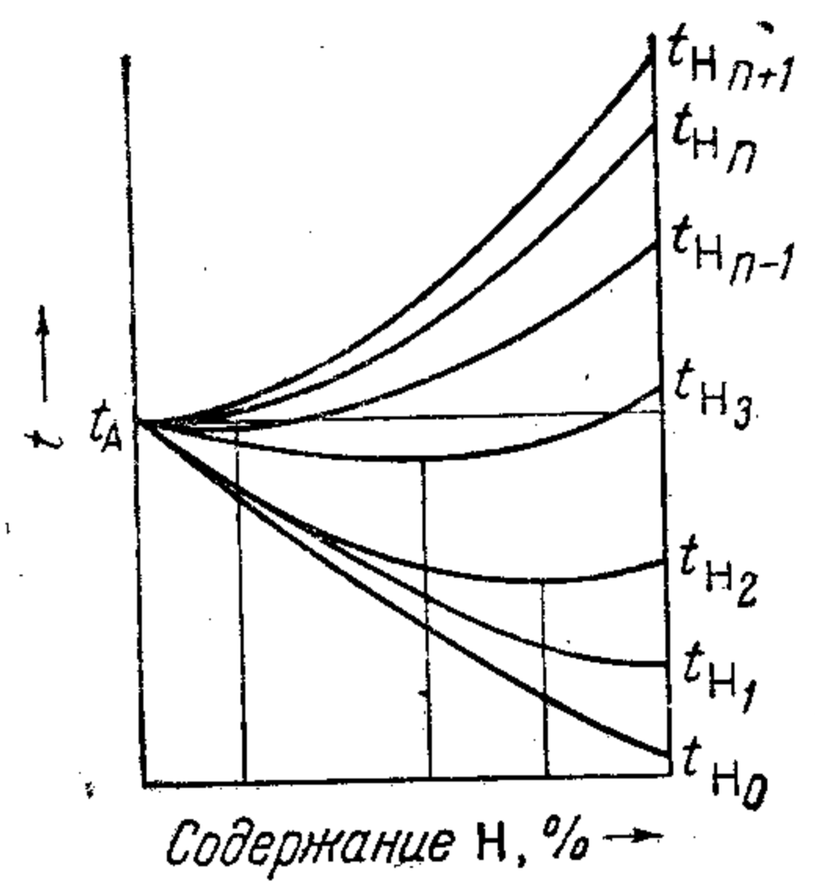


Рис. 38. Зависимость температуры кипения азеотропной смеси от ее состава.

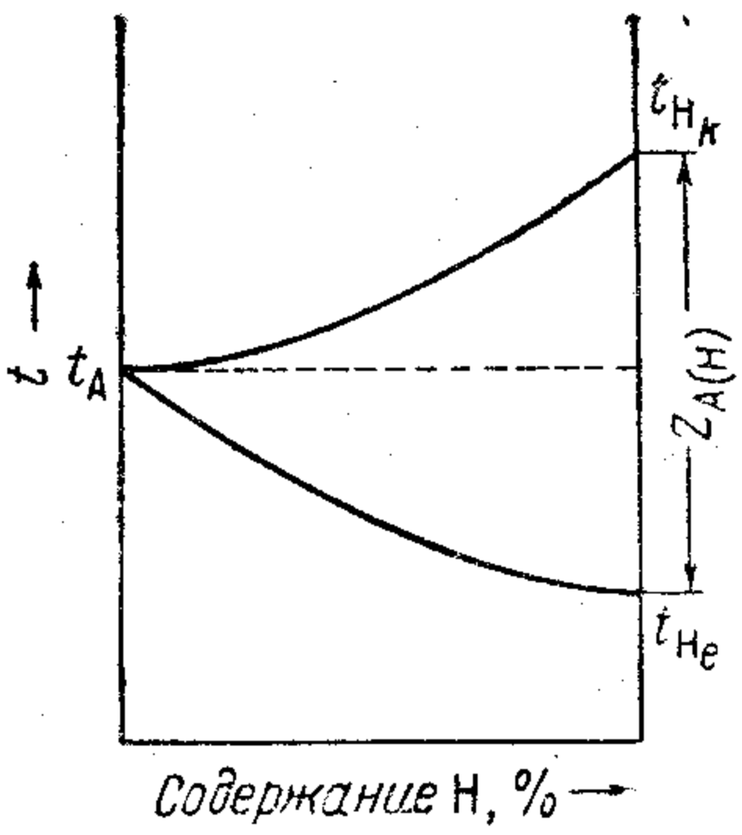


Рис. 39. Графическое изображение диапазона азеотропирующего фактора А.

Как видно из диаграммы (рис. 39), изобара t_A—t_{He} является касательной в точке t_{He} к горизонтали, проведенной через эту точку. То же можно сказать об изобаре t_A—t_{Hk} касательной в точке t_A.

Тот факт, что изобары носят характер касательных, объясняется тем, что азеотропное понижение (или повышение) для соответствующих азеотропов очень мало и состав соответствующих «касательных» азеотропов очень ненамного разнится от чистых веществ А или H_e.

Под азеотропным понижением понимается разница между температурой конденсации нижекипящего вещества (входящего в состав положительного азеотропа) и температурой конденсации азеотропа. Азеотропное повышение относится к случаю отрицательных азеотропов и выражается разницей между температурой конденсации азеотропа и температурой конденсации вышекипящего компонента, входящего в состав отрицательного азеотропа.

Азеотропные смеси, характеризующиеся вышеописанным характером изобар, носят название касательных азеотропов. Очевидно, что приведенный случай является идеальным. Практически азеотропы бывают касательными только тогда, когда азеотропное понижение составляет 0,1—0,2°; они содержат обычно 2—6% другого вещества (хотя иногда и значительно больше); каждый из таких азеотропов граничит с одной стороны с зеотропом, а с другой стороны—с азеотропом, образованным ближайшими гомологами с компонентом А. Эти последние системы носят название почти касательных зеотропа и азеотропа (рис. 40).

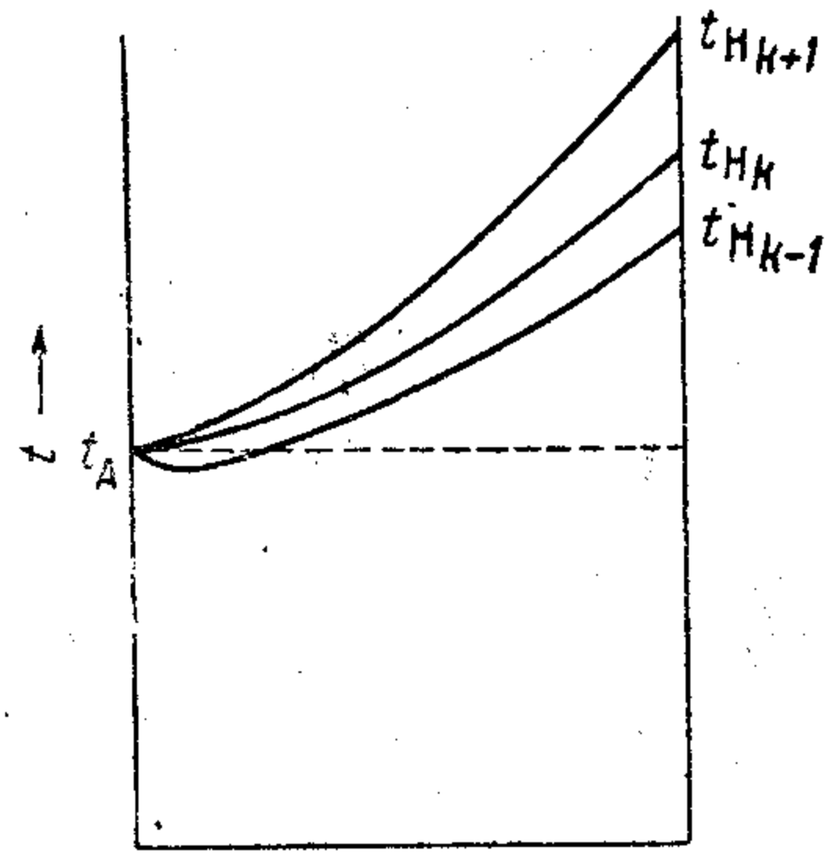


Рис. 40. Графическое изображение почти касательных зеотропа и азеотропа.

Понятие касательной азеотропии и почти касательной зеотропии и основанное на нем понятие диапазона азеотропного фактора введено

В. Свентославским[1]. В результате его работ стало возможным установит систематику азеотропов и создать научные основы разделения вещест с помощью азеотропной перегонки[2].

ПОЛИАЗЕОТРОПНЫЕ СИСТЕМЫ

В настоящее время лучше всего изучены положительные трехкомпо нентные системы.

Их можно легко представить в виде систем, содержащих два азео тропирующих фактора А и В и вещество H_i, являющееся одним из чле нов гомологического ряда Н. Каждый из компонентов А и В имеет опре деленный диапазон $Z_A(H)$ и $Z_B(H)$. Если диапазон $Z_A(H)$ лежит цели ком внутри диапазона $Z_B(H)$, то фактор А носит название главного, фактор В—побочного (рис. 41*а,б*).

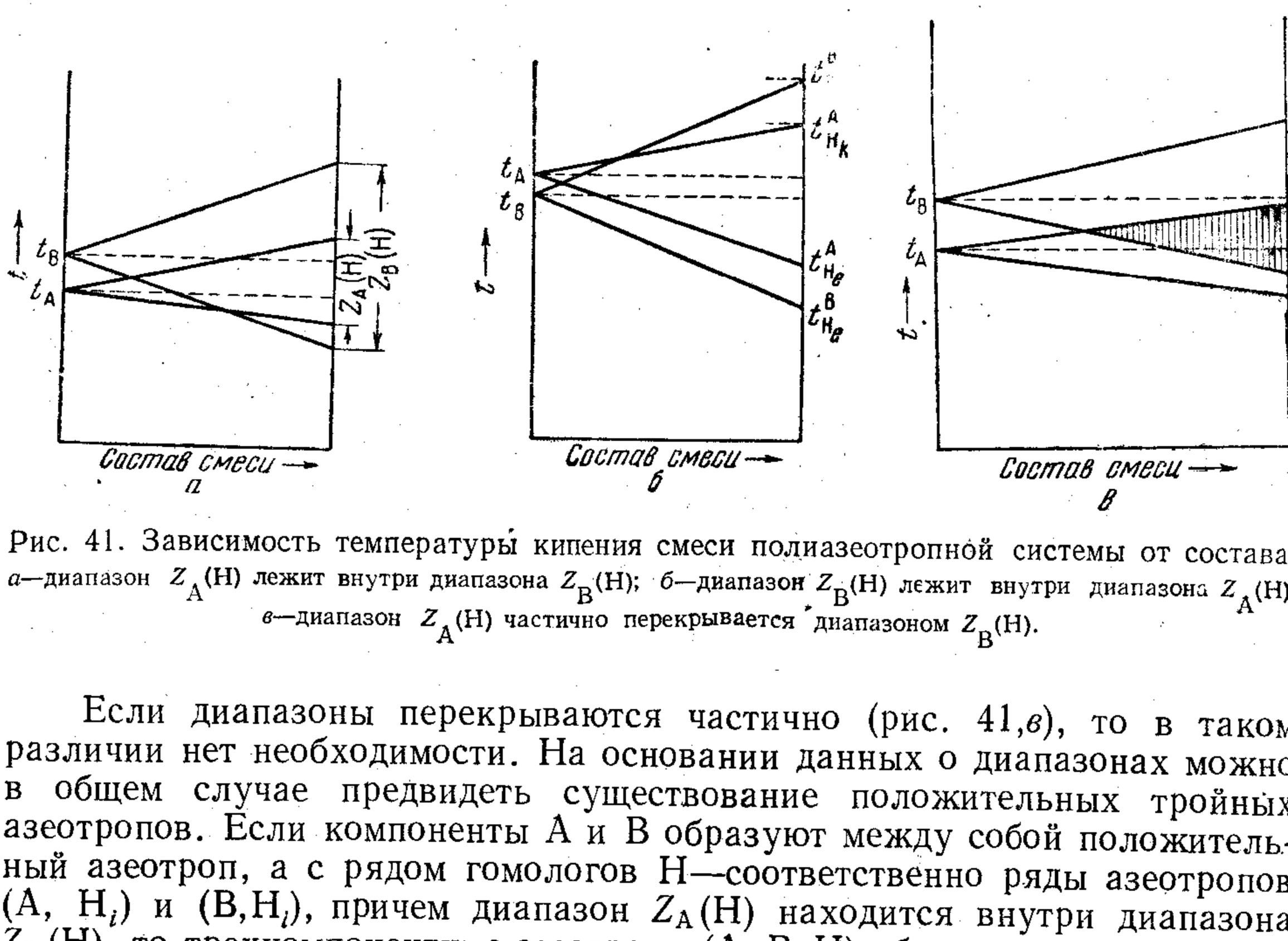


Рис. 41. Зависимость температуры кипения смеси полиазеотропной системы от состава
а—диапазон $Z_A(H)$ лежит внутри диапазона $Z_B(H)$; *б*—диапазон $Z_B(H)$ лежит внутри диапазона $Z_A(H)$
в—диапазон $Z_A(H)$ частично перекрывается диапазоном $Z_B(H)$.

Если диапазоны перекрываются частично (рис. 41,*в*), то в таком различии нет необходимости. На основании данных о диапазонах можно в общем случае предвидеть существование положительных тройных азеотропов. Если компоненты А и В образуют между собой положитель ный азеотроп, а с рядом гомологов Н—соответственно ряды азеотропов (А, H_i) и (В,H_i), причем диапазон $Z_A(H)$ находится внутри диапазона $Z_B(H)$, то трехкомпонентные азеотропы (А, В, Н) образуются в границах, определяемых диапазоном главного фактора. Это явление надо понимать таким образом, что в состав крайних трехкомпонентных азеотропов (А, В, H_e) и (А, В, H_k) входят те же изомеры H_e и H_k, которые входят в со став крайних азеотропов, образованных компонентом А с рядом Н. В случае частично перекрывающихся диапазонов трехкомпонентные азеотропы образуются обычно в границах, определяемых общей частью обоих диапазонов (рис. 41,*в*). Очевидно, это следует понимать как при ближенное правило, однако выполняющееся в подавляющем большин стве случаев.

ПРИМЕНЕНИЕ АЗЕОТРОПНОЙ ПЕРЕГОНКИ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Обезвоживание с помощью отгонки гетероазеотропа

Высококипящие органические вещества, практически нерастворимые в воде, часто все же содержат некоторые количества влаги. Ввиду высо кой температуры кипения этих веществ гетероазеотропная смесь, обра-

зуемая ими с водой, содержит значительные количества последней. Поэтому достаточно отогнать несколько процентов вещества, чтобы удалить влагу полностью.

Этим способом можно обезвоживать такие вещества, как высококипящие углеводороды, анилин, нитробензол и т. п. Если данное вещество практически нелетуче, но одновременно гигроскопично, его можно обезводить, действуя паром вещества, образующего гетероазеотроп с водой. Например, в случае легкоплавких веществ, нерастворимых в углеводородах, применяются пары углеводородов. Для этой же цели употребляется четыреххлористый углерод, имеющий высокий удельный вес. Вещества, подлежащие обезвоживанию (главным образом соли), нерастворимые в CCl_4, суспендируются в нем, и от суспензии при непрерывном и энергичном перемешивании отгоняется азеотроп с водой. Безводное вещество остается в виде взвеси. В этом случае обезвоживаемое вещество должно быть легче четыреххлористого углерода (или другого компонента).

Обезвоживание высококипящих веществ, образующих с водой гомоазеотропы

Если обезвоживаемое вещество образует с водой гомоазеотропы, кипящие в пределах 95—100°, то легко подобрать низкокипящий компонент, образующий с водой гомоазеотроп или гетероазеотроп, но не образующий трехкомпонентного азеотропа вследствие своей низкой температуры кипения. Таким компонентом может служить бензол, четыреххлористый углерод, трихлорэтилен или хлороформ. Компонент подобрать легко, если условно принять, что обезвоживаемое вещество является одним из членов гомологического ряда, а вода и подбираемый компонент—азеотропирующими факторами. Затем определяют азеотропный диапазон воды и второго азеотропирующего фактора относительно гомологического ряда, в который входит обезвоживаемое вещество. Диапазоны определяют экспериментально или на основании литературных данных. Имея данные о взаимном расположении обоих диапазонов, устанавливают, возможно ли образование трехкомпонентного азеотропа.

Обезвоживание низкокипящих веществ, образующих с водой двухкомпонентные гомоазеотропы

Если низкокипящее вещество образует с водой двухкомпонентный гомоазеотроп, то вообще невозможно подобрать такой азеотропирующий фактор, который образовал бы с водой двухкомпонентный гетероазеотроп. Обычно в таких случаях образуются трехкомпонентные гетеро- или гомоазеотропы. Но в этих азеотропах очень часто отношение количества воды к количеству обезвоживаемого вещества больше соответствующего отношения в двухкомпонентном азеотропе. Поэтому после отгонки определенного количества трехкомпонентного азеотропа можно получить обрабатываемое вещество в обезвоженном виде.

Типичным примером такого случая является обезвоживание этилового спирта с помощью бензола. В двухкомпонентном азеотропе этанол—вода отношение воды к этанолу равно 1 : 19, а в трехкомпонентном азеотропе этанол—вода—бензол это отношение составляет 1 : 2,5.

Такой способ обезвоживания спирта часто применяется в лабораторной практике. В колбу со спиртом (обычно 96%-ным ректификатом) добавляют некоторое количество бензола и перегонку ведут на ректификационной колонке. Сначала отгоняют трехкомпонентный азеотроп, имеющий температуру конденсации 64,86° и состав 53,9% бензола, 22,8% эта-

нола и 23,3% воды (проценты всюду молярные). Если количество введенного бензола недостаточно, то по его исчерпании начнет перегоняться азеотроп этанол—вода и температура поднимется до 78,319°. В случае если бензол добавлен в избытке, после отгонки всего количества воды начнет перегоняться сначала азеотроп бензол—этанол с температурой конденсации 68,24°, а затем безводный этанол. Во избежание потерь этанола, обычно бензол непрерывно добавляют (возвращают) в перегоняемую смесь; это делают до тех пор, пока не начнет перегоняться азеотроп этанол—бензол; последнее свидетельствует о том, что достигнуто полное обезвоживание.

Разделение двух веществ, образующих двухкомпонентный гомоазеотроп

Если два вещества А и В образуют двухкомпонентный гомоазеотроп (А, В), то разделить их можно добавлением к их смеси такого третьего компонента С, который с одним из компонентов, например с А, образует двухкомпонентный азеотроп (А, С), по температуре кипения достаточно отличающийся от другого компонента В. В этом случае сначала отгонится азеотроп (А, С), а потом чистый компонент В. В случае отрицательной азеотропии очередность будет обратная. Компонент С следует подбирать так, чтобы разделение азеотропа (А, С) было легко осуществимо (например, вымыванием водой или экстракцией).

Типичным примером является разделение смеси бензол—циклогексан. Так как ацетон образует азеотроп с циклогексаном, но не образует его с бензолом, и при этом также не образуется трехкомпонентный азеотроп, то, добавив ацетон к смеси бензол—циклогексан, можно отогнать циклогексан в виде двухкомпонентного азеотропа с ацетоном. Разделение смеси циклогексан—ацетон достигается вымыванием ацетона водой.

Разделение веществ, образующих касательные и почти касательные азеотропы и зеотропы

В органической химии часто встречаются системы, в которых главный компонент загрязнен небольшим количеством веществ, кипящих при значительно более высокой температуре и образующих с главным компонентом касательные и почти касательные азеотропы и зеотропы.

Теоретические основания разделения таких веществ еще недостаточно разработаны. Все же в результате изучения ряда конкретных примеров можно наметить некоторые ориентировочные данные, позволяющие разделять подобные смеси.

Задача заключается в подборе вещества, образующего с примесями азеотропы, кипящие при более низкой температуре, чем очищаемое вещество, что дает возможность их отогнать, или в подборе вещества, дающего азеотроп с веществом очищаемым, но не дающего азеотропа с примесями. Во втором случае азеотропирующий компонент должен быть легко отделим от очищаемого вещества.

Если загрязняющие вещества являются членами некоторого гомологического ряда, то в качестве азеотропирующего компонента можно применить низший гомолог этого же ряда (или смесь низших гомологов), который не образует азеотропов с высшими членами своего же гомологического ряда, но образует азеотропы с очищаемым веществом. Эти смеси, очевидно, будут иметь более низкие температуры кипения.

Разделение веществ с использованием явления трехкомпонентной азеотропии

Для многих двухкомпонентных азеотропов (А, В) нельзя подобрать такого третьего вещества С, которое образовало бы азеотроп только с одним компонентом. Зато можно так подобрать вещество С, чтобы оно

компонентами A и B образовывало трехкомпонентный азеотроп A, B, C. В этом азеотропе количественное отношение $\frac{A}{B}$ может быть больше или меньше соответствующего отношения $\frac{A}{B}$ в двухкомпонентном азеотропе A, B. Следовательно, после отгонки некоторого количества азеотропа A, B, C останется чистый компонент A или B.

Подбор соответствующего вещества иногда сопряжен с большими трудностями. В этих случаях большую помощь оказывают таблицы, дающие возможность ориентироваться в характере азеотропов, образуемых данными веществами.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Физико-химические основы процесса кристаллизации, а также основные типы кривых равновесия в двухкомпонентных системах были уже исчерпывающе разобраны в одном из предыдущих разделов (стр. 32—43). Ниже приводятся данные, касающиеся образования эвтектических систем или смешанных кристаллов в связи с химическим строением веществ, входящих в систему. Кроме того, рассматриваются трехкомпонентные системы.

Очень важно изучить зависимость между химическим строением веществ и характером кривой равновесия: жидкая фаза—твердая фаза. В последнее время на основании литературных данных удалось[3] установить ряд правил, связывающих химическое строение органических веществ с характером твердых фаз, образуемых двухкомпонентными смесями этих веществ. Важнейшие из этих правил будут рассмотрены в дальнейшем. Одновременно будут приведены те результаты работ В. Свентославского[4], которые могут иметь значение для препаративной органической химии.

Кристаллическое строение органических соединений

Органические вещества имеют обычно молекулярные кристаллические решетки, в которых можно определить группы атомов, образующих молекулу. Силы, действующие между молекулами, в большинстве случаев являются силами Ван-дер-Ваальса. По Эвансу и Гольдшмидту, в зависимости от формы молекул, можно все кристаллы (за исключением высокомолекулярных соединений) разделить на четыре большие группы.

К первой группе относятся вещества простого, часто симметричного строения, например типа CH_4. Эти структуры характеризуются наиболее плотной (или приближающейся к таковой) упаковкой молекул в кристаллической решетке.

Ко второй группе относятся вещества, имеющие молекулы вытянутой формы, например молекулы парафиновых углеводородов, спиртов и жирных кислот. При этом каждая молекула представляет собой зигзагообразную цепочку. Молекулы расположены параллельно. Наличие полярных групп обусловливает неравномерное распределение зарядов и вследствие этого вызывает ассоциацию молекул. Сокращение расстояния между полярными группами приводит к образованию двухслойных структур. Направление, в котором располагаются молекулы в этих слоях, может быть перпендикулярным или наклонным к плоскости слоя.

В третью группу входят вещества, имеющие плоские молекулы, например бензол, нафталин, антрацен. Молекулы ароматических соединений в большинстве случаев имеют форму эллипсоида.

К четвертой группе относятся вещества со сложной трехмерной структурой, как, например, камфара или стрихнин. Эти молекулы можно приближенно представить в виде трехмерных эллипсоидов.

Расположение молекул органических соединений определяется правилом Китайгородского. Согласно этому правилу, кристаллы с молекулярной структурой имеют склонность к наиболее плотной упаковке молекул. В большинстве случаев кристаллы органических соединений можно рассматривать как систему плотно уложенных слоев. На границе слоев молекулы расположены так, что их полярность не проявляется в направлении, перпендикулярном к слою. Координационное число составляет обычно 6, что соответствует наиболее плотной упаковке. По правилу Китайгородского, (или взаимного замещения молекул в кристаллической решетке) способность к образованию твердых растворов зависит от подобия формы и размеров взаимозамещающихся молекул. Замещать друг друга могут атомы, группы атомов и молекулы. Например, твердые растворы образуют: хлорбензол и бромбензол, гидразобензол и бензиланилин, бензол и тиофен.

Правила замещения

1. Склонность к образованию твердых растворов у циклических соединений, как правило, больше, чем у соединений с открытой цепью.

2. Твердые растворы обычно образуют циклические углеводороды, имеющие одинаковое число циклов, например бензол и циклопентадиен, нафталин и инден, фенантрен и антрацен.

3. Циклические углеводороды обычно образуют твердые растворы с гетероциклическими соединениями, имеющими равное число циклов.

Однако бензол и пиридин образуют твердый раствор в ограниченной области концентраций. Гетероциклические соединения с двумя атомами азота в цикле не образуют твердых растворов с соответствующими карбоциклическими соединениями.

4. Аналогично построенные производные соединений, образующих твердые растворы (например, бензола и тиофена), часто также дают твердые растворы (например, *n*-ксилол и α,α'-диметилтиофен).

5. Вещества, содержащие OH или NH_2-группы, образуют твердые растворы с соответствующими незамещенными соединениями. Однако бензол образует с фенолом эвтектику.

6. Твердые растворы образуют хлорпроизводные с бромпроизводными, бромпроизводные—с иодпроизводными, иодпроизводные—с хлорпроизводными. В последних смешиваемость ограниченна.

7. Орто-, мета- или пара-галоидопроизводные, содержащие тот же галоид, образуют эвтектики.

8. Согласно представлениям В. Свентославского, чем сложнее молекулы, тем легче они образуют твердые растворы, так как (при наличии прочих условий) процентное изменение объема молекулы для больших молекул меньше. Например, бензол со своими производными образует эвтектики, а нафталин с аналогичными производными (галоидопроизводные, β-нафтол)—твердые растворы. Однако с метил- и этилнафталинами нафталин дает эвтектики.

9. Способность к образованию твердых растворов меняется с изменением места замещения; например, нафталин с β-производными образует твердые растворы, а с аналогичными α-производными он образует эвтектики.

10. Если метильная группа замещена атомом хлора или брома, то, как правило, эти два соединения могут образовывать твердые растворы (например, β-хлорнафталин и β-метилнафталин).

11. Если водород замещен на метильную группу, то эти соединения образуют твердый раствор (например, фенол и *о*-крезол).

12. Если метильная группа заменена этильной, то эти соединения дают твердые растворы.

13. Твердые растворы могут давать нитропроизводные с соответствующими галоидопроизводными, а также хлорпроизводные с соответствующими цианопроизводными.

Во многих случаях твердые растворы дают вещества, образованные при взаимном замещении следующих групп:

—O—	—S—	—NH—NH—	—CH=CH—	$—CH_2—CH_2—$	>C=C<
—O—	—NH—	$—CH_2—NH—$	—CH=N—	—N=N—	>C=C<
—O—	$—CH_2—$	$—CH_2—NH—$	—CH=CH—	—CH=N—	>C=C<
—NH—	$—CH_2—$	$—CH_2—CH_2—$	—N=N—	—CH=CH—	>C=C<
=CH—	=N—	$—CH_2—CH_2—$	—CH=N—	—N=N—	—N=N— ↓ O
—CH=CH—	$—CH_2—CH_2—$	—NH—NH—	>C=C<		
—NH—NH—	—N=N—	$—CH_2—NH—$	>C=C<		
—NH—NH—	—CH=N—				

Следует отметить, что, по данным Кравченко, значительная разница в полярности, даже при малых размерах и незначительной разнице в форме молекулы, отрицательно влияет на способность к образованию твердых растворов, например бензол—пиридин и тиофен—пиридин. Слабую смешиваемость симметричных и несимметричных молекул также можно объяснить значительной разницей дипольных моментов.

Трехкомпонентные системы

Совершенные эвтектики

Из трехкомпонентных систем, образуемых органическими веществами, многие можно представить как совершенные системы Понятие совершенных трехкомпонентных систем введено В. Свентославским в результате ряда теоретических и экспериментальных работ.

Для систем этого типа должны выполняться следующие условия:

1. Твердые фазы являются чистыми компонентами A, B, C.

2. Точка, соответствующая трехкомпонентной эвтектике, лежит на пересечении трех прямых, которые являются проекциями прямых, соединяющих вершины треугольника ABC с точками, соответствующими двухкомпонентным эвтектикам $E_{АБ}$, $E_{АС}$, $E_{ВС}$, на треугольнике концентраций Гиббса (рис. 42).

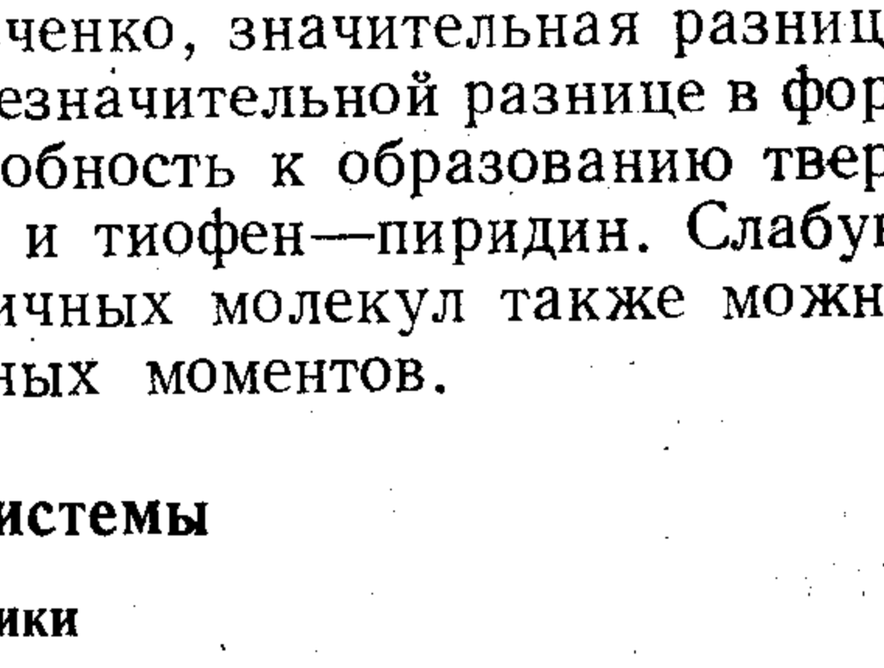


Рис. 42. Треугольник концентраций Гиббса для веществ, образующих совершенные эвтектики.

Площадь треугольника концентраций можно разделить на три части: *A*, *B* и *C*. Во время затвердевания произвольной смеси, например соответствующей точке *F*, лежащей в области A (рис. 42), будет выделяться чистый компонент A до тех пор, пока не будет достигнут состав смеси, при котором начинается выделение двухкомпонентной эвтектики $E_{АС}$. По мере выделения этой эвтектики состав жидкой фазы будет приближаться к со-

ставу трехкомпонентной эвтектики E_{ABC}. Когда этот состав будет достигнут, начнет затвердевать трехкомпонентная эвтектика. Этот процесс будет длиться до полного затвердевания всей оставшейся жидкой смеси. При этом, очевидно, температура затвердевания трехкомпонентной эвтектики все время будет оставаться постоянной (если нет загрязнений).

Начальный состав смеси был обозначен точкой F, лежащей в области A. Первоначально выделяется чистый компонент A, а состав смеси изменяется соответственно линии FF'. Жидкая смесь при этом обогащается компонентами B и C. По достижении точки F' начинает выделяться эвтектика E_{AC} и температура постепенно понижается, а жидкая смесь обогащается компонентом B до тех пор, пока не будет достигнут состав трехкомпонентной эвтектики.

Вполне аналогично протекала бы кристаллизация, если бы точка F лежала в области B или C с той лишь разницей, что в виде чистого компонента выделялось бы сначала вещество B или C, а затем соответственно двухкомпонентные эвтектики E_{AB} или E_{AC}.

Из приведенного рассуждения следует, что характер трехкомпонентной системы, образующей совершенную эвтектику, не благоприятствует разделению компонентов. Можно выделить лишь часть одного из компонентов, содержащегося в избытке. Если данная смесь соответствует составу, лежащему на линиях, являющихся проекциями AE_{BC}, BE_{AC} или CE_{AB}, то ни один из компонентов A, B или C не может быть выделен в чистом виде.

Несовершенные трехкомпонентные эвтектики

Несовершенной трехкомпонентной эвтектикой называется такая эвтектика, которая не лежит в точке пересечения проекций AE_{CB}, BE_{AC} и CE_{AB} (рис. 43). Среди органических соединений есть некоторое число систем, образующих такие эвтектики.

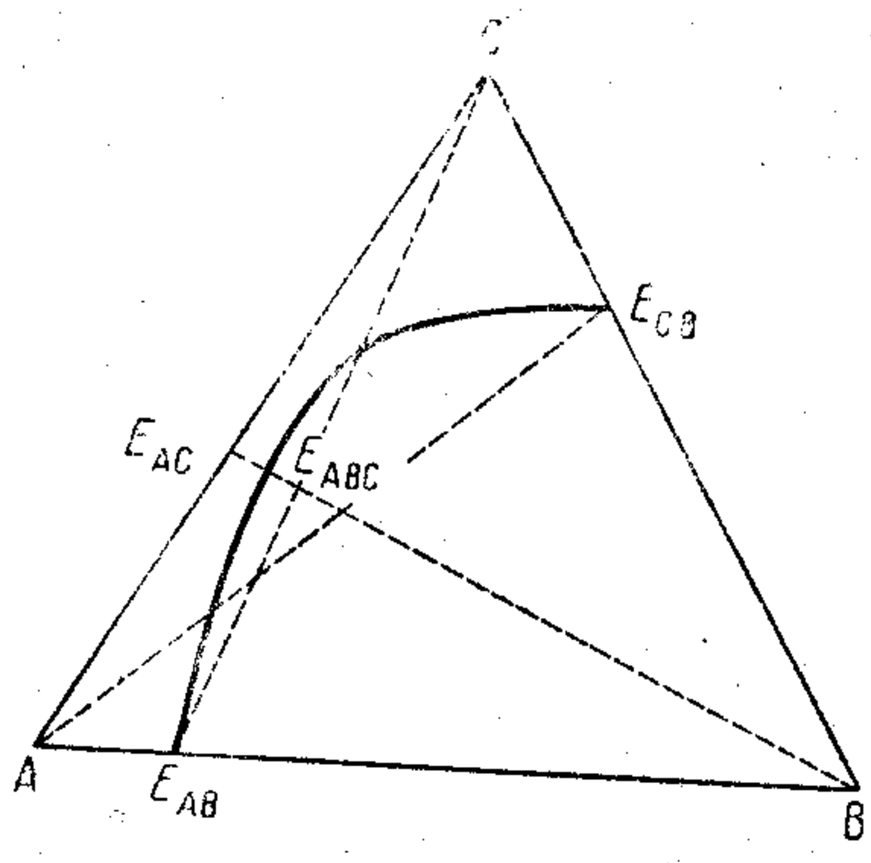


Рис. 43. Треугольник концентраций Гиббса для веществ, образующих несовершенные эвтектики.

Кроме того, часто при добавлении к системе, образующей совершенную двухкомпонентную эвтектику, третьего компонента, образуется несовершенная эвтектическая система. В отличие от случая совершенной эвтектики проекции пространственных кривых равновесия E_{CB}, E_{ABC}, E_{AC}, E_{AB} и E_{ABC} на плоскость треугольника концентраций являются плоскими кривыми. Отсюда следует, что, в зависимости от температуры кристаллизации, соотношение компонентов, например C и B, в твердой фазе будет изменяться. Следовательно, проводя кристаллизацию при более низкой или более высокой температуре, можно получать смеси, более богатые компонентом C или компонентом B. Таким образом, если намеренно ввести компонент A, чтобы создать несовершенную трехкомпонентную систему, и если подобрать его так, чтобы потом его можно было легко отделить (например, благодаря его летучести или растворимости), то можно достигнуть разделения компонентов C и B, несмотря на то, что они образуют друг с другом совершенную двухкомпонентную систему.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Świętosławski, Roczniki Chem., **10**, 97 (1930); Przemysł Chem., **26**, 33 (1947); Bull. intern. acad. polon. sci. classe sci. math. nat., **1950 A**, 19.
2. W. Świętosławski, Przemysł Chem., **30**, 363 (1951).
3. T. Penkala, Докторская диссертация.
4. W. Świętosławski, Special report on further investigations on the problem of thiourea manufacture, Mellon Institute of Industrial Research, 1944.

ГЛАВА II

ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

А. ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

СОРТА СТЕКЛА, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ ПОСУДЫ И ПРИБОРОВ[1]

Стекло отличается очень большим сопротивлением сжатию (от 400 до 12 000 *кг/см*^{2}), а также значительным сопротивлением растяжению (от 300 до 900 *кг/см*^{2}). Очень большим недостатком его является малое сопротивление при испытании на удар (от 1 до 3,1 *кг/см*^{2}). Физические и химические свойства стекла зависят от его сорта и колеблются в довольно широких пределах. Поэтому при изготовлении лабораторных приборов для той или иной цели следует подбирать соответствующий сорт стекла. Готовые приборы также нужно очень тщательно отбирать для каждой из операций.

Обыкновенное мягкое натриевое или калиевое стекло неустойчиво к резким изменениям температуры и обладает довольно большой растворимостью в растворах оснований и кислот; оно находит применение для изготовления бутылок, банок, склянок, колб Бунзена, склянок Вульфа и т. д. Специальное мягкое стекло, применяемое для изготовления лабораторной посуды и приборов (иена 16 III) отличается довольно большой устойчивостью к действию воды и едких веществ, но недостаточно устойчиво к резким изменениям температуры. В лабораториях чаще всего применяется иенское стекло «иена 20», так как, кроме ценных механических свойств, оно обладает относительно малым коэффициентом линейного расширения ($4{,}8 \cdot 10^{-6}$) и относительно большой устойчивостью к действию воды, кислот, оснований и солей; температура размягчения его равна 570°.

Стекло дюран, значительно более мягкое, чем обычное иенское, имеет температуру размягчения 540° и значительно меньший коэффициент линейного расширения ($3{,}6 \cdot 10^{-6}$), но зато менее устойчиво к действию воды и оснований. Применяется оно для изготовления посуды и приборов, предназначенных для работы в условиях резкого изменения температуры (перегонные, конические, круглодонные и другие колбы).

Еще более устойчиво к действию изменений температуры стекло пирекс (коэффициент линейного расширения $3{,}2 \cdot 10^{-6}$); оно отличается большим содержанием кремнекислоты (до 80%) и устойчиво к действию кислот; зато его устойчивость к действию щелочей очень мала. В последнее время в Иене (ГДР) выпускается новый сорт стекла, обладающий всеми достоинствами стекла пирекс.

Из твердых сортов лабораторного стекла наивысшую температуру размягчения (800°) имеет стекло Supremax, выпускаемое исключительно в виде трубок. Твердое стекло Durobax (температура размягчения 660°) устойчиво к давлению до 30 *атм*. Кварц, чистая кремнекислота, обладает наименьшим коэффициентом расширения ($0{,}54 \cdot 10^{-6}$) и очень высокой

температурой размягчения (1400°); применяется для изготовления тиглей, чашек и специальной аппаратуры. Кварц устойчив против действия кислот, но разрушается под действием щелочных растворов.

Таблица 1

Сорта стекла[1], применяемые в СССР*

Группа	Сорт	Температура начала размягчения °С	Коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^7$	Температура термоустойчивости °С
I	№ 23 (Дружная горка), ББ № 2	480—520	84—87	130
II	№ 59[111], № 846 (нейтральные)	590—610	60—62	150
III	№ 12, VI-В (свинцовые)	480—500	87—90	130
IV	№ 112, БД-1 (бариевые)	510—540	—	130
V	№ 46, № 35, ЗС-5, ЗС-8 (молибденовые)	560—600	46—54	180
VI	Пирексовые	550—620	33—36	230
VII	Кварцевое стекло	1500	5,8	—

* Примечание переводчика.

ЛАБОРАТОРНЫЕ ПРИБОРЫ И ПОСУДА

Посуда

Подбор соответствующих приборов и посуды для лабораторных целей является очень важным делом, которое, к сожалению, не всегда получает правильную оценку. Поэтому ниже даются краткие сведения о применении различного вида посуды при работе в лаборатории.

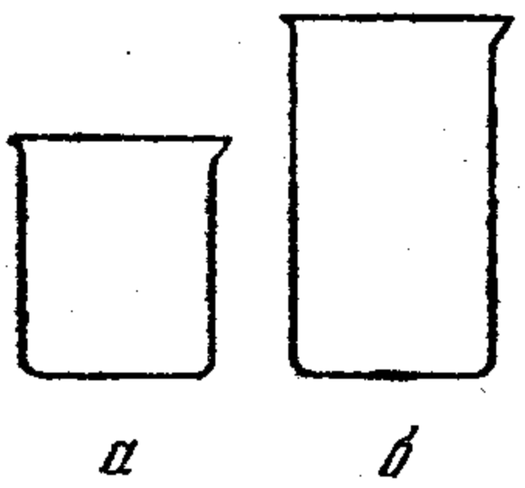


Рис. 44. Стаканы химические:
а—низкий; *б*—высокий.

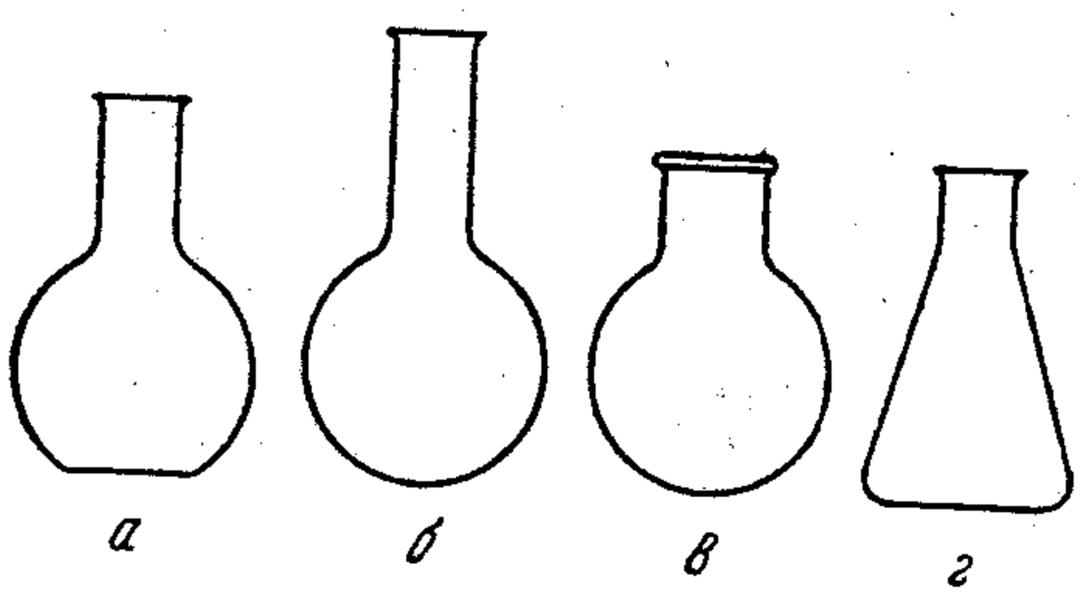


Рис. 45. Колбы:
а—плоскодонная; *б*, *в*—круглодонные; *г*—коническая.

Стаканы. Стаканы применяют в качестве вспомогательных сосудов при работе с водными растворами. Для работы с органическими жидкостями их обычно не применяют; не следует применять их и для выпаривания растворов. Они могут служить в качестве сосудов для проведения реакций, проходящих при температурах, не превышающих 100°, для которых не нужно изолировать процесс от доступа воздуха и влаги. Применяют два типа стаканов: низкие (рис. 44,*а*) и высокие (рис. 44,*б*).

Колбы. Плоскодонные колбы (рис. 45,*а*) с широкими и узкими горлышками служат в качестве сосудов для приготовления и хранения растворов. Их не следует применять для операций, проводимых при высокой температуре, и особенно при работе под вакуумом.

Для работы при повышенной температуре применяют круглодонные колбы (чаще всего широкогорлые), изготовленные из спе-

циальных сортов стекла (рис. 45,*б*, *в*). Круглодонные колбы, снабженные насадками для перегонки, дефлегматорами и ректификационными колонками, применяют для перегонки. Круглодонные колбы с длинным горлом (рис. 45,*б*) применяют специально для перегонки с водяным паром, а круглодонные колбы с коротким горлом (45, *в*) — в качестве приемников при вакуум-перегонках.

К о н и ч е с к и е к о л б ы (Эрленмейера) (рис. 45,*г*), обеспечивающие благодаря своей форме малую поверхность испарения, употребляют прежде всего для кристаллизации. Их используют также, подобно плоскодонным колбам и стаканам, в качестве вспомогательных сосудов. Конические колбы бывают с узким и широким горлом, для работы под вакуумом они совершенно непригодны.

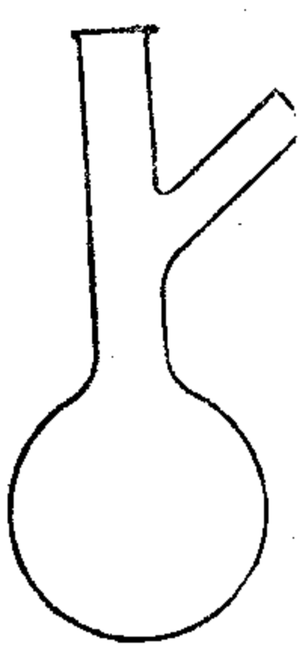


Рис. 46. Круглодонная колба с отростком.

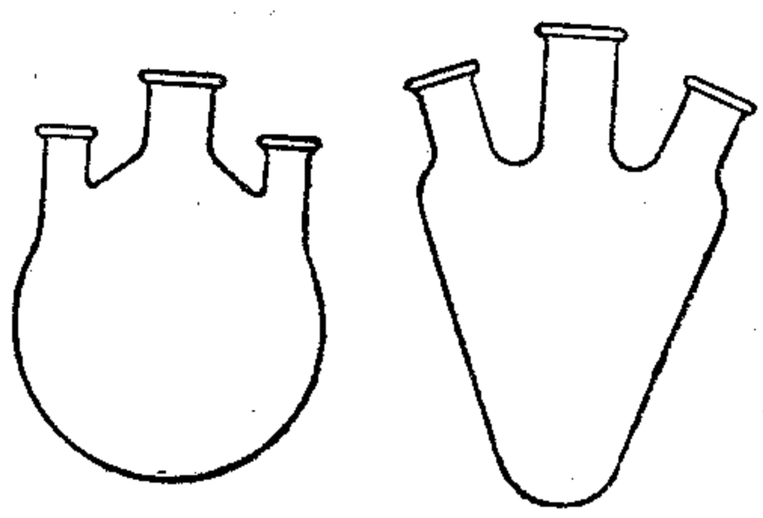


Рис. 47. Трехгорлые колбы.

С п е ц и а л ь н ы е к р у г л о д о н н ы е к о л б ы, применяющиеся для бромирования и других реакций, имеют припаянные к горлу широкие или узкие отводы (рис. 46). Более сложные операции, в которых одновременно с нагреванием необходимо равномерно перемешивать реак-

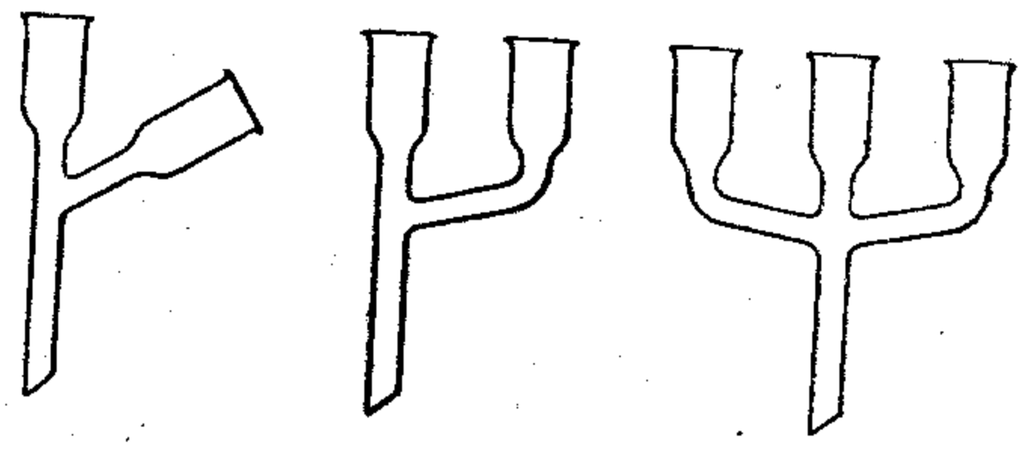
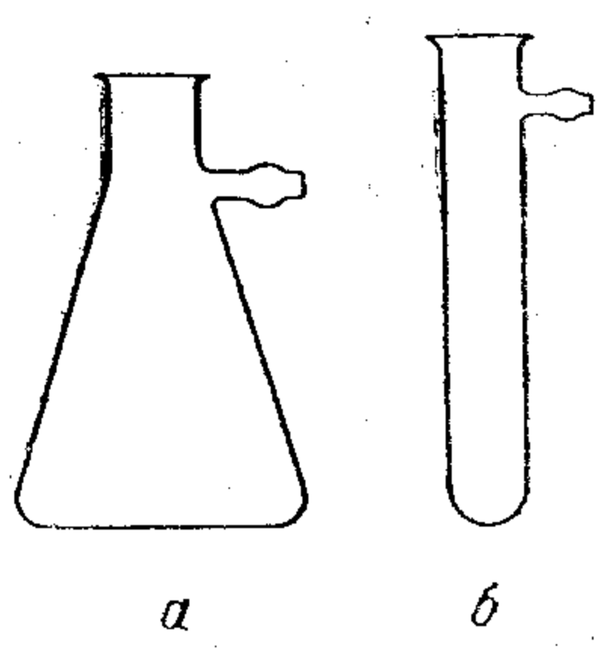


Рис. 48. Форштосы.



а *б*

Рис. 49. Колба Бунзена (*а*) и пробирка (*б*) для отсасывания.

ционную смесь, а компоненты вводить в реакцию постепенно, добавляя жидкость по каплям, чаще всего выполняют в различного вида двух- или трехгорлых колбах (рис. 47). При отсутствии таких колб применяют круглодонные колбы, с приспособленными к ним специальными стеклянными насадками—форштосами (рис. 48).

К о л б ы д л я о т с а с ы в а н и я (колбы Бунзена) служат для отсасывания под вакуумом; это—толстостенные колбы (рис. 49,*а*). Для отсасывания малых количеств растворов применяют специальные про-

бирки (рис. 49,*б*). Колбы и пробирки для отсасывания могут также служить в качестве приемников при перегонке в вакууме.

Перегонные колбы (рис. 50) снабжены отводными трубками. Низкокипящие вещества перегоняют в колбе с высоко припаянной трубкой, а высококипящие—в колбе с низко припаянной трубкой.

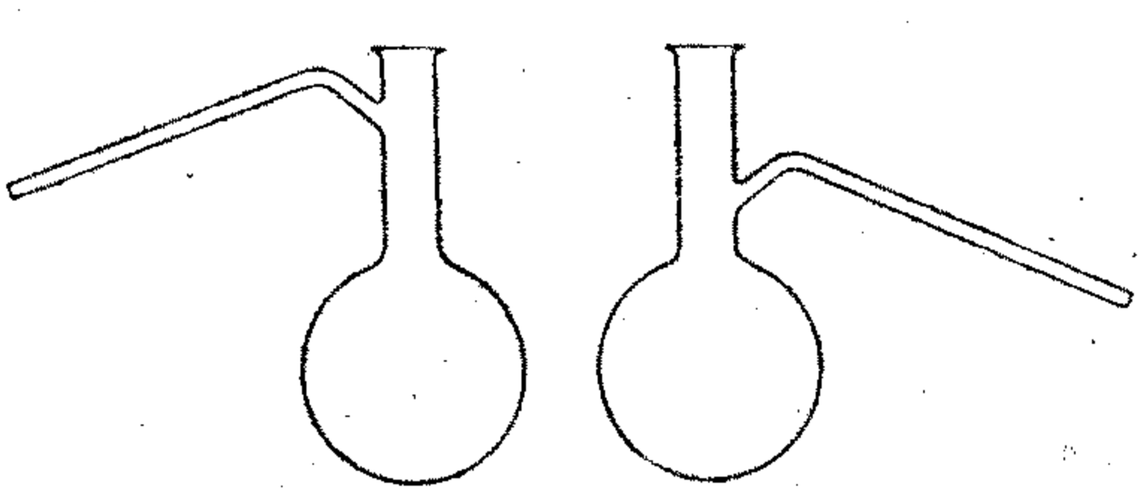


Рис. 50. Перегонные колбы.

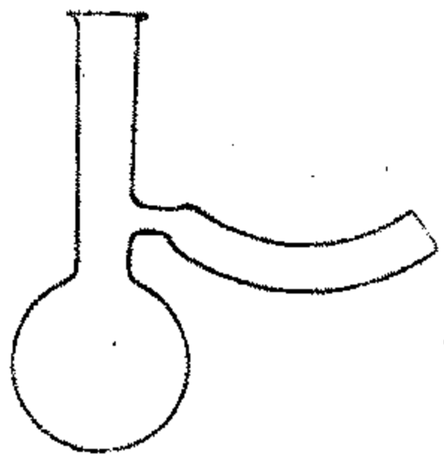
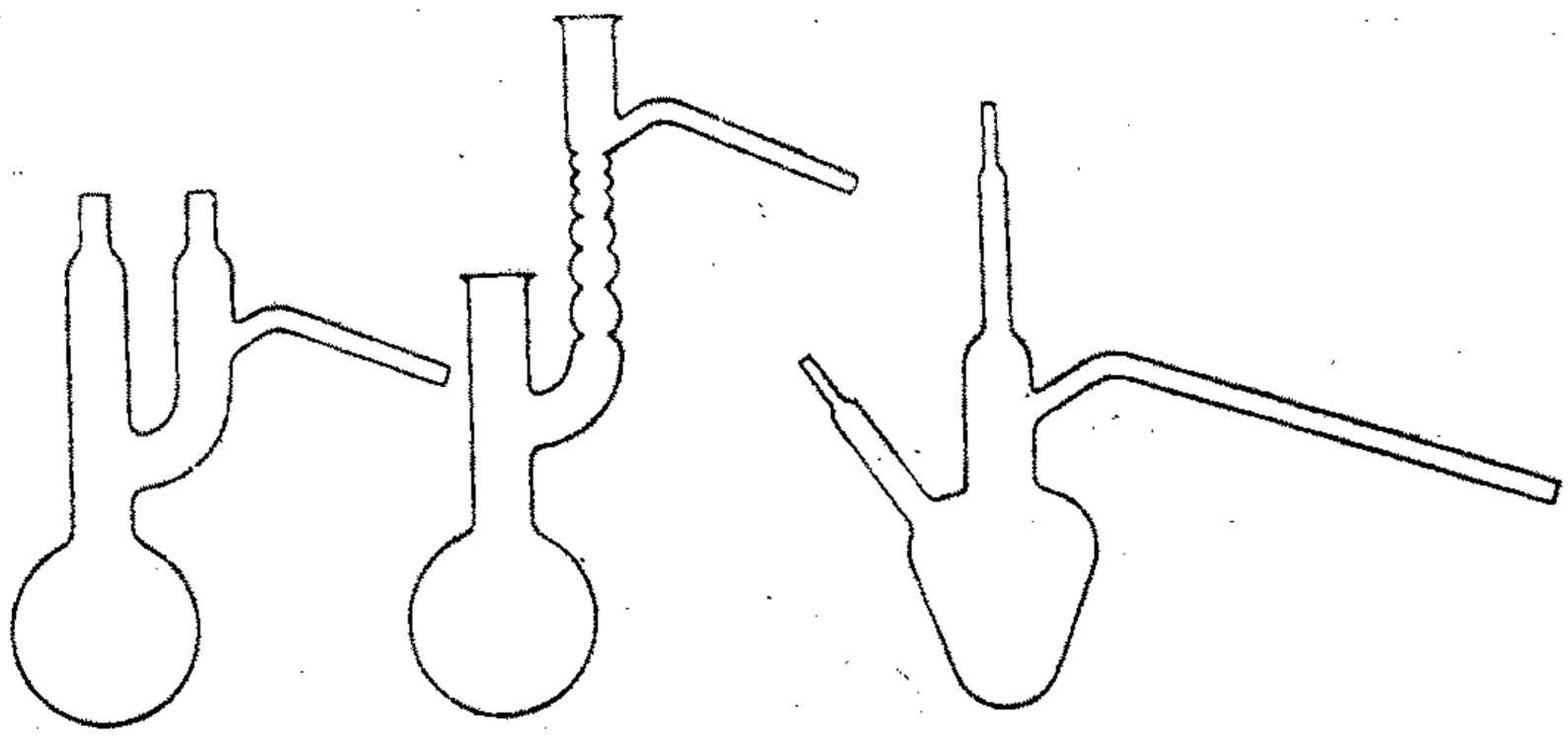


Рис. 51. Колба с саблевидным отростком.

Для перегонки легко затвердевающих веществ применяют колбы (рис. 51) с саблевидным отростком (Аншютца).

Колбы Клайзена применяют при перегонке в вакууме. Они бывают обычные (рис. 52,*а*) и с дефлегматором (рис. 52,*б*). При перегонке малых количеств жидкости очень удобны грушеобразные колбы Клайзена (рис. 52,*в*) и колбы Фаворского.



а *б* *в*

Рис. 52. Колбы Клайзена:
а—обычная; *б*— с дефлегматором; *в*—грушеобразная.

Холодильники (рис. 53). При перегонке высококипящих жидкостей применяют воздушные холодильники (рис. 53,*а*), для перегонки низкокипящих жидкостей—холодильники Либиха (рис. 53,*б*). При нагревании летучих жидкостей применяют различные типы обратных холодильников.

Для соединения холодильника с приемником применяют так называемые алонжи (рис. 54) с припаянной боковой трубкой или без нее.

Хлоркальциевые трубки. Для предохранения содержимого прибора от доступа влаги применяют трубки, заполненные чаще всего хлористым кальцием (рис. 55) или другим поглощающим водяной пар или углекислый газ веществом.

Капельные и делительные воронки (рис. 56). Для приливания жидкости к реакционной смеси служат капельные воронки—цилиндрические и грушеобразные, обычно небольшого размера, но снабженные длинной

трубкой. Воронки такой же формы, но с более короткой трубкой, изготовленные из толстого стекла, применяют для разделения несмешивающихся жидкостей и для экстракции; они называются делительными воронками. Делительные воронки могут быть самого различного размера.

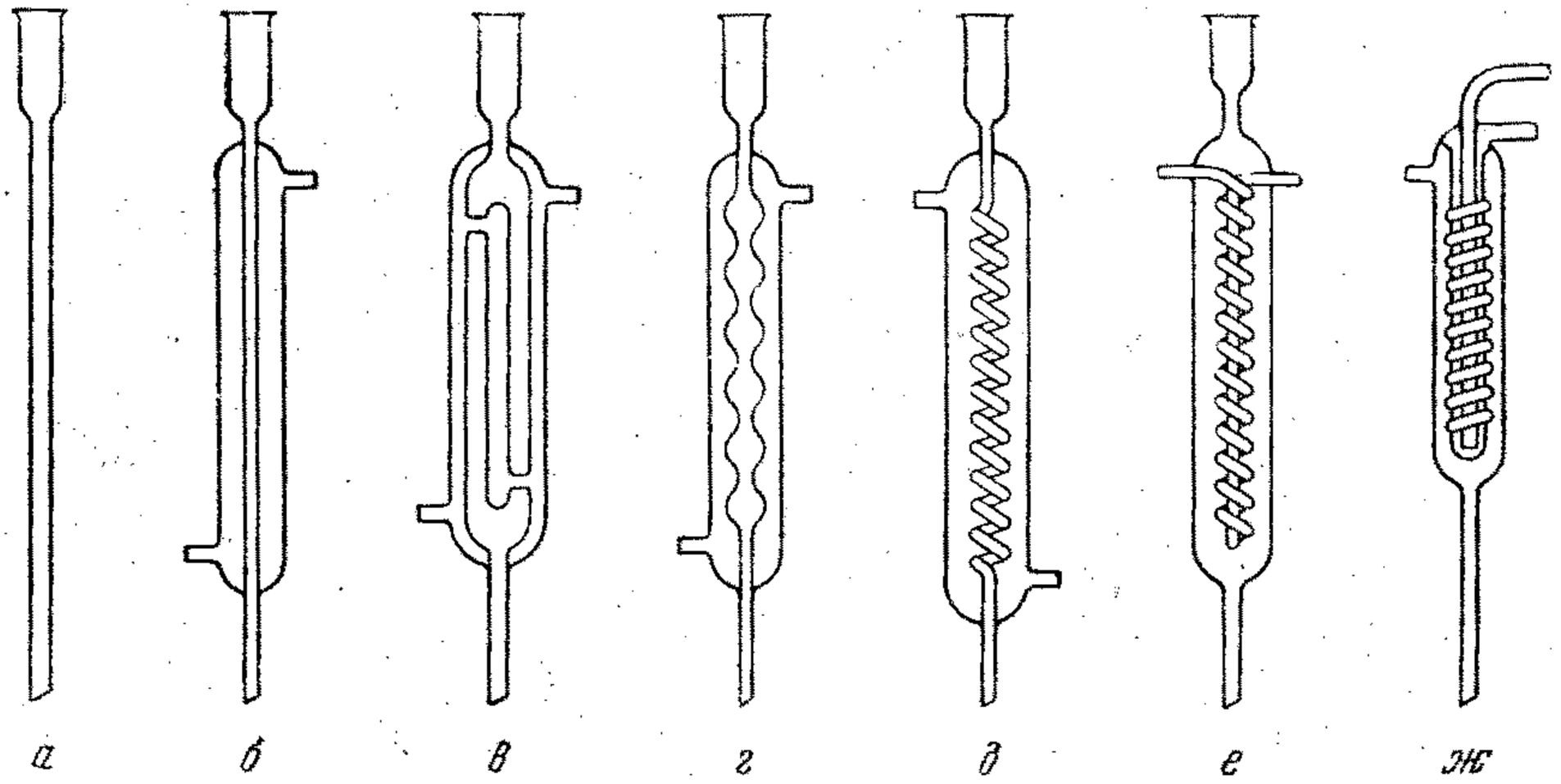


Рис. 53. Холодильники:
а—воздушный; *б*—Либиха; *в*—холодильник с двойным охлаждением *г*, *д*, *е*, *ж*—обратные; *г*—шариковый; *д*—змеевиковый; *е*, *ж*—с внутренним охлаждением.

Воронки. Обычные стеклянные воронки с длинной или короткой трубкой (рис. 57) находят применение для приливания жидкости и фильтрования при обычном давлении. Быстрое удаление жидкости обеспечивают воронки с насечками на внутренней поверхности.

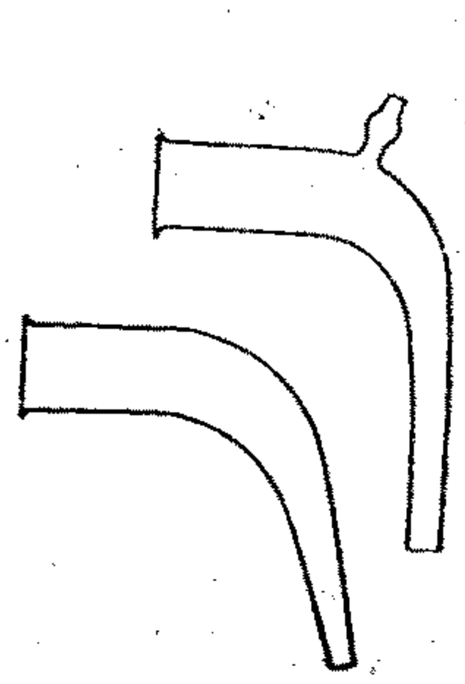


Рис. 54. Алонжи.

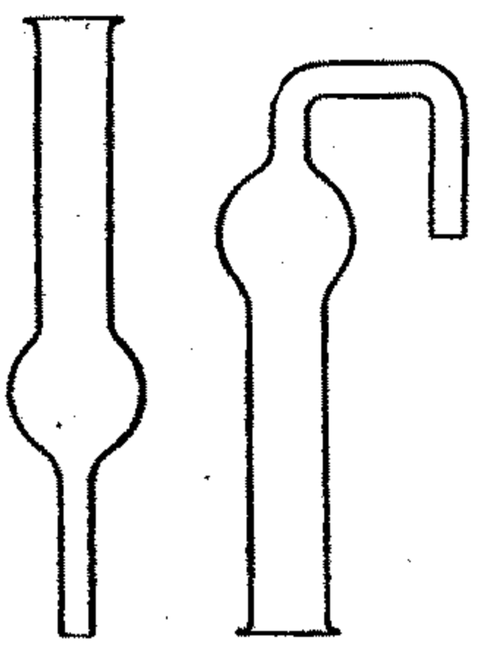


Рис. 55. Хлоркальциевые трубки.

Для фильтрования под уменьшенным давлением применяют сетчатые стеклянные или фарфоровые воронки (рис. 58) (воронки Бюхнера). При отсутствии такой воронки можно приспособить обычную воронку с соответствующей сетчатой пластинкой (так называемой пластинкой Витта). Для отсасывания очень малых количеств вещества применяют обычные воронки со стеклянными вкладышами, выполненными из стеклянной палочки (так называемый «гвоздик») (рис. 59).

Гораздо удобнее в обращении цилиндрические стеклянные воронки Шотта с впаянными стеклянными пористыми пластинками (рис. 60). Толщину пластинок подбирают таким образом, чтобы они выдерживали давление в 2 *ати* и были пригодны для отсасывания в вакууме.

Для быстрого и тщательного отсасывания необходимо иметь набор воронок с пластинками различной пористости.

Стеклянные пористые пластинки обозначаются буквой и двумя цифрами. Первая цифра показывает величину верхнего диаметра воронки. Буква обозначает сорт стекла: G—иена 20; D—дюран; N—нормальное стекло иена 16 III; B—кварц. Вторая цифра указывает на степень пористости пластинки. Дополнительная буква P обозначает, что пластинка пришлифована. В табл. 2 даны величины диаметров пор в пористых пластинках для отсасывания.

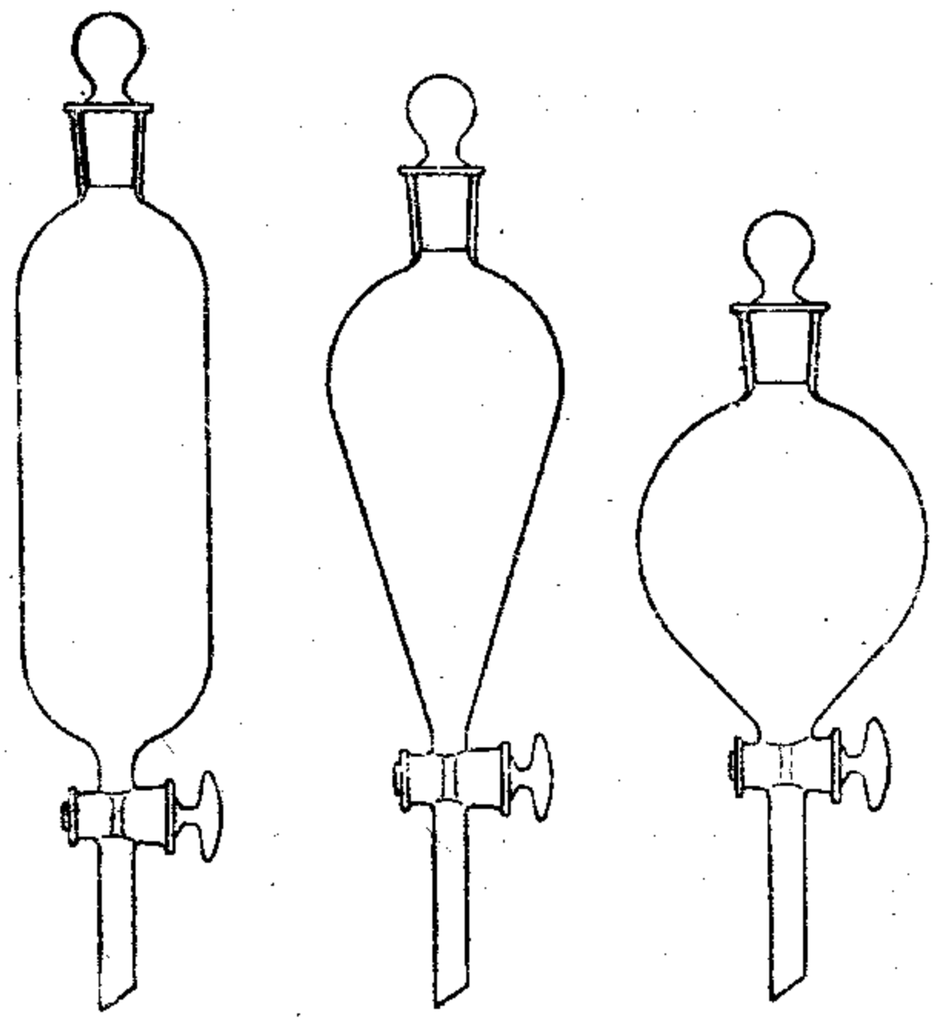


Рис. 56. Делительные воронки.

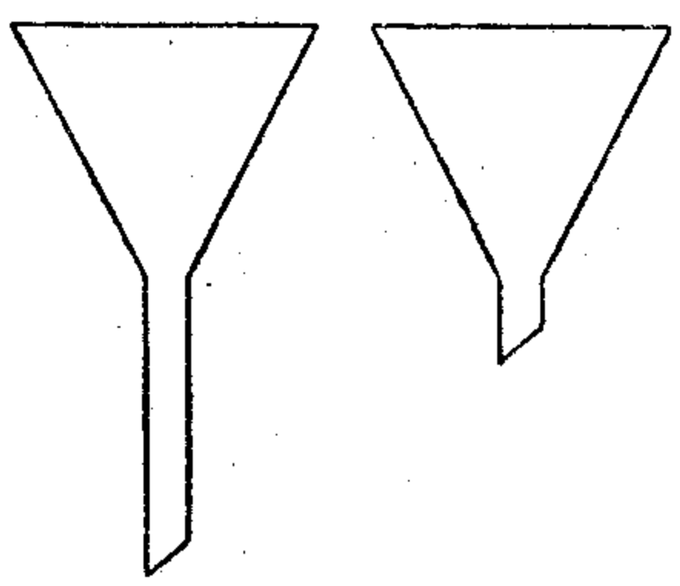


Рис. 57. Воронки химические.

Таблица 2

Диаметр пор в пористых пластинках для отсасывания

Фабричный номер	Средний диаметр пор μ	Применение пластинки
00	200—500	Для распределения газов в жидкости при обычном давлении
0	150—200	
1	90—150	Для подкладывания под асбестовый или бумажный фильтр; для отделения грубокристаллических осадков; для распределения газов в жидкостях под давлением
2	40—90	Для работы с кристаллическими осадками
3	15—40	Для работы с мелкокристаллическими осадками
4	5—15	Для отсасывания очень мелкокристаллических осадков
5	1—1,5	Для отделения микроорганизмов

В СССР применяются четыре группы стеклянных пористых пластинок*, с определенной, характерной для каждой группы, величиной диаметров пор:

Группа	№ 1	100—120 μ
»	№ 2	40—50 μ
»	№ 3	20—25 μ
»	№ 4	до 10 μ

* *Примечание редактора.*

Номера воронок, тиглей и прочих приборов с впаянной пористой пластинкой соответствуют номеру самой стеклянной пластинки.

Приборы на шлифах. Корковые и резиновые пробки, а также резиновые трубки, применяемые для соединения частей приборов, очень мало устойчивы к действию температуры и многих химических реагентов. Так, резиновые пробки и трубки не выдерживают нагревания выше 140°, а под действием ряда растворителей, например бензола, толуола, эфира и ацетона, легко набухают и разрушаются. Реактивы при этом загрязняются,

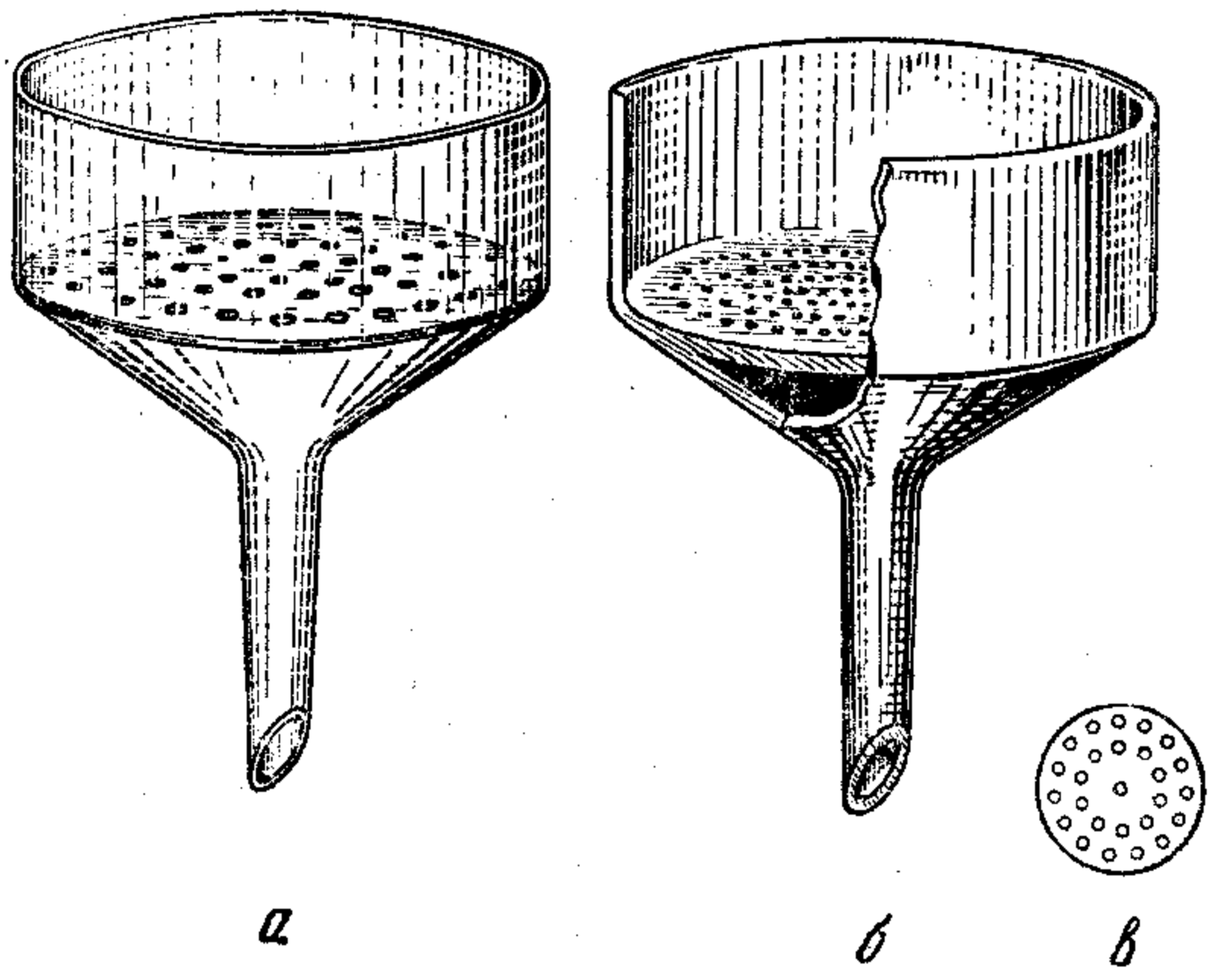


Рис. 58. Воронки для фильтрования под уменьшенным давлением:

а—стеклянная; *б*—фарфоровая (воронка Бюхнера); *в*—сетчатая фарфоровая пластинка.

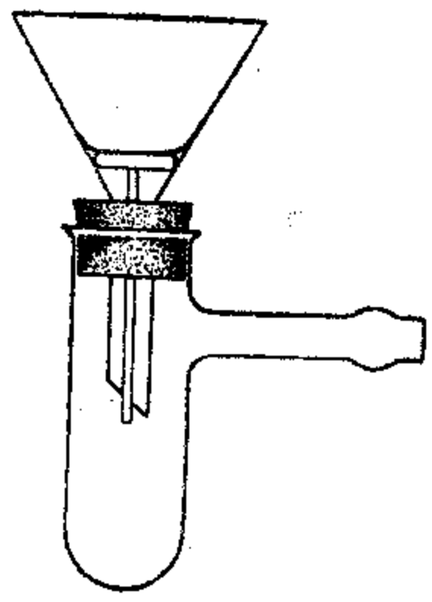


Рис. 59. Прибор для микрофильтрования под уменьшенным давлением.

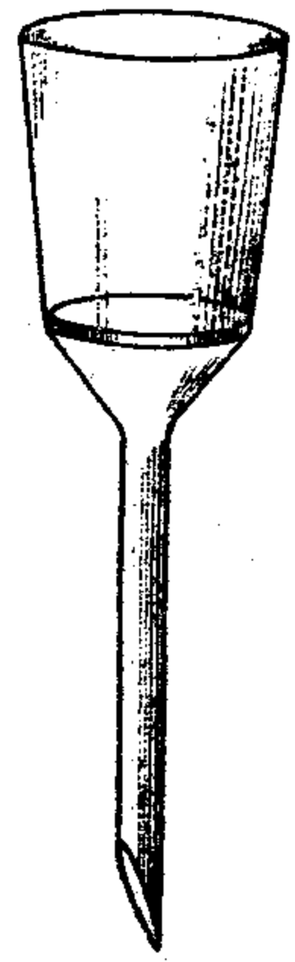


Рис. 60. Воронка с пористой стеклянной пластинкой (воронка Шотта).

продукт реакции также получается грязным. Стекло значительно более устойчиво как к действию температуры, так и к действию различных реактивов (растворителей, водных растворов и др.), поэтому очень удобно соединять отдельные части химических приборов при помощи стеклянных шлифов. Препараты при работе с такими приборами получаются чистыми. Кроме того, значительно сокращается время сборки и разборки аппаратуры.

Шлифы обычно имеют стандартные размеры («нормальные шлифы»): конус 1 : 10, угол наклона (конусность) $2°52' \pm 1'$ (немецкие шлифы) или 2°51′45″ (английские шлифы)*. Для обозначения нормальных шлифов пользуются их верхним диаметром или их общей длиной.

Так как существует разница между обозначениями и нормами для английских, немецких и американских шлифов, в табл. 3 для ориентировки даны размеры нормальных шлифов определенной длины. Те же нормы относятся и к укороченным шлифам: $^3/_4$, $^1/_2$ и $^1/_4$.

Шлифы должны быть выполнены таким образом, чтобы они были плотными и обеспечивали герметичность при работе в вакууме.

Не всегда целесообразно применять аппаратуру на шлифах, выполненных различными заводами, так как возможно различие в сортах стекла и незначительное отклонение в размерах.

---

* В СССР приняты немецкие параметры шлифов. (*Примечание переводчика.*)

Таблица 3

Обозначение и размеры нормальных шлифов

Обозначение шлифов, принятое в настоящее время			Старое обозначение шлифов		Размеры шлифа		
немецкое	английское	американское	индекс шлифа	немецкий стандарт	больший диаметр	меньший диаметр	длина
5/20	A.5	5/20	000	3/10	5	3	20
7,5/25	A.7	7/25	00	5/10	7,5	5	25
10/30	A.10	10/30	0	7/10	10	7	30
		12/30	—	—	12	9	30
12,5/32,5	A.12	—	1/2	—	12,5	9,25	32,5
14,5/35	A.14	14/35	1	11/10	14,5	11	35
	A.16	—	—	—	16	12,5	35
18,8/38	A.19	19/38	2	15/10	18,8	15	38
24/40	A.24	24/40	3	20/10	24	20	40
29,2/42	A.29	29/42	4	25/10	29,2	25	42
34,5/45	A.34	34/45	5	30/10	34,5	30	45
	A.40	40/50	6	—	40	35	50
45/50	A.45	45/50	7	40/10	45	40	50
	A.50	50/50	8	—	50	45	50
55/50	A.55	55/50	9	50/10	55	50	50
	A.60	60/50	10	—	60	55	50
70/60	A.70	71/60	11	—	70	64	60
85/70	A.85	—	12	—	85	78	70
100/80	—	—	—	—	100	92	80

Шпатели. На рис. 61 представлены наиболее часто употребляемые типы шпателей, выполненных из стали, никеля или фарфора. Шпатели служат главным образом для снимания осадков со стенок сосудов или с фильтров и для перенесения осадков на бумагу, а также для взятия реактива из склянки и т. п.

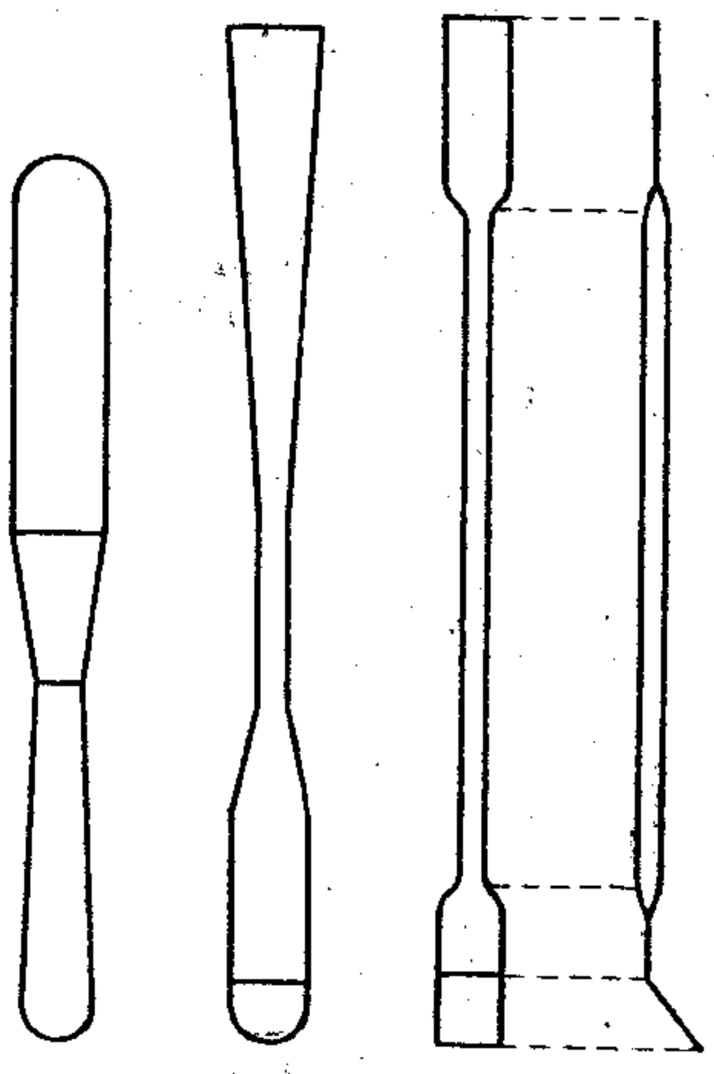


Рис. 61. Шпатели.

Стеклянные трубки. Для соединения отдельных частей приборов очень часто применяют стеклянные трубки разных диаметров и с различной толщиной стенок. В связи с этим каждый химик должен хорошо владеть элементарными приемами резания, сгибания и запаивания стеклянных трубок и палочек[1]. Для того чтобы отрезать стеклянную трубку необходимой длины, делают надрез на поверхности трубки напильником или ножом для резания стекла, а затем ломают трубку, беря ее с двух сторон вблизи надреза и надавливая на края, причем одновременно слегка растягивают трубку. Без предварительного надреза стеклянные трубки и палочки разламывать нельзя. Правильный разрез должен быть перпендикулярным оси трубки. Этим путем можно резать только трубки с малым диаметром (1—20 *мм*). Более широкие трубки обламываются неровно. Для их разрезания делают поперечный надрез ножом на $^1/_3$ окружности трубки и к месту надреза прикладывают нагретую докрасна стеклянную палочку или проволоку; трубка лопается вдоль надреза, образуя сечение с ровной поверхностью. Обрезанные острые концы трубок или палочек всегда следует оплавлять; этим устраняется возмож-

ность повреждения внутренней поверхности пробки и возможность ранения рук. Конец трубки или палочки оплавляют сначала в слабом, а затем в сильном пламени горелки. Во время нагревания следует вращать трубку. Раскаленную трубку немного охлаждают в коптящем пламени горелки и дают полностью остыть, положив ее на асбест.

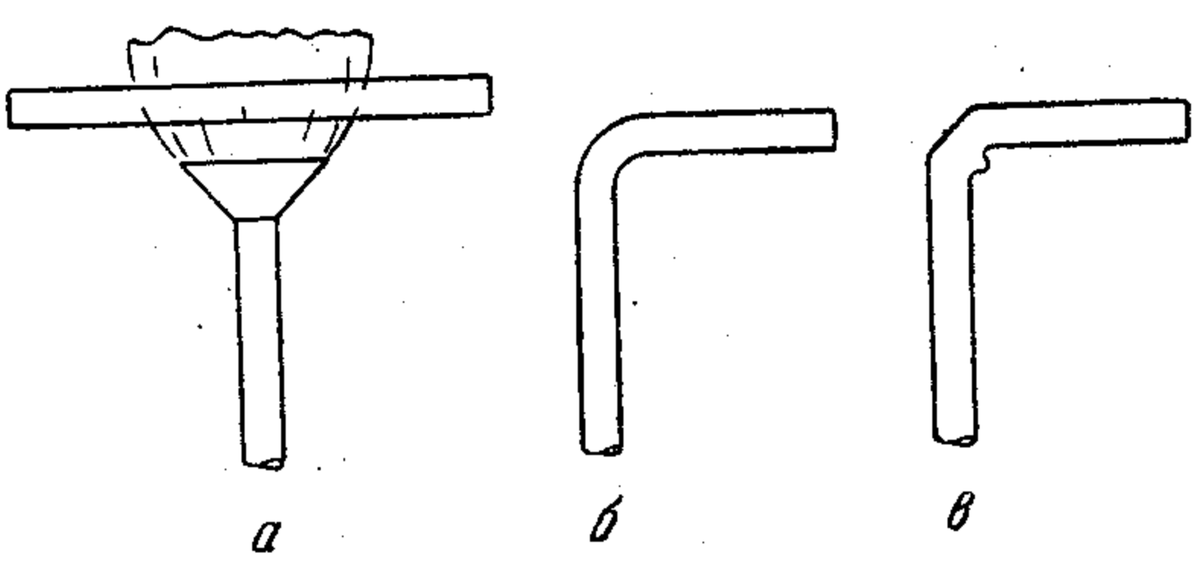


Рис. 62. Сгибание стеклянной трубки:

а—нагревание на горелке с насадкой; *б*—правильно согнутая трубка; *в*—неправильно согнутая трубка.

Для сгибания стеклянных трубок и палочек применяют горелки со специальной насадкой—«ласточкиным хвостом» (рис. 62,*а*). Трубку нагревают на участке длиной 5—8 *см*, вращая ее в пламени горелки. Когда стекло станет пластичным, трубку вынимают из пламени и очень плавно сгибают под соответствующим углом, а затем постепенно охлаждают. На рис. 62,*б* изображена правильно согнутая трубка, а на рис. 62, *в*—согнутая плохо.

Для быстрой лабораторной обработки пригодны только толстостенные трубки из мягкого стекла. Твердое стекло—иенское или пирекс—размягчается при значительно более высокой температуре, и для его обработки необходима паяльная горелка с подводкой сжатого воздуха или кислорода.

Пробки корковые и резиновые

Для соединения частей стеклянных приборов и для плотного закупоривания сосудов применяют корковые и резиновые пробки. Обычно корковые пробки хорошего качества обеспечивают достаточную герметичность сосуда или прибора. В тех случаях, когда необходима более совершенная герметичность, применяют резиновые пробки. Их достоинство заключается еще и в том, что они легко обрабатываются. Недостатком резиновых пробок является их свойство разрушаться под действием температуры и химических реагентов.

Следует помнить о том, что пробки, бывшие один раз в употреблении, уже загрязнены. По мере возможности всегда следует употреблять новые пробки. Только при серийной работе с одними и теми же веществами можно употреблять пробки многократно.

Обычные пробки никогда не удается хорошо отмыть из-за их пористости. Резиновые пробки очищаются легче, и поэтому они более экономичны.

Корковые пробки подбирают таким образом, чтобы их диаметр был немножко больше диаметра закрываемого отверстия. Для того чтобы сделать пробки более эластичными, их следует обмять специальной пробкомялкой. Приготовленную таким образом пробку вращательным движением вставляют в отверстие прибора. На рис. 63 представлена правильно (*а*) и неправильно (*б*) вставленная пробка.

Отверстия в пробках просверливают при помощи металлических сверл (латунных или железных). Выбранное сверло должно иметь диаметр немного меньше диаметра заданного отверстия. Перед сверлением резиновой пробки сверло следует смочить глицерином (или водой), для того чтобы уменьшить трение. Сверла затачивают при помощи специального

ножа (рис. 64). В процессе сверления сверло следует вращать; это облегчает его вдавливание в пробку. Однако сильно надавливать на сверло не нужно, так как при этом у корковых пробок всегда получаются неровные отверстия с рваными краями, а у резиновых — сильно уменьшенные в диаметре отверстия. Также не рекомендуется упирать пробку в лабораторный стол, так как при этом невольно увеличивается давление на пробку; кроме того, при этом можно испортить стол и затупить сверло.

Отверстие в пробке должно быть параллельно стенкам горла сосуда, что значительно облегчает правильную сборку прибора. Слишком узкое отверстие в корковой пробке можно расширить при помощи круглого напильника.

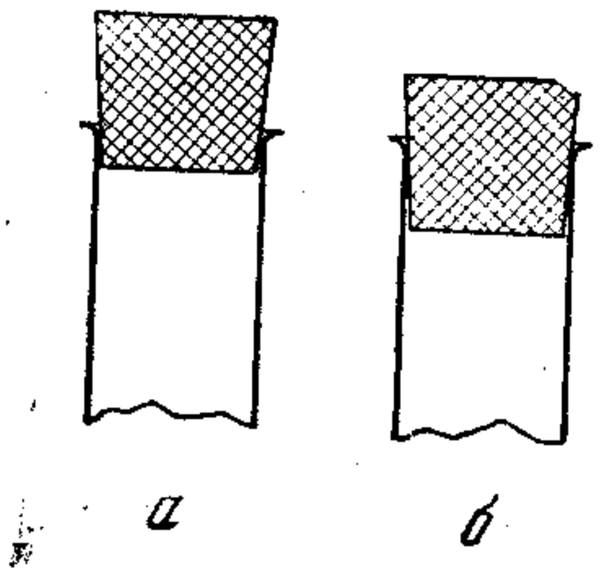


Рис. 63. Правильно (*а*) и неправильно (*б*) вставленная пробка.

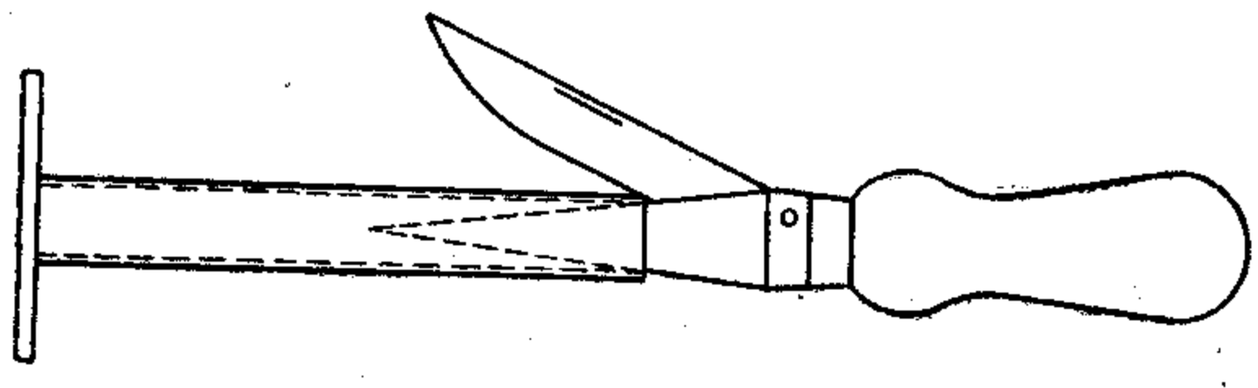


Рис. 64. Нож для точки сверл.

При сборке прибора прежде всего нужно укрепить в отверстиях пробки соответствующие части прибора, например трубку холодильника, трубку перегонной колбы, термометр, дефлегматор и т. д., а затем вставить пробку в соответствующее отверстие прибора. Перед тем как вставить трубку в отверстие резиновой пробки, это отверстие и край трубки смачивают глицерином (или водой).

Надевать и снимать пробки следует очень осторожно (не слишком энергично), так как именно при этом у неопытных работников чаще всего ломаются тонкие детали стеклянных приборов, что часто ведет к порезам рук. Приставшую к стеклу резиновую пробку можно снять при помощи смоченного глицерином сверла (диаметром немного бо́льшим, чем диаметр трубки), которое вводят между стеклянной трубкой и поверхностью резины, не увеличивая первоначального отверстия.

Вакуум-насосы

Каждый вакуум-насос характеризуется следующими параметрами:

1. Начальное разрежение, необходимое для обеспечения собственной работы насоса.
2. Максимальное разрежение, которое можно получить при помощи насоса в замкнутом пространстве.
3. Скорость отсасывания.

Применяемые в лабораторной практике типы насосов можно разделить на следующие группы по принципу их работы:

а) расширение объема газа;

б) увлечение частиц газа движущейся поверхностью (молекулярные насосы);

в) увлечение частиц газа током жидкости (водоструйные насосы);

г) увлечение частиц газа струей пара (диффузионные насосы).

К группе *а* относятся поршневые, ртутные и ротационные насосы.

Ртутные и поршневые насосы постепенно выходят из употребления. Действие поршневых насосов основано на том, что движущийся поршень отсасывает газ из эвакуируемого пространства и выбрасывает его в атмосферу. Начальное давление равно атмосферному, а конечное—для некоторых типов насосов может достигать 0,01 *мм* рт. ст (1 *атм*=760 *мм* рт. ст.). Скорость отсасывания зависит от скорости движения поршня. В ртутных насосах роль поршня выполняет столб ртути высотой большей, чем высота барометрического столба. Бескрановый ртутный насос системы Гейслера—Теплера показан на рис. 65. Работает он очень медленно и обладает малой производительностью. Конечное давление при эвакуировании малых объемов составляет 10^{-5} *мм* рт. ст.

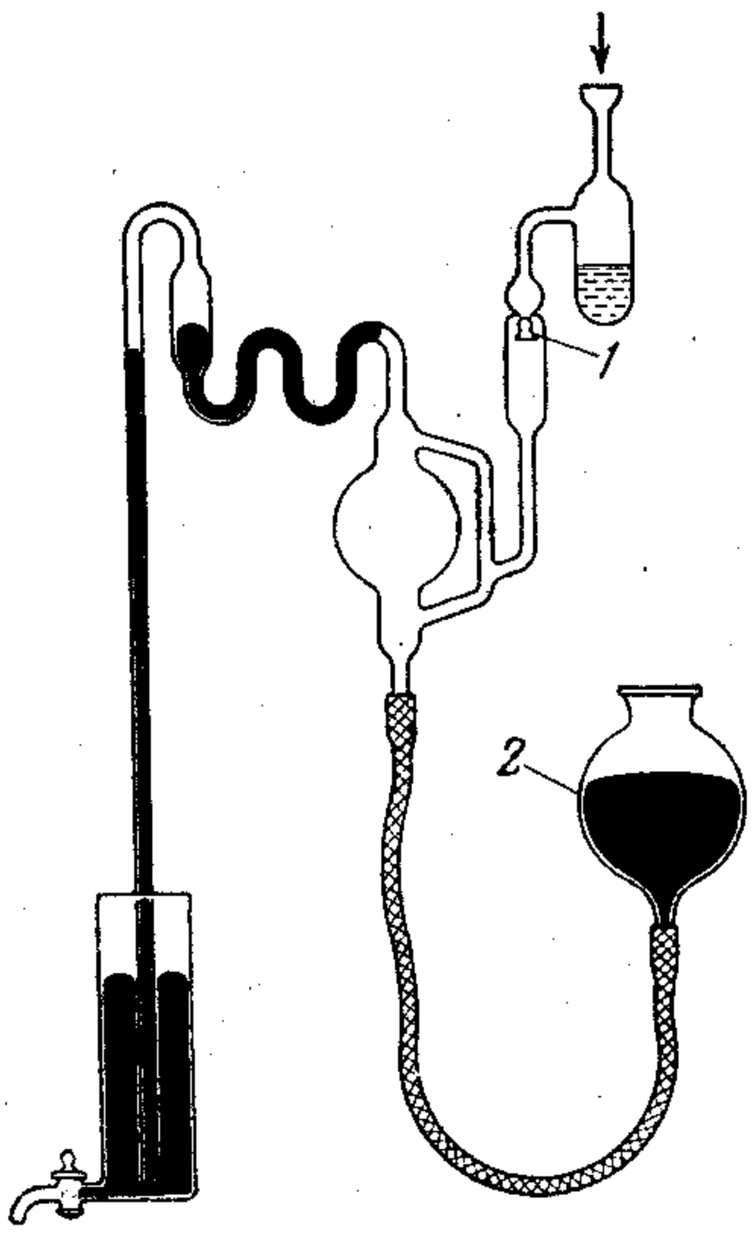


Рис. 65. Бескрановый ртутный насос системы Гейслера—Теплера:
1—вентиль; *2*—сборник ртути.

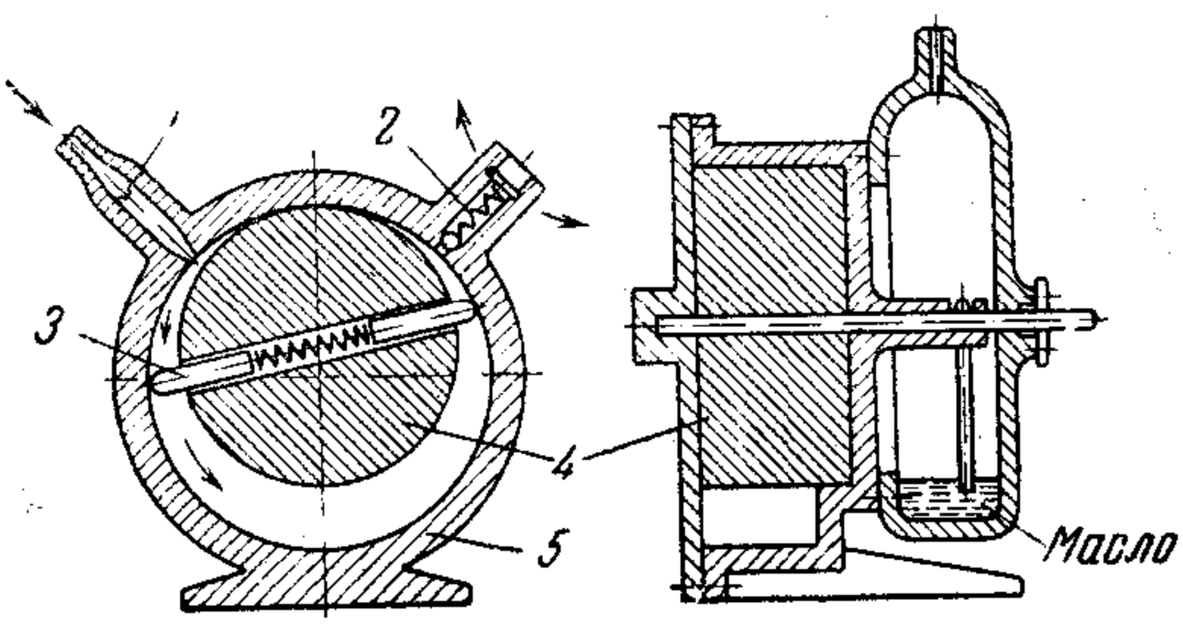


Рис. 66. Ротационный насос:
1—всасывающий клапан; *2*—нагнетательный клапан; *3*—лопатки с пружиной; *4*—ротор; *5*—статор.

В лабораторной практике чаще всего применяют ротационные насосы (рис. 66).

К преимуществам ротационных масляных насосов относятся легкость обслуживания, быстрота включения и относительно большая скорость отсасывания. Недостаток таких насосов заключается в том, что масло легко загрязняется, вследствие чего уменьшается достижимый вакуум. Для того чтобы избежать этого, между насосом и откачиваемым аппаратом ставят соответственно наполненные поглотительные колонки. Чаще всего для этой цели применяют колонки, наполненные силикагелем, твердым едким натром или едким кали, натронной известью и безводным хлористым кальцием. Типовая установка изображена на рис. 67. При очень длительной работе масляный насос может сильно разогреться, что также может быть причиной уменьшения вакуума.

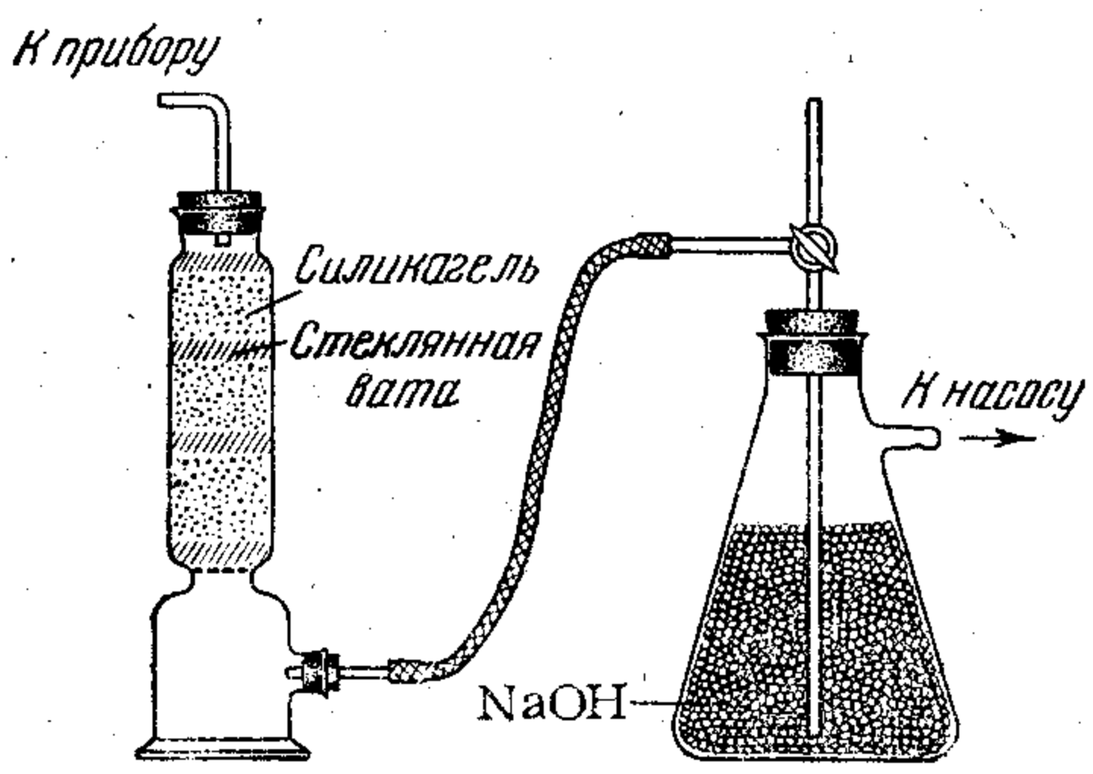


Рис. 67. Типовая установка для очистки газа.

В зависимости от типа насоса и рода масла остаточное разрежение, достигаемое ротационными насосами, колеблется от $2 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ *мм* рт. ст.

Действие насосов, работающих по принципу увлечения газа движущейся поверхностью (м о л е к у л я р н ы е н а с о с ы), основано на том, что в разреженном газе беспорядочно двигающиеся молекулы, ударяясь о движущуюся поверхность, приобретают скорость в направлении движения этой поверхности, в результате чего создается разность давлений[2].

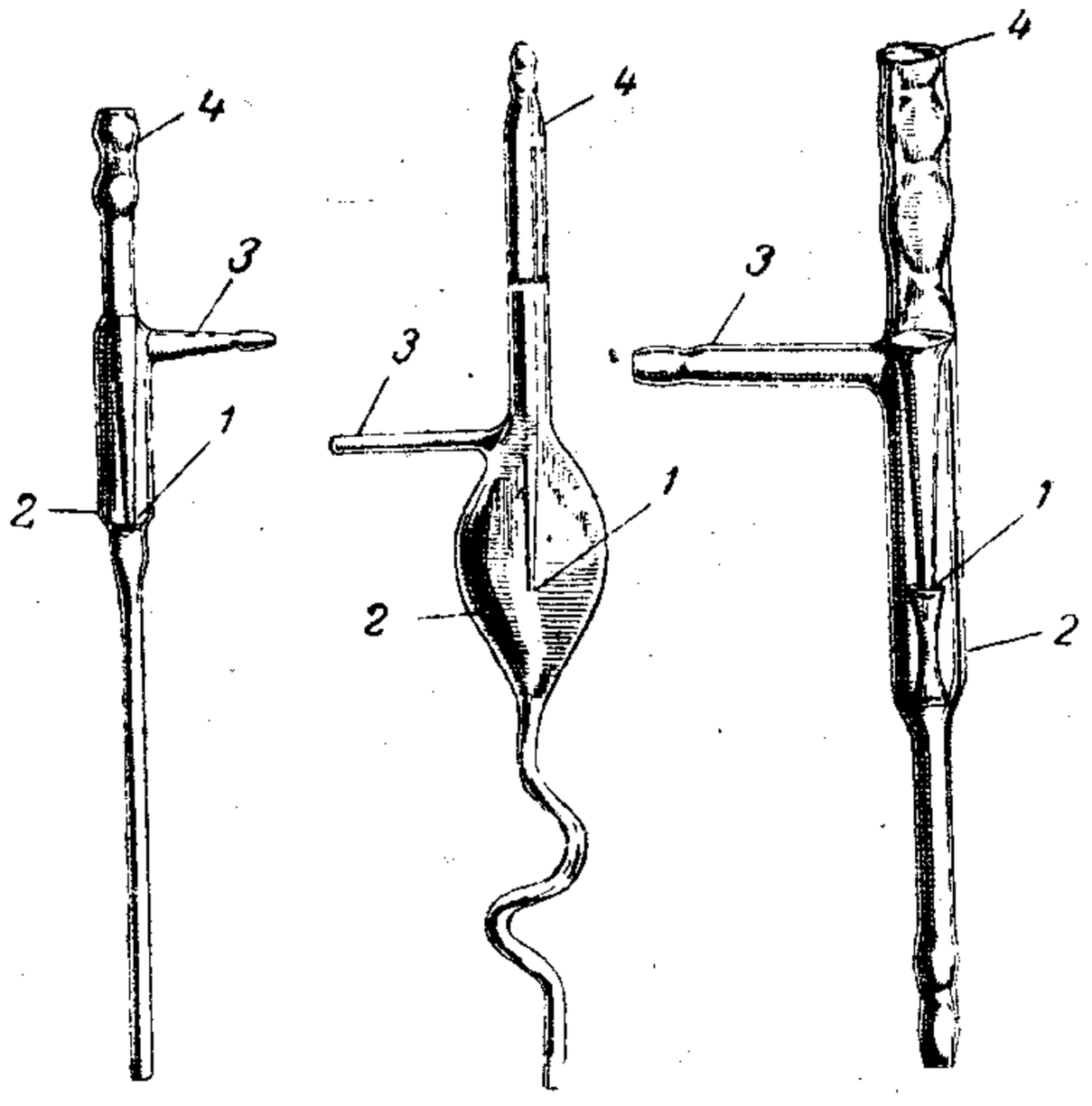


Рис. 68. Различные виды стеклянных водоструйных насосов:

1—сопло; *2*—баллон; *3*—газопроводящая трубка; *4*—подводящая воду трубка.

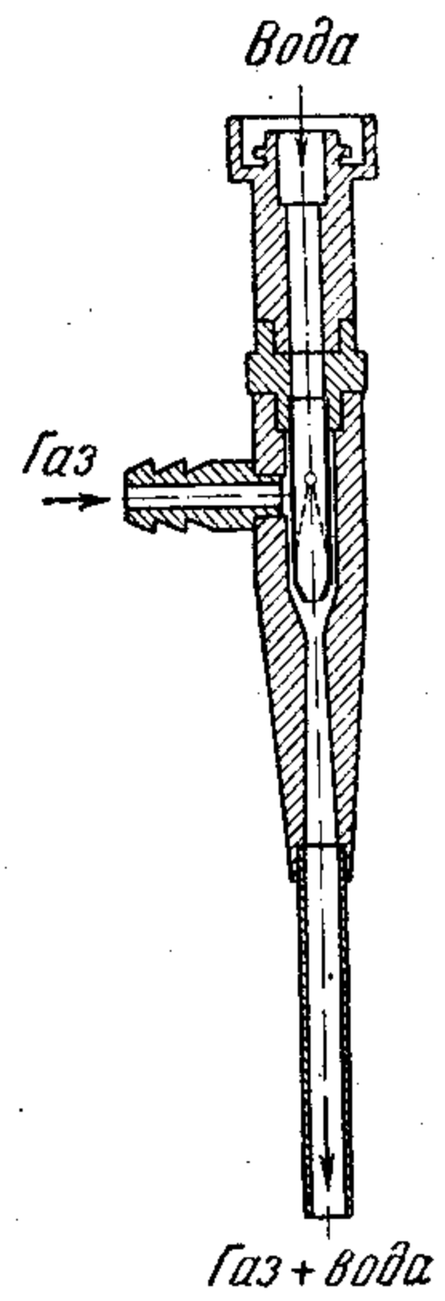


Рис. 69. Металлический водоструйный насос.

Для начала работы этих насосов требуется предварительное остаточное давление 0,01 *мм* рт. ст.; при этом с помощью молекулярного насоса можно достигнуть остаточного давления $1 \cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст. Насосы этого типа редко применяются в лабораторных условиях.

В органических лабораториях очень часто применяют насосы, работа которых основана на принципе увлечения частиц газа струей жидкости. Простейшие насосы этого типа—водоструйные. Они бывают стеклянные (рис. 68) и металлические (рис. 69). Конечное давление, которое обеспечивается водяным насосом данной конструкции, соответствует давлению водяного пара при температуре окружающей среды (в среднем около 10 *мм* рт. ст.); скорость отсасывания составляет от 100 до 500 *мл/сек*. Эти насосы применяют для фильтрования и перегонки под уменьшенным давлением.

Насосы, действие которых основано на увлечении частичек газа струей пара, так называемые диффузионные насосы, применяют в современной технике высокого вакуума. Они требуют предварительного разрежения до давления порядка 10^{-1}—10^{-2} *мм* рт. ст. (некоторые типы диффузионных насосов могут работать при предварительном разрежении до 10—30 *мм* рт. ст.). Из насосов этого типа в лабораториях применяют одноступенчатые или многоступенчатые ртутные или масляные насосы. На рис. 70,*а* изображен часто применяемый диффузионный одно-

ступенчатый ртутный насос Фольмера, а на рис. 70,*б*—трехступенчатый ртутный диффузионный насос Геде. В зависимости от типа диффузионного ртутного насоса с его помощью можно достигнуть конечного давления от 10^{-5} до 10^{-6} *мм* рт. ст. при скорости отсасывания от 2,5 до 200 *л/сек*.

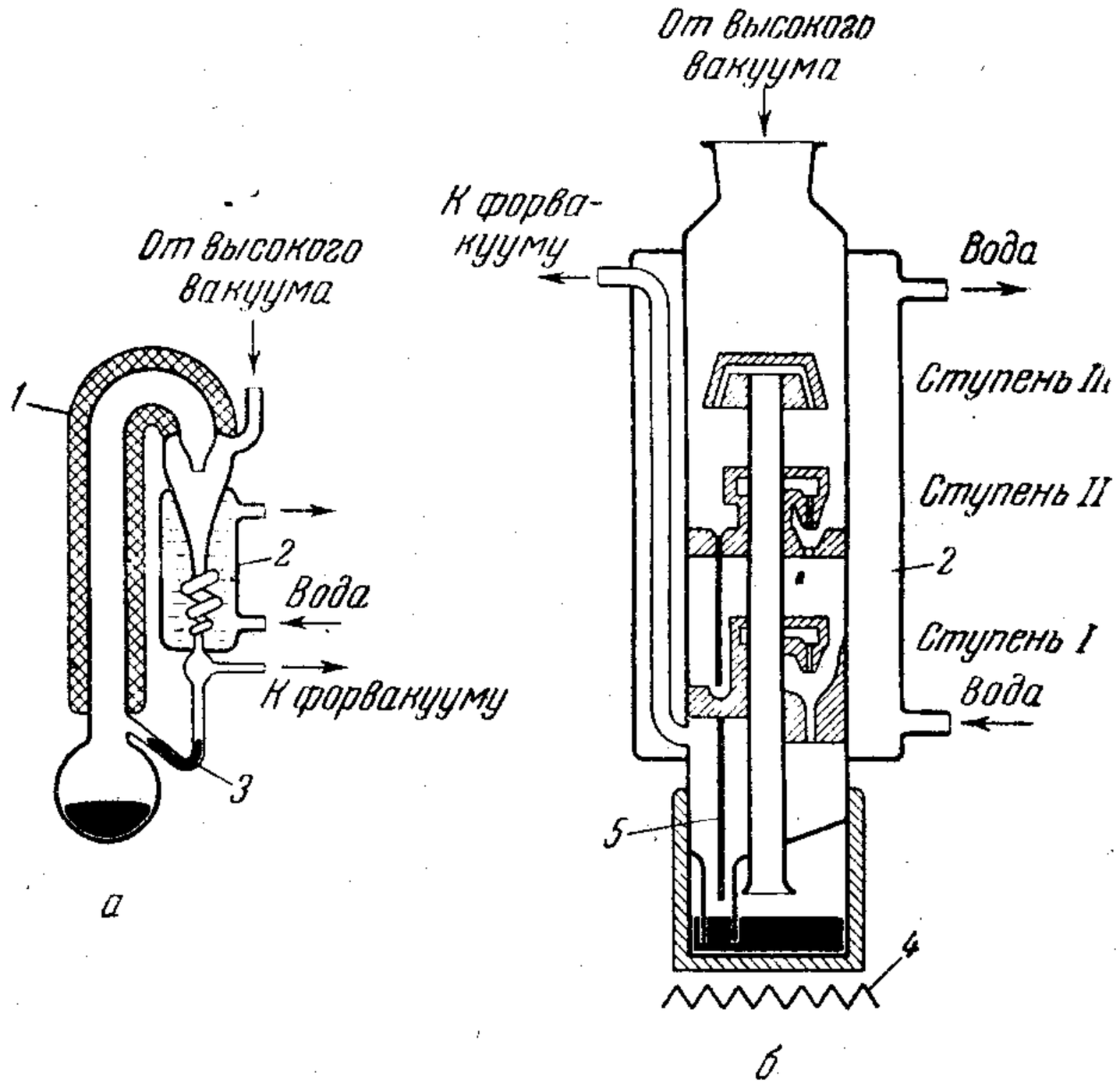


Рис. 70. Диффузионные ртутные насосы:
а—одноступенчатый; *б*—трехступенчатый:
1—изоляция; *2*—холодильник; *3*—сифон;
4—нагреватель; *5*—охлаждающий стержень.

Действие масляных диффузионных насосов аналогично действию ртутных, однако свойства употребляемых масел отличаются от свойств ртути, и поэтому требуется несколько иная конструкция насосов и другие размеры сопел. С помощью диффузионных масляных насосов (в зависимости от качества масла и типа насоса) можно достигнуть конечного давления от 10^{-5} до 10^{-8} *мм* рт. ст. при значительно большей скорости отсасывания (от 4 до 275 *л/сек*—в среднем около 100 *л/сек*). Предварительное разрежение, необходимое для начала работы масляных диффузионных насосов, должно быть от 4 до 10^{-3} *мм* рт. ст.

Вакуумметры

Вакуумметрами называются приборы для измерения давления ниже атмосферного. Насколько измерение давлений, близких к атмосферному, не представляет трудности, настолько измерение очень низких давлений является делом сложным, причем по мере приближения к разрежениям порядка $1 \cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст. эта сложность возрастает.

Удобным вакуумметром, часто применяемым в органических лабораториях, является так называемый укороченный ртутный манометр (рис. 71). В U-образной трубке находится ртуть, полностью заполняющая левое колено трубки. Когда манометр будет присоединен к эвакуированному прибору, уровень ртути в этом колене начнет понижаться и остановится на такой высоте, при которой разность уровней ртути в обоих коленах соответствует давлению (в *мм* рт. ст.) в эвакуированной

системе. Этот манометр измеряет общее давление и, следовательно, давление всех газов и паров, находящихся в данной системе, в том числе давление паров ртути, которым можно пренебречь.

В химических лабораториях часто применяют вакуумметры, действующие на основании изменения объема газа, так называемые компенсирующие манометры. Для того чтобы увеличить измеряемое давление газа p до такой степени, чтобы его можно было измерить при

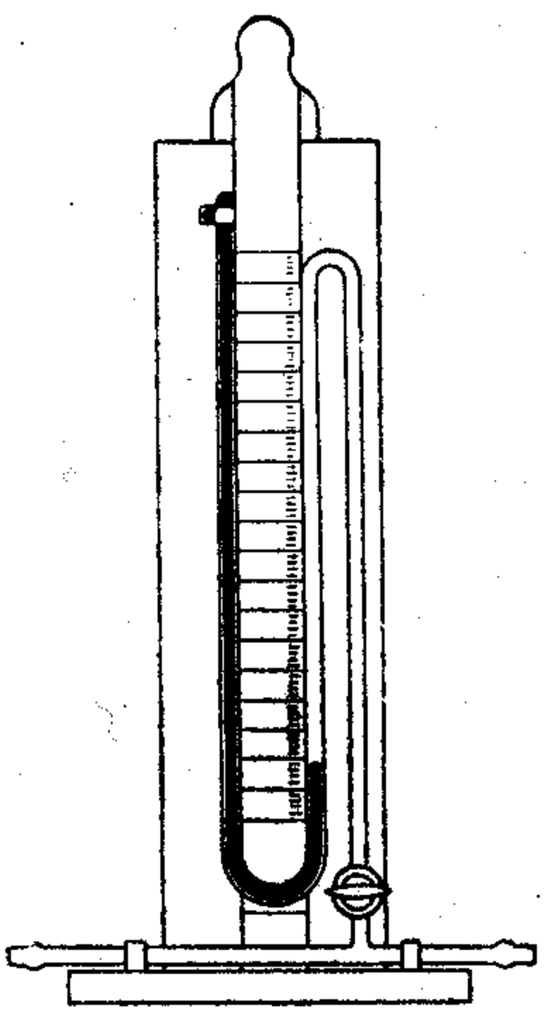


Рис. 71. Укороченный ртутный манометр.

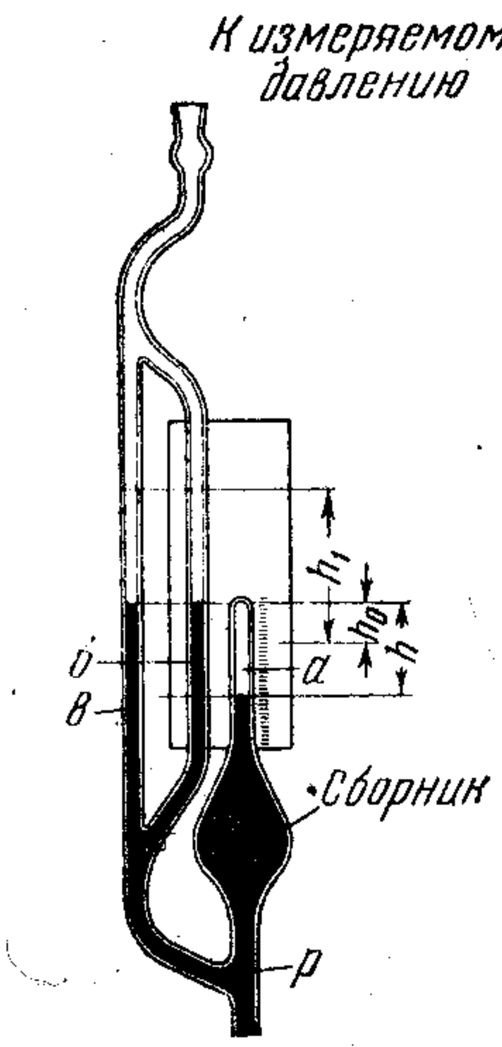


Рис. 72. Манометр Мак-Леода:

а, б, в—капиллярные трубки.

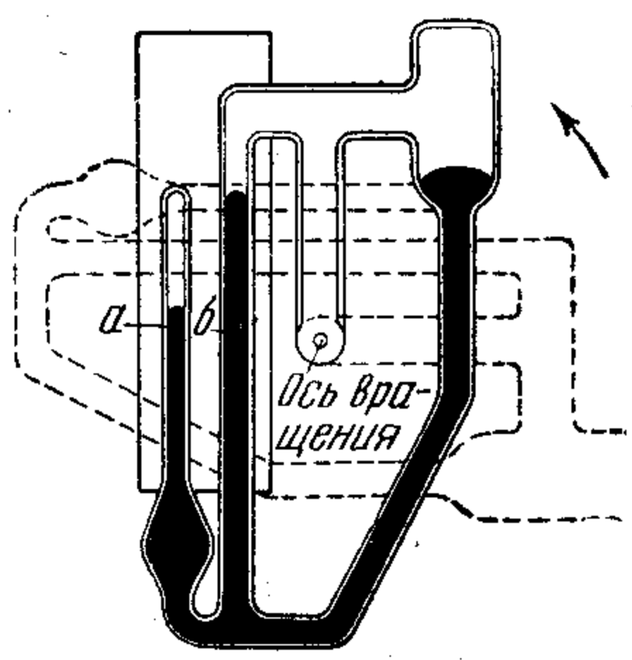


Рис. 73. Вакуумметр Эдвардса:

а, б—капиллярные трубки.

помощи ртутного манометра, газ объема V_1, находящийся при измеряемом давлении, сжимают до малого объема V_2 и измеряют соответствующее изменение давления. Если это давление равно p_2, то искомое давление p_1 перед сжатием в соответствии с законом Бойля—Мариотта будет равно:

$$p_1 = \frac{V_2}{V_1} \cdot p_2$$

Из манометров этого типа чаще всего применяют манометр Мак-Леода (рис. 72). Более простыми и более удобными, но менее точными являются вакуумметр Эдвардса (рис. 73) и вакуумметр Мееренa (рис. 74).

Принцип действия манометра Мак-Леода заключается в следующем: при опускании столбика ртути из трубки и сборника ниже уровня p давление в сборнике становится равным измеряемому давлению p_1. Если теперь поднять уровень ртути, то по достижении уровня p сборник вместе с капиллярной трубкой a будет отключен от остальной части прибора. Дальнейшее повышение уровня ртути будет вызывать сжатие газа в сборнике и капилляре a до тех пор, пока весь газ не соберется в капилляре a. Если подъем уровня ртути прервать в тот момент, когда в трубках $б$ и $в$ она достигнет верхушки капилляра a, то высота уровня h будет мерой

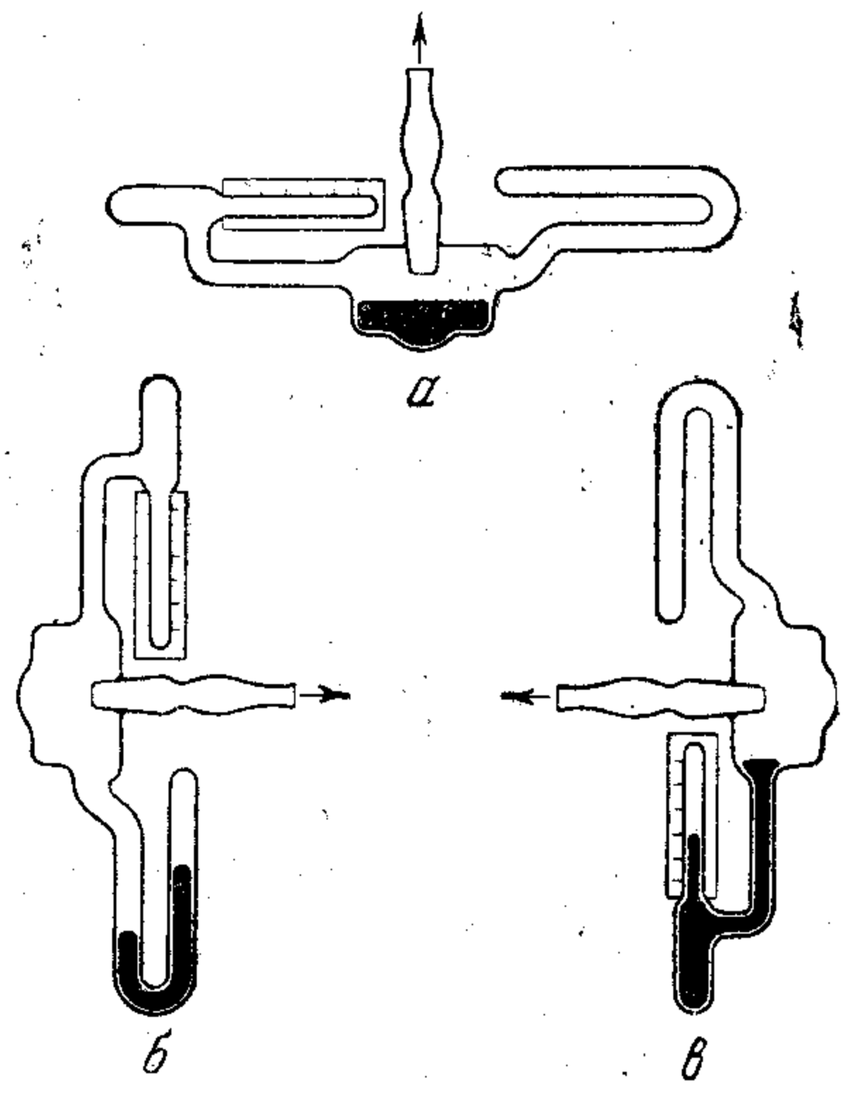


Рис. 74. Вакуумметр Мееренa:

а, б, в—положение манометра при его работе (перемещение ртути).

давления сжатого газа в капилляре a. В этом случае измеряемое давление p_1 рассчитывается по уравнению:

$$p_1 = kh^2$$

где k—определенная постоянная величина, равная $\frac{d^2}{4V_1}$;

d—диаметр капилляра a;

v_1—объем сборника.

Другой способ измерения давления при помощи манометра Мак-Леода заключается в доведении столбика ртути в капилляре a до определенного, всегда одинакового уровня, например h_0 (отсчитываемого от вершины капилляра), и отсчете уровня h_1, который в это время будет ниже столбика ртути в трубке $в$. Давление p_1 в этом случае рассчитывается по формуле:

$$p_1 = k'h'$$

где

$$k' = \frac{d^2}{4V_1} \cdot h_o$$

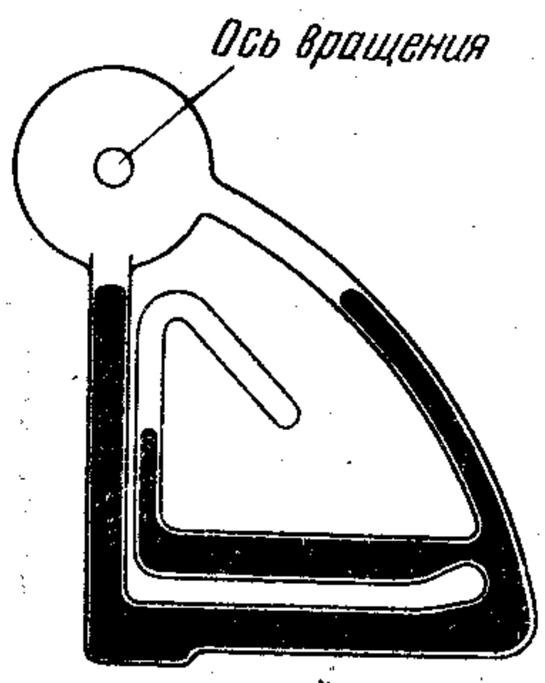


Рис. 75. Манометр Мозера.

Нижний предел измерения давлений при помощи манометра Мак-Леода порядка 10^{-5}, верхний—около 10^{-1} *мм* рт. ст. Манометр Мак-Леода позволяет производить абсолютные измерения независимо от внешнего давления. Его недостатком являются ошибки в показаниях в случаях, когда исследуемая среда содержит водяные пары, аммиак, двуокись углерода или пары масел. При более точных измерениях необходимо предварительно хорошо прогревать сборник, каналы и капилляры манометра с целью удаления следов влаги и адсорбированных газов. Кроме того, в связи с электризацией стенок капилляра, вызывающей прилипание ртути, необходимо удалять электрические заряды с поверхности трубок.

Вакуумметр Эдвардса работает по тому же принципу, что и манометр Мак-Леода: давление измеряется непосредственно. Поворотом манометра до положения, обозначенного на рис. 73 пунктирными линиями, достигается выравнивание давлений в манометре и эвакуированном объеме. Затем, при повороте прибора в направлении, указанном стрелкой (в положение, обозначенное на рисунке сплошными линиями), и после доведения столбика ртути в капилляре $б$ до высоты капилляра a давление отсчитывается непосредственно по шкале. При помощи этого прибора можно точно измерить давление в пределах 10—0,01 *мм* рт. ст.

Вакуумметр Меерена действует по тому же принципу, что и вакуумметр Эдвардса. Область измерений давлений 80—0,01 *мм* рт. ст.

Из компенсационных вращающихся манометров наибольший диапазон измеряемых давлений (от 700 до 10^{-4} *мм* рт. ст.) имеет манометр Мозера (рис. 75).

Б. ВЫПОЛНЕНИЕ ОСНОВНЫХ ОПЕРАЦИЙ В ЛАБОРАТОРИИ

МЫТЬЕ, ЧИСТКА И СУШКА СТЕКЛЯННЫХ ПРИБОРОВ

Необходимо химическую посуду и приборы мыть непосредственно после их употребления, так как спустя длительное время отмыть ее от различных осадков и оставшейся в приборе реакционной массы, претерпевающих химические и физические изменения, значительно труднее. Щелочные осадки и растворы, кроме того, разъедают и растворяют стекло.

Для мытья посуды употребляют различные растворители, подбирая их в соответствии с видом загрязнений. Вещества основного характера отмывают разбавленными или концентрированными минеральными кислотами, вещества кислотного характера—растворами соды или щелочи. Для растворения органических веществ применяют спирты, ацетон, бензол, бензин, эфиры и т. д. Остатки после перегонки лучше всего растворять в предгонах. Осмоленные остатки после реакции отмывают нагреванием с хромовой смесью, причем сосуд сначала ополаскивают водой, затем оставляют на некоторое время с хромовой смесью и, наконец, нагревают. Хромовую смесь готовят, растворяя 5 *г* бихромата натрия или калия в 5 *мл* воды и постепенно прибавляя к этому раствору 100 *мл* концентрированной серной кислоты или растворяя 5 *г* бихромата натрия в 100 *мл* концентрированной серной кислоты, нагретой до 100°. Подобными же сильно окисляющими свойствами обладает смесь нитрата натрия и концентрированной серной кислоты. После мытья хромовой смесью посуду ополаскивают водопроводной, а затем дистиллированной водой и сушат.

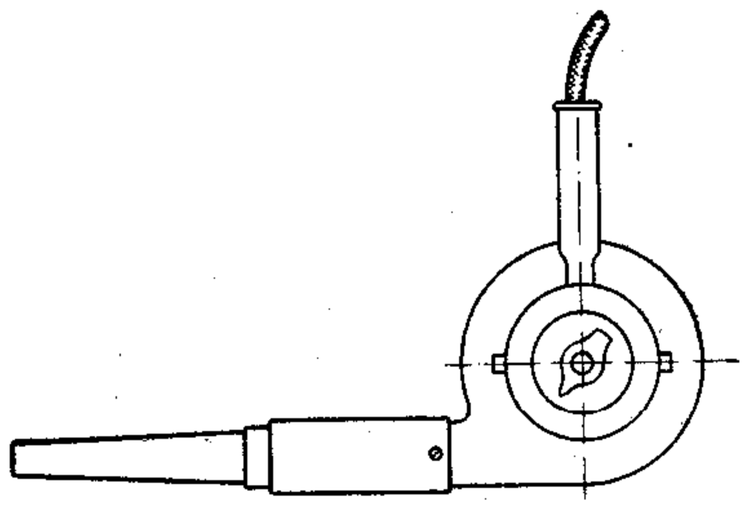


Рис. 76. Ручной прибор для получения струи горячего воздуха.

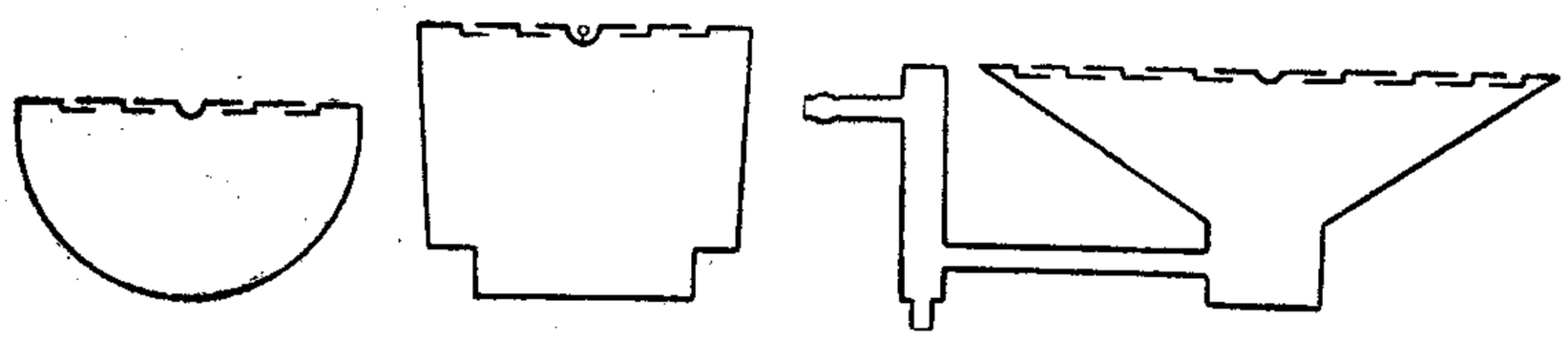
Остатки осадков, прилипшие к стенкам сосудов, удаляют с помощью специальных щеток для мытья стекла («ершей»). Щетки никогда нельзя применять при мытье посуды едкими веществами — концентрированными кислотами, щелочами, хромовой смесью и т. д. Для мытья стеклянной посуды не следует применять песок, который царапает стекло, в результате чего оно быстро растрескивается (особенно при нагревании). По той же причине не всегда можно применять и моющие порошки, которые часто содержат песок или другие твердые частички. Вместо порошков лучше всего применять безводную соду.

Воронки со стеклянными пористыми пластинками тотчас же после употребления ополаскивают водой. Воронки с менее плотными фильтрами отмывают, пропуская через них сильную струю воды; для чего отводную трубку воронки соединяют с водопроводным краном резиновым шлангом и пускают воду. Воронки с более плотными фильтрами промывают, просасывая через них воду с помощью колб для фильтрования под уменьшенным давлением. Затем пластинки отмывают от оставшихся в их порах осадков соответствующими растворителями.

Посуду и части приборов после тщательного мытья ополаскивают дистиллированной водой и сушат. Посуду можно сушить непосредственно на воздухе, надевая ее на косые колышки, прибитые к доске, или просто оставляя посуду на несколько часов опрокинутой вверх дном на кусках фильтровальной бумаги или специальных столах со стоками для воды. Мелкие части стеклянных приборов можно сушить в электрическом или газовом сушильных шкафах при температуре 100—120°. При вынимании из шкафа посуду следует продуть струей сухого воздуха для удаления водяных паров, которые после охлаждения могут конденсироваться на стенках приборов. Очень быстро можно высушить посуду и приборы, продувая через них холодный или, лучше, горячий воздух (рис. 76). Для ускорения сушки можно после ополаскивания прибора или его частей дистиллированной водой ополоснуть спиртом, эфиром или ацетоном; продувать такую посуду следует вдали от огня.

НАГРЕВАНИЕ

В химической лаборатории применяются различные способы нагревания. Непосредственное нагревание стеклянных сосудов пламенем горелки применяется редко ввиду малой устойчивости стекла к резким изменениям температуры и неравномерности такого нагревания. Из-за местных перегревов возможно частичное разложение органических соединений. Кроме того, непосредственного соприкосновения нагреваемого вещества с пламенем горелки следует избегать и из соображений безопасности, так как многие органические соединения способны воспламеняться и даже взрываться. Все эти осложнения устраняются, если применять нагревательные бани.



а *б*

Рис. 77. Водяные бани:
а—обычные; *б*—с переливом.

Для нагревания до температуры, не превышающей 100°, применяют водяные бани (рис. 77). Наиболее удобны медные или латунные бани, покрытые сверху кружками-конфорками (кольцами). Это дает возможность подбирать диаметр отверстия бани соответственно размерам нагреваемого сосуда.

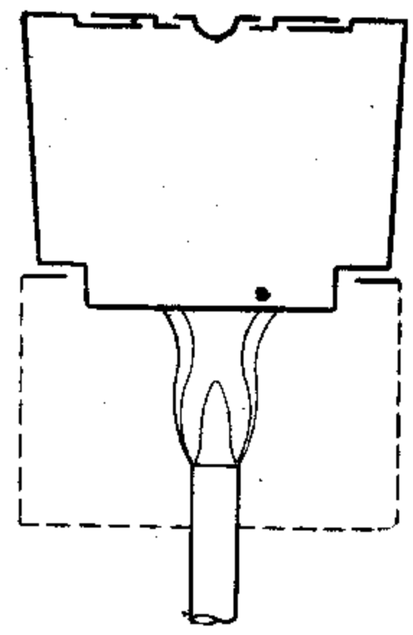


Рис. 78. Баня с предохранительной сеткой вокруг горелки.

При длительном нагревании особенно удобна водяная баня с переливом и автоматической подачей воды, что обеспечивает постоянную температуру нагрева (рис. 77,*б*).

В больших лабораториях иногда применяют бани, обогреваемые паром из паропроводов, со специальным приспособлением для отвода конденсата. Такой способ нагревания особенно удобен при перегонке легколетучих жидкостей, образующих с воздухом взрывчатые смеси, например эфира, бензола и петролейного эфира. Если такого приспособления нет, для нагревания легко воспламеняющихся жидкостей можно с успехом применять обычные бани, огражденные снизу плотной предохранительной сеткой (рис. 78); такая сетка предотвращает непосредственное соприкосновение паров с пламенем. Относительно безопасна в употреблении также и электрическая водяная баня.

Для нагревания в интервале температур от 100 до 240° применяют масляные бани. Для этого миску или кастрюлю до половины наполняют минеральным маслом. Опасность воспламенения паров масла можно уменьшить, прикрывая баню двумя половинками асбестового картона, вырезанного по размеру бани в виде кольца. Максимальная температура, достигаемая с помощью такой бани, зависит от сорта применяемого масла. Темные технические масла, получаемые при сухой перегонке угля, устойчивы до температуры 240°. Прозрачное парафиновое масло

начинает разлагаться при температуре выше 220°. Рафинированные растительные масла и продукты хлорирования дифенила можно применять до температур 250—275°. Пользуясь масляной баней, всегда следует помещать в ней контрольный термометр.

При нагревании веществ до высоких температур иногда употребляют расплавы солей. Смесь равных весовых частей азотнокислого натрия и азотнокислого калия плавится при температуре 218° и устойчива до температуры 700°.

Для нагревания в интервале 200—400° применяют металлические бани. Нагревание до более высоких температур вызывает быстрое окисление поверхности металла.

В качестве металлических бань чаще всего применяют:

1) сплав Вуда: 4 части висмута, 2 части свинца, 1 часть олова и 1 часть кадмия; температура плавления 71°;

2) сплав Розе: 2 части висмута, 1 часть свинца и 1 часть олова; температура плавления 94°;

3) эвтектическую смесь свинца и олова, содержащую 37% свинца и 63% олова; температура плавления 183°.

Во избежание прилипания металла к поверхности стекла, сосуды, помещенные в металлическую баню, следует предварительно закоптить в коптящем пламени горелки. Термометр и сосуд помещают в баню после ее расплавления и вынимают раньше, чем она затвердеет.

Песочные бани представляют собой железные, графитовые или никелевые сосуды, содержащие слой песка от 2 до 5 *см*. Они применяются в тех случаях, когда необходима температура в несколько сот градусов.

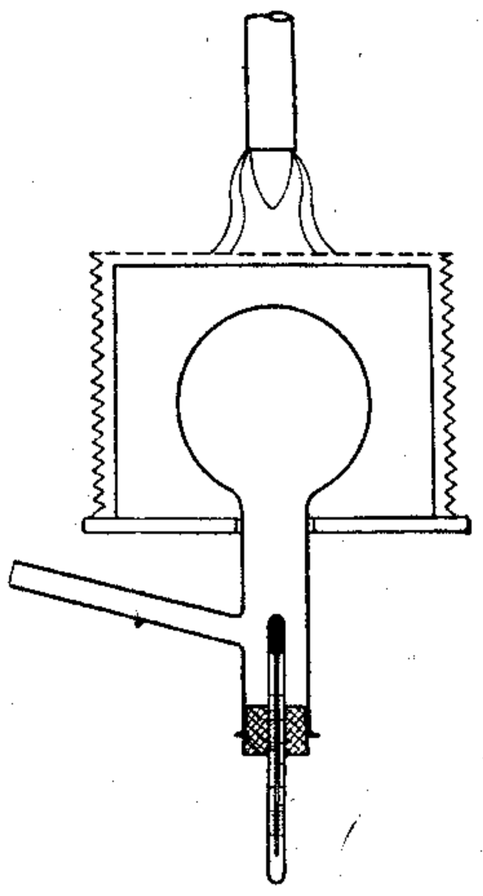


Рис. 79. Воздушная баня.

Простая и удобная воздушная баня для перегонки невоспламеняющихся жидкостей изображена на рис. 79. Ее можно сделать из металлической банки; сверху такую банку покрывают двумя полукругами из асбестового картона; диаметр внутреннего отверстия круга, составленного из двух половин, должен быть равен диаметру горла колбы.

В последнее время все чаще для обогревания перегонных и реакционных колб и приборов употребляют лампы накаливания, излучающие инфракрасные лучи. В зависимости от конструкции лампы и расстояния, на котором она установлена от нагреваемого предмета, можно варьировать температуру в довольно широком интервале (от 40 до 200°).

Безопасную и удобную нагревательную баню любого размера можно изготовить из асбеста и хромо-никелевой проволоки. Асбест следует размочить в воде до образования пасты и обмазать этой пастой колбу. После высыхания пасты на этот слой асбеста наматывают проволоку сопротивления, а затем покрывают вторым слоем асбеста. При некотором опыте эту операцию можно выполнить в несколько минут. Колбу с обмоткой сушат в сушильном шкафу. Оставленные свободными концы хромо-никелевой проволоки присоединяют к автотрансформатору, предварительно отградуированному по температуре. Применяются также готовые обмотки из асбестовой ткани с вплетенным внутри нагревателем.

ОХЛАЖДЕНИЕ

Простейшим охлаждающим агентом является вода. Температура водопроводной воды колеблется в зависимости от времени года от 4 до 15°. Для охлаждения до температуры 0° пользуются льдом, а до температуры ниже 0° применяют охлаждающие смеси. При смешении 1 части поваренной соли и 3 частей мелко измельченного льда получают температуру от —5 до —18°. Более низкие температуры можно получить, применяя смесь 5 частей кристаллического хлористого кальция и 4 частей мелко измельченного льда (от —40 до —50°).

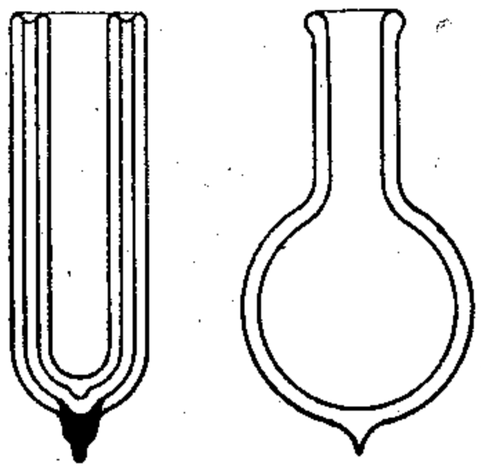


Рис. 80. Сосуды Дьюара.

Температуры ниже —60° можно получить охлаждением твердой углекислотой. Твердая углекислота, называемая сухим льдом, имеется в продаже в виде прессованных брусков. Располагая баллоном, наполненным углекислым газом, можно самому приготовить твердую углекислоту. Для этого на вентиль баллона надевают плотный брезентовый мешочек и покрывают его тряпкой, баллон ставят наклонно, вентилем вниз, и быстро открывают вентиль. В результате сильного охлаждения газа при его расширении выходящий из баллона газ затвердевает. Смешивая углекислоту с органическими растворителями, можно получить еще более низкие температуры: с этиловым спиртом—до —72°, с эфиром—до —77°, со смесью хлороформа и ацетона—до —77°. Наиболее низкую температуру (до —180°) дает баня с жидким воздухом. Жидкий воздух, твердую углекислоту и ее растворы можно сохранять некоторое время в сосудах Дьюара (рис. 80).

ПЕРЕМЕШИВАНИЕ

Перемешивание является фактором, не только ускоряющим реакцию, но подчас и обусловливающим возможность ее проведения, особенно в тех случаях, когда реакция проходит в среде двух или более фаз. Очень важно хорошо перемешивать реакционную смесь в том случае, когда один из реагентов прибавляют к реакционной смеси постепенно, из капельной воронки, так как это позволяет избежать местных перегревов и местного увеличения концентрации. Равномерная концентрация реагентов в реакционной массе имеет решающее значение для управления реакцией. Перемешивание с помощью палочки или мешалки от руки можно применять только там, где реакция идет достаточно быстро и проводится в открытых сосудах. Значительно чаще применяют механическое перемешивание.

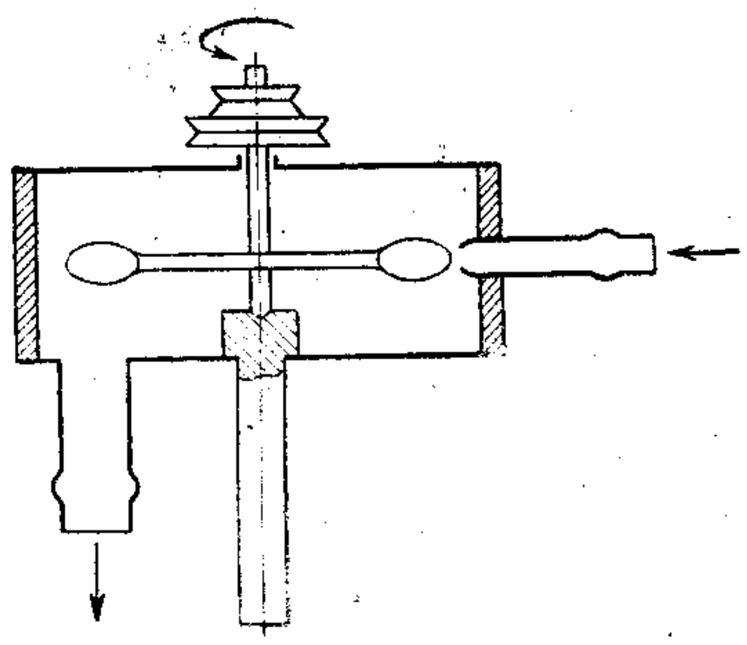


Рис. 81. Водяная турбинка Раабе.

Наиболее простым устройством этого типа является водяная турбинка Раабе (рис. 81). Более удобны в употреблении электрические моторчики (рис. 82).

Эффективность перемешивания в значительной степени зависит от конструкции мешалки. На рис. 83 представлены наиболее часто при-

меняемые типы стеклянных мешалок, изготовленных из толстых стеклянных палочек. Для перемешивания больших количеств жидкости применяют металлические мешалки (рис. 84). На рис. 84,*а* представлена лопастная металлическая мешалка, на рис. 84,*б* и *в*—центробежные мешалки, обеспечивающие энергичное перемешивание жидкости во всей массе. Для перемешивания тяжелых осадков или вязких жидкостей применяется мешалка Хершберга (рис. 84,*г*), у которой стержень выполнен из стекла, а лопасти—из никелевой, хромоникелевой или танталовой проволоки (d=1—2 *мм*).

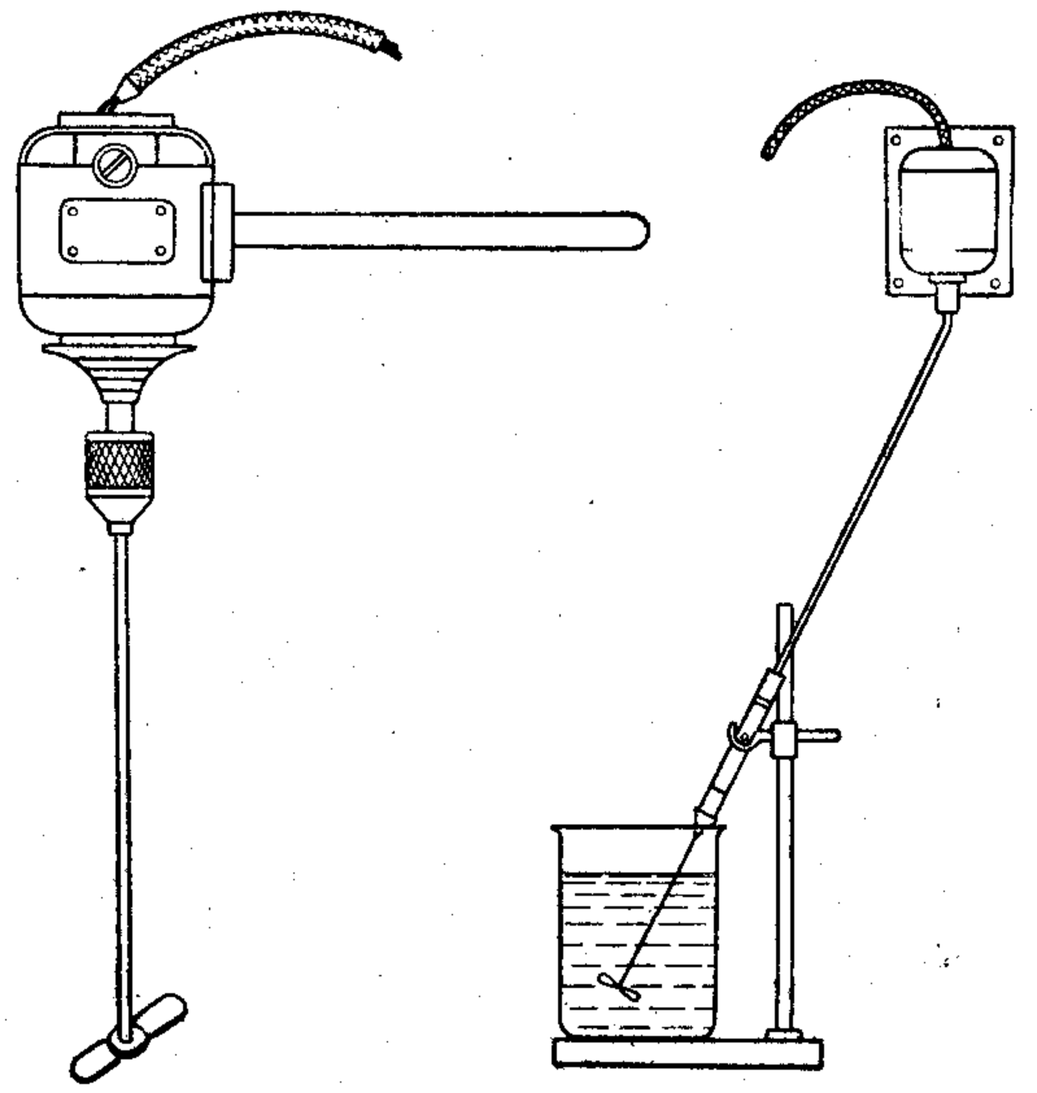


Рис. 82. Различные способы монтажа мешалок с электрическими моторчиками.

Обычную мешалку монтируют следующим образом: стержень мешалки помещают в стеклянную трубку, играющую роль подшипника. Эту трубку вставляют в пробку, которую зажимают в лапку штатива. На верхний конец мешалки надевают деревянный шкивок с канавкой, который при помощи шнурка или кожаного ремня соединяют с валом турбинки или моторчика. Электрические моторчики часто имеют муфты для крепления мешалки. Однако лучше эластичное соединение мешалки при помощи резиновой трубки с кусочком стеклянной палочки, помещенной в муфту моторчика.

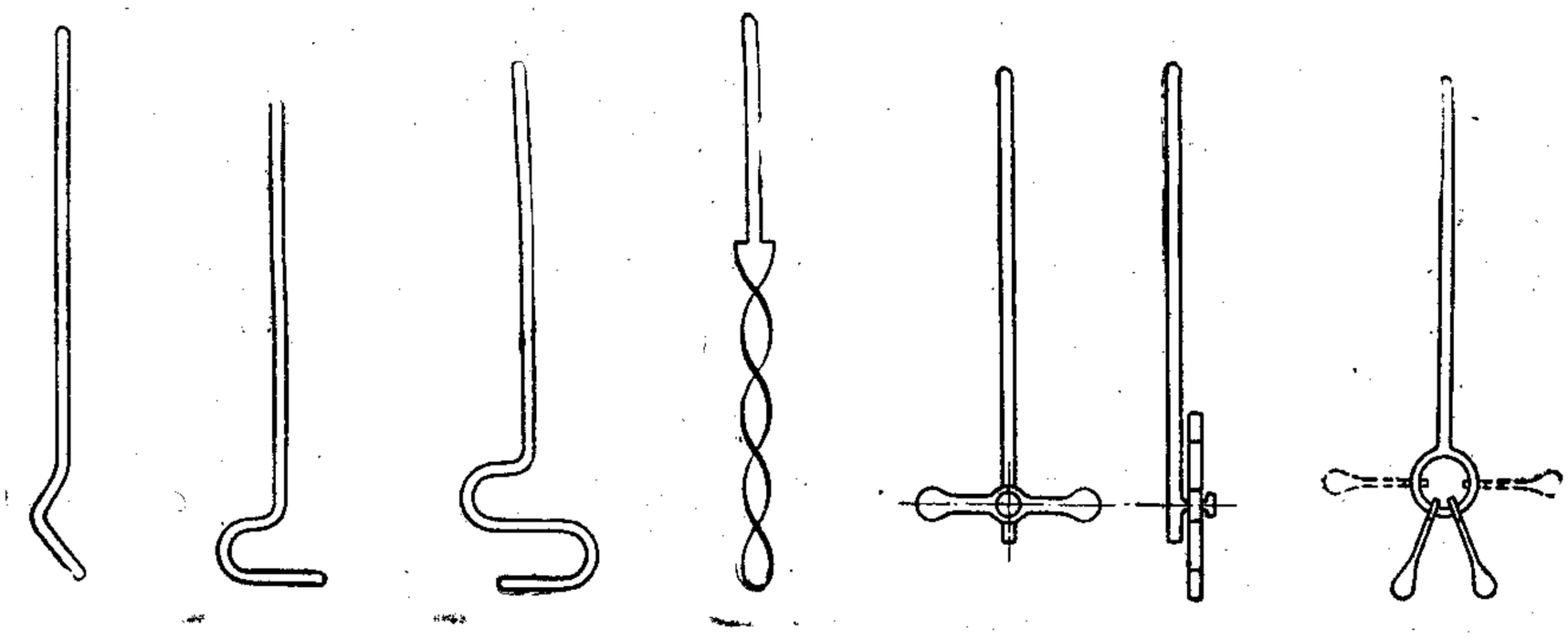
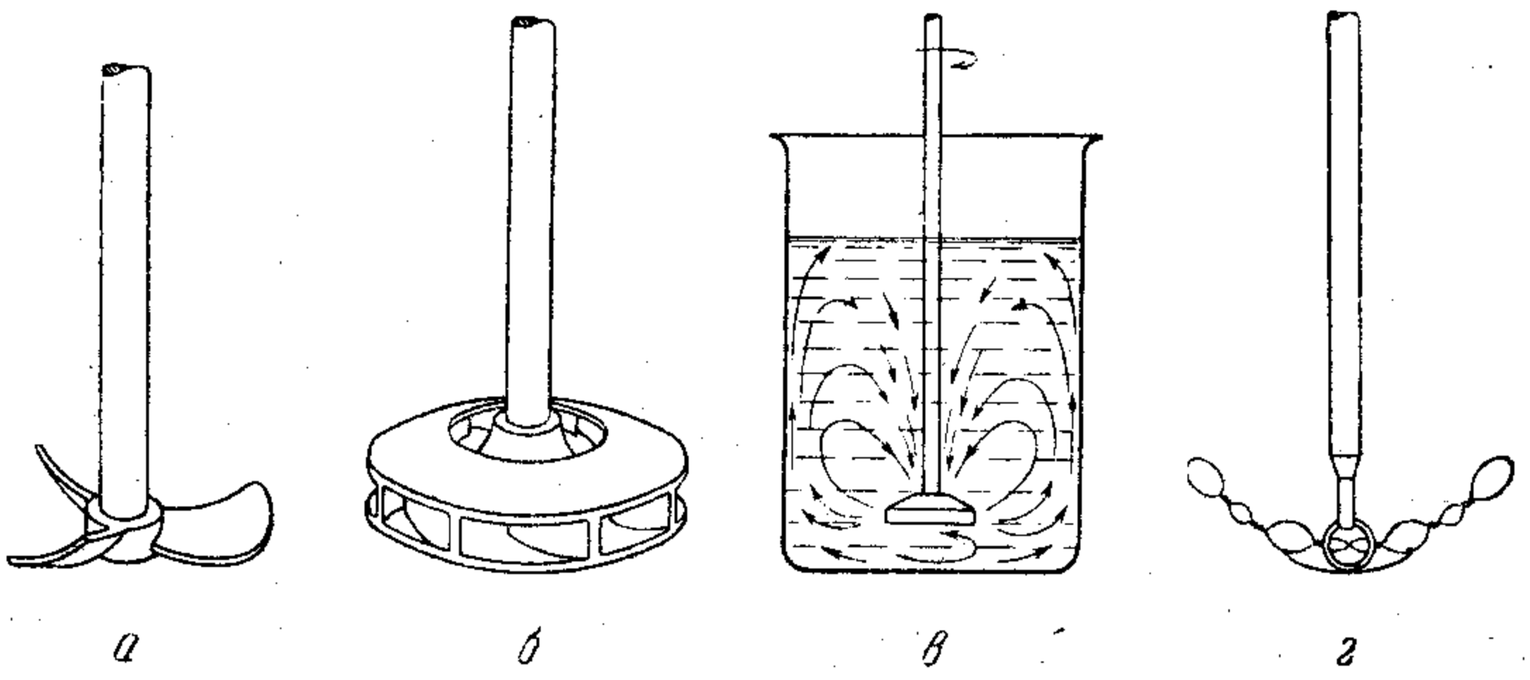


Рис. 83. Типы стеклянных мешалок.

Часто бывает необходимо вести реакцию в таких условиях, чтобы реакционная смесь не подвергалась действию воздуха и влаги. В этих случаях применяют мешалки с затворами. Обычное уплотнение мешалки заключается в соединении стержня мешалки с подшипником с помощью кусочка резиновой трубки (рис. 85,*а*). С целью уменьшения трения резиновые трубки внутри смазывают вазелином. Значительно более удобны мешалки со шлифами, у которых шлиф стержня мешалки вращается в специальном шлифе подшипника. Более совершенной мешалкой, обе-

спечивающей полную герметичность, является мешалка с ртутным затвором, несколько типов которых представлены на рис. 85,*б*.

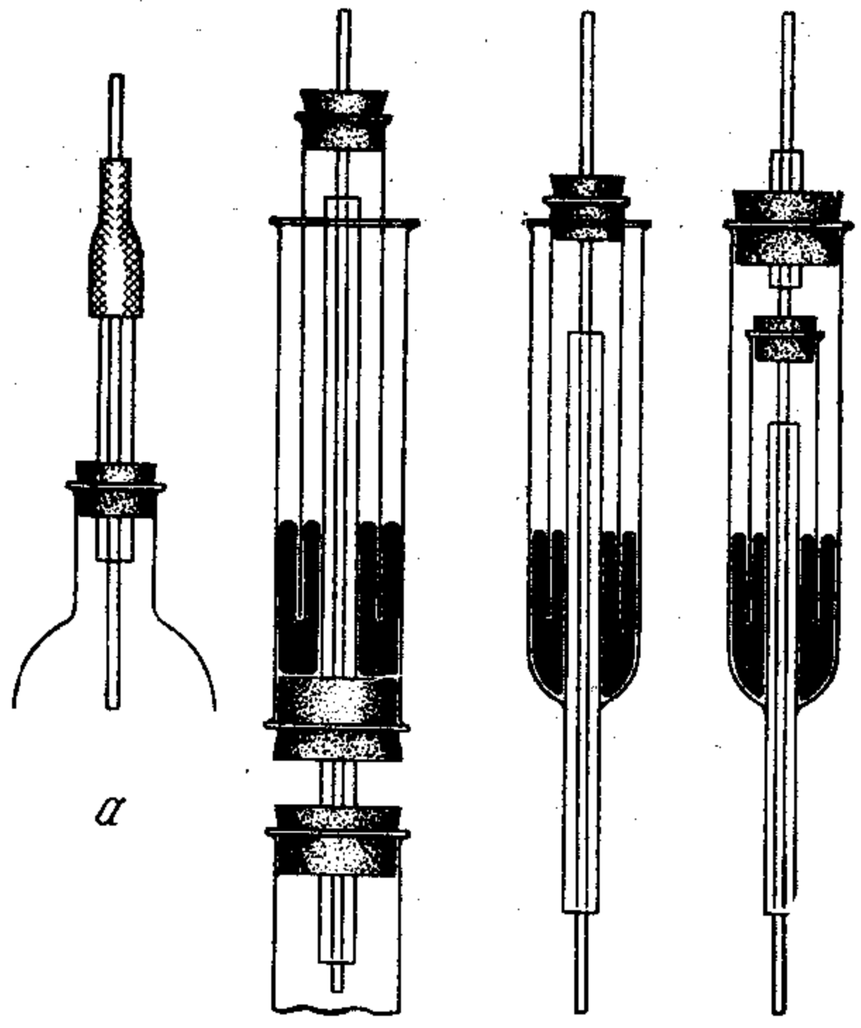
На рис. 86,*а* представлен прибор, состоящий из трехгорлой круглодонной колбы, обратного холодильника, мешалки с ртутным затвором и капельной воронки.



а *б* *в* *г*

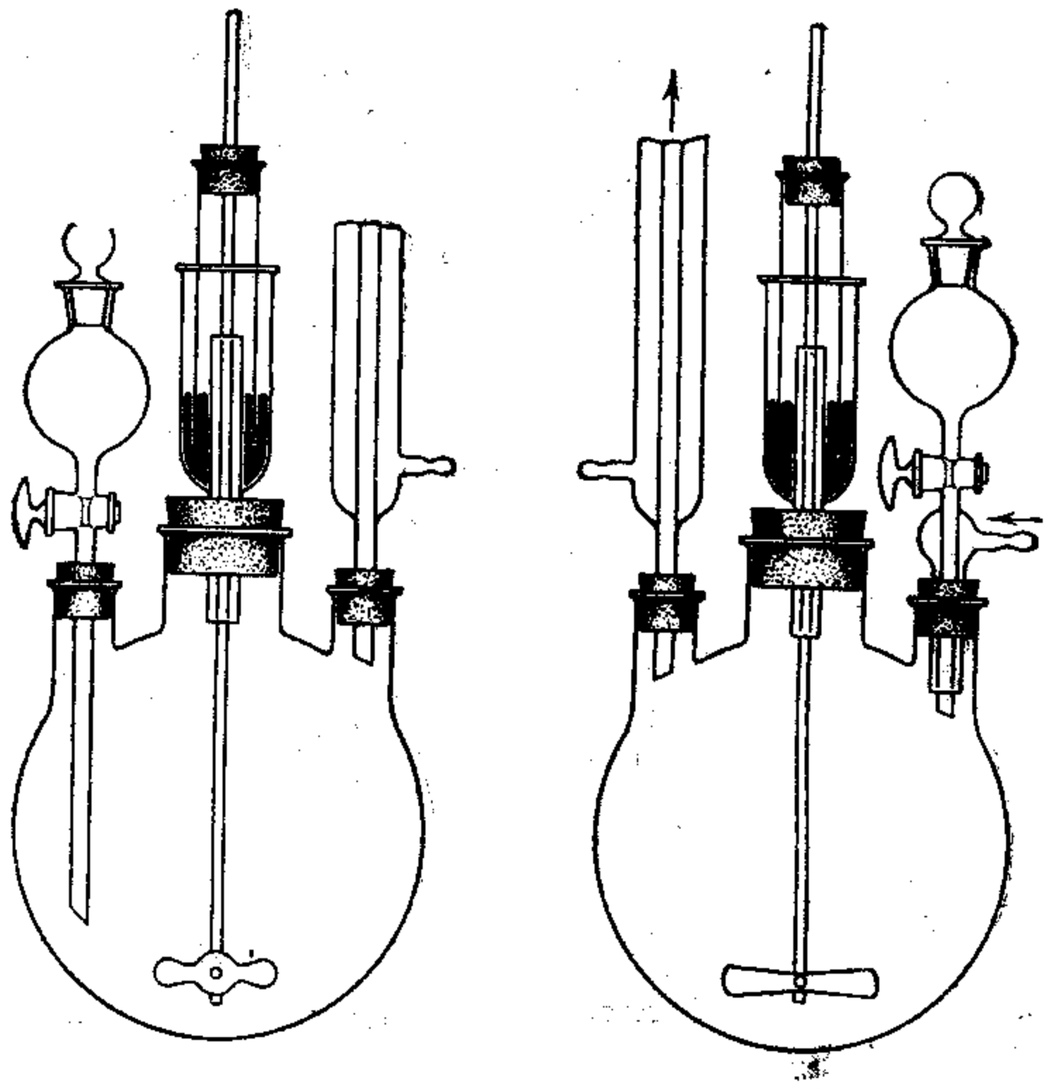
Рис. 84. Металлические мешалки:
а—лопастная; *б*, *в*—центробежные; *г*—мешалка Хершберга для перемешивания вязких жидкостей.

На рис. 86,*б* представлен такой же прибор, но имеющий еще газоподводящую трубку, благодаря чему реакцию можно проводить в атмосфере инертного газа с одновременным перемешиванием и постепенным добавлением реагента из капельной воронки.



а *б*

Рис. 85. Уплотнения мешалок:
а—обычное; *б*—ртутное.



а *б*

Рис. 86. Приборы для проведения реакций при перемешивании и нагревании:
а—с капельной воронкой; *б*—с капельной воронкой и трубкой для подачи газа.

Для специальных целей (например, достижения особой герметичности) применяют перемешивание магнитной мешалкой (рис. 87). В сосуд с жидкостью помещают маленький магнит*, запаянный в стекло,

* В стекло можно запаивать не маленький магнит, а железный стержень или даже железные стружки. *(Примечание переводчика.)*

который, вращаясь в магнитном поле, создаваемом электромагнитом, помещенным вне прибора, выполняет роль мешалки.

Механические приборы для взбалтывания обеспечивают тщательное и непрерывное перемешивание жидкостей. Однако применяют их не всегда, так как они пригодны только для реакций, проходящих при комнатной температуре. Реакционную смесь помещают в толстостенную закупоренную банку, которую укрепляют в соответствующем зажиме.

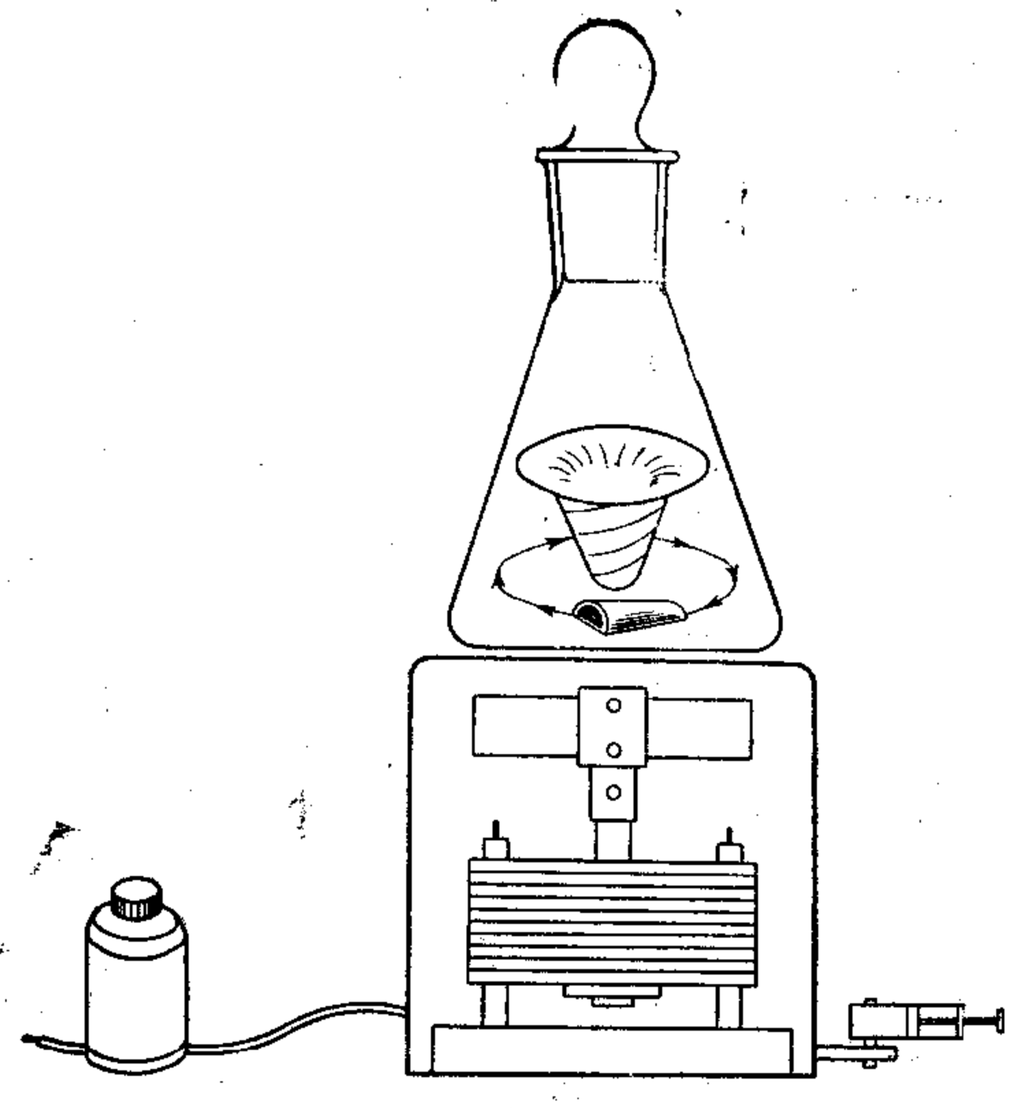


Рис. 87. Магнитная мешалка.

ПОГЛОЩЕНИЕ ВРЕДНЫХ ГАЗОВ

Выделяющиеся во время реакции вредные для здоровья газы поглощают тем или иным поглотителем в одном из приборов, изображенных на рис. 88. Отводящую трубку реакционного сосуда соединяют с трубкой воронки, которую помещают в стакан с поглощающей жидкостью таким образом, чтобы края воронки находились немного ниже уровня жидкости (88,*а*). Более удобным приспособлением, обеспечивающим лучшую герметичность, является обычная колба Бунзена с адсорбирующей жидкостью, закрытая пробкой с газоподводящей трубкой (рис. 88,*б*). В случае выделения большого количества газов применяют

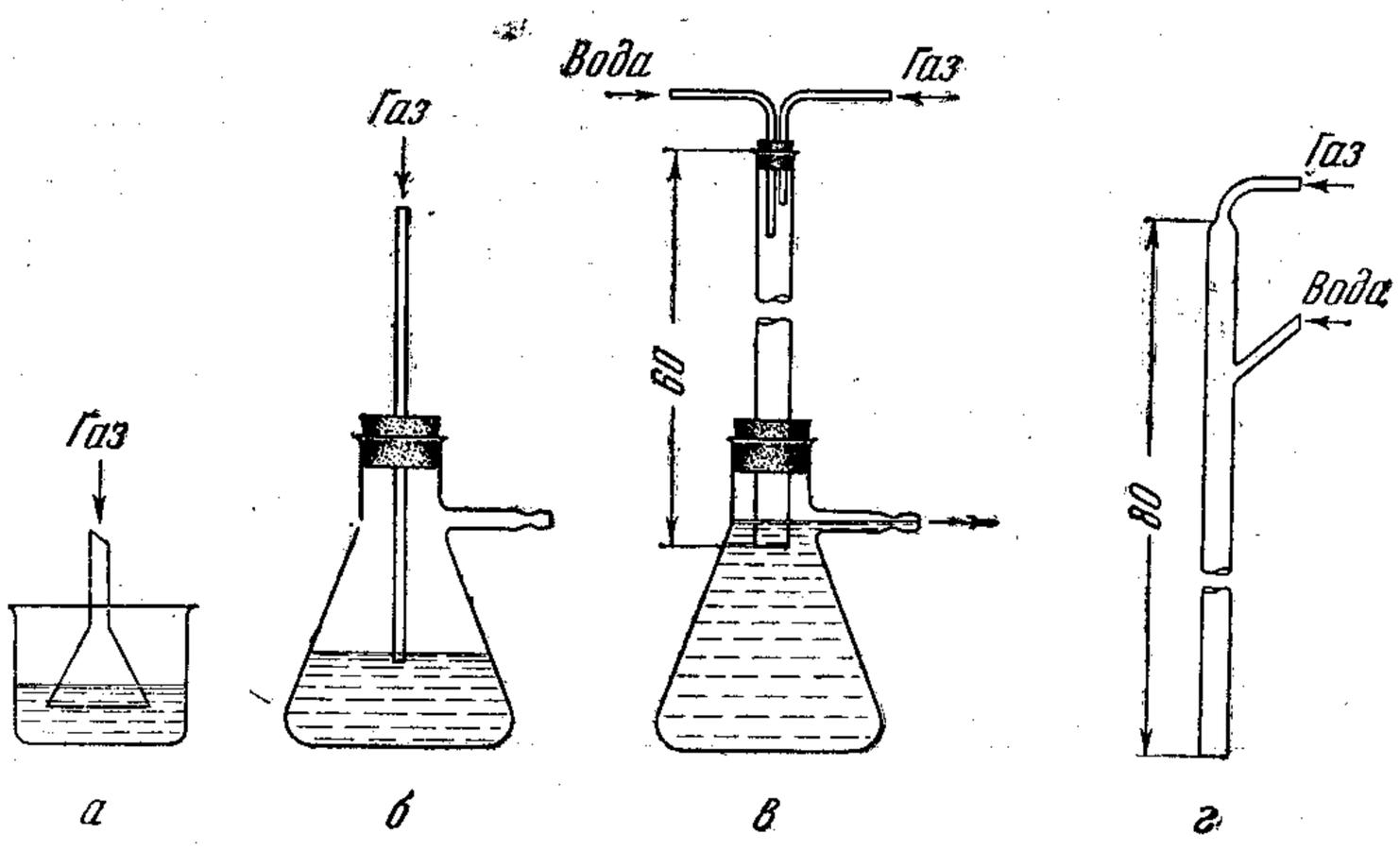


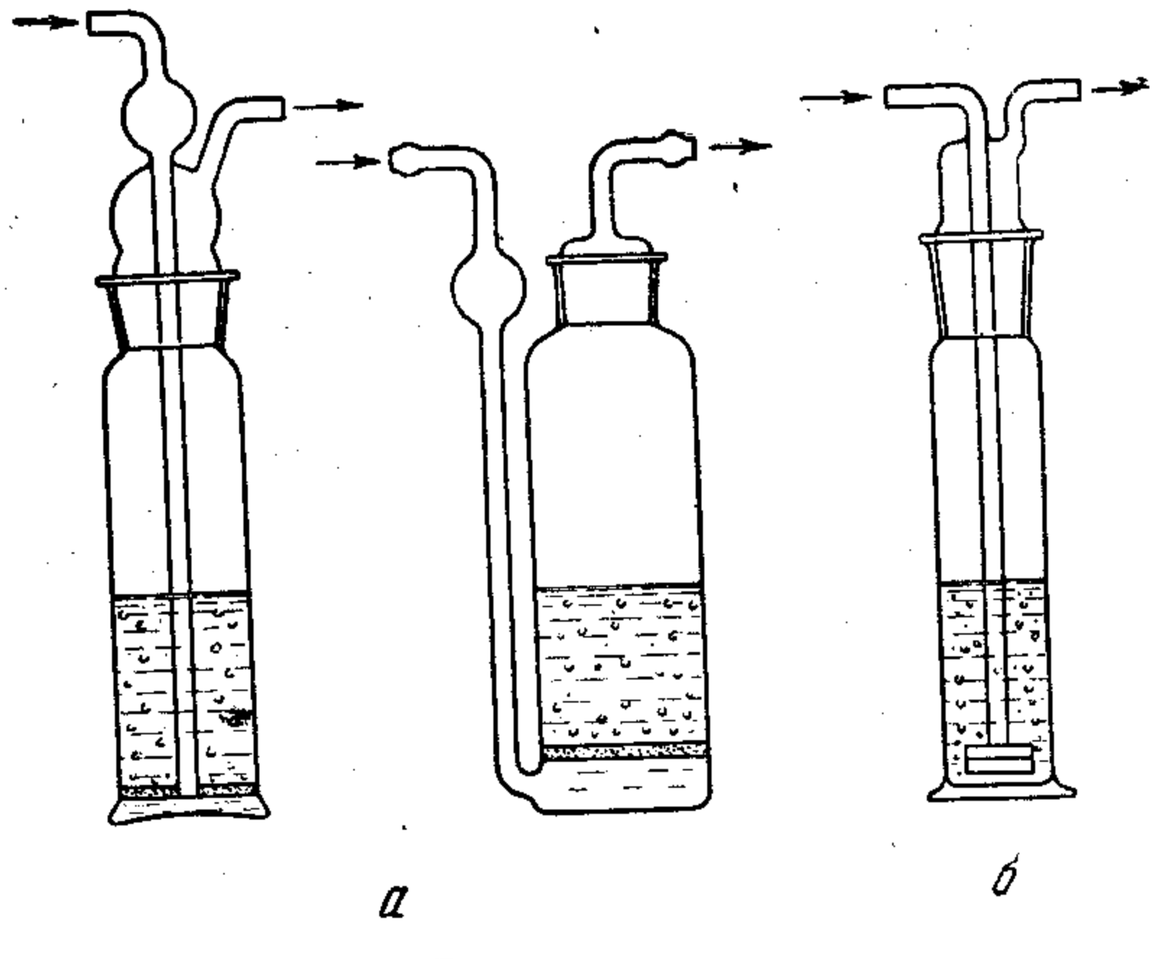
Рис. 88. Приборы для поглощения ядовитых газов.

установку с непрерывной подачей воды (рис. 88, *в,г*). В качестве адсорбирующей жидкости чаще всего применяют воду, разбавленные или концентрированные растворы едкого натра или кислот.

ОЧИСТКА И СУШКА ГАЗОВ

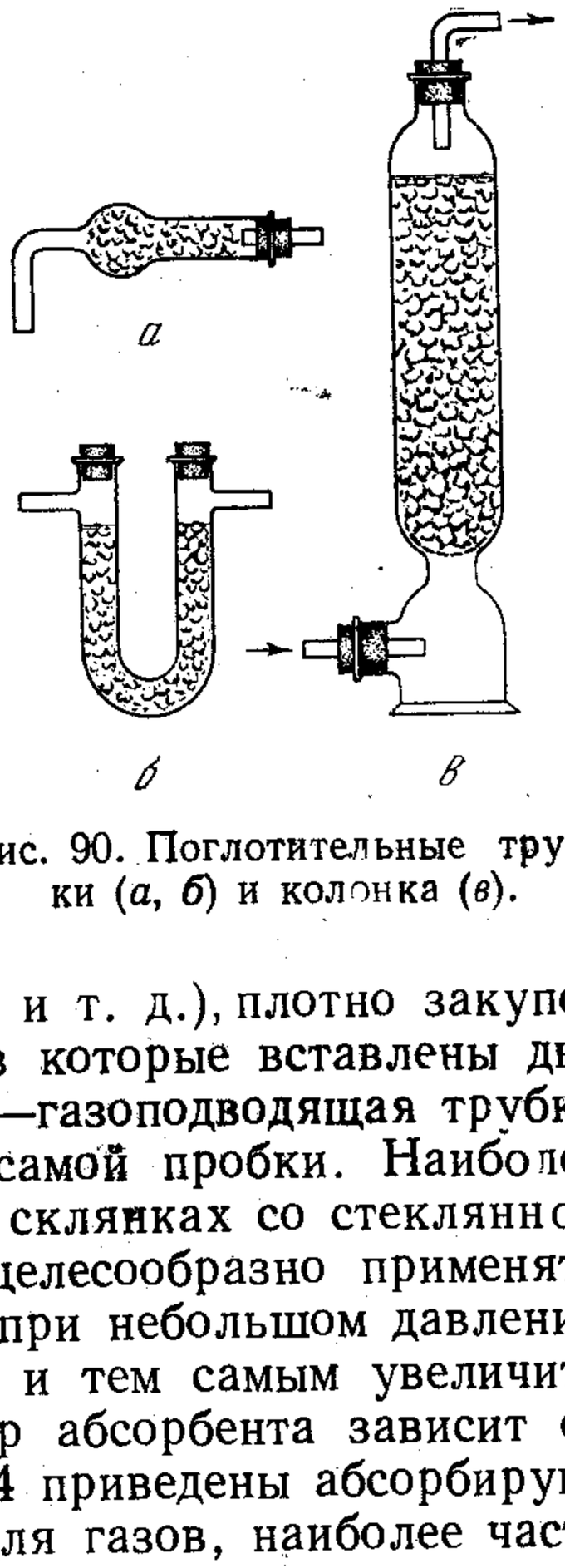
Газы, получаемые в лаборатории, а также сжатые газы из баллонов всегда содержат некоторое количество загрязнений. Для очистки и осушки их пропускают через соответствующие жидкости или слой твердых

реагентов. Для этого применяют промывные склянки или колонки. Наиболее употребляемые типы промывных склянок изображены на рис. 89,*а*,*б*. Вводную трубку склянки присоединяют к источнику газа и погружают в промывную жидкость; отводящую трубку склянки присоединяют к прибору, в который нужно подавать газ. Если готовых склянок нет, можно воспользоваться различными сосудами (банками, бутылками,



а *б*

Рис. 89. Промывные склянки.



а *б* *в*

Рис. 90. Поглотительные трубки (*а*, *б*) и колонка (*в*).

коническими колбами, плоскодонными колбами и т. д.), плотно закупоренными пробками с двумя отверстиями, через которые вставлены две трубки: одна, доходящая почти до дна сосуда,—газоподводящая трубка и вторая—газоотводная, обрезанная почти у самой пробки. Наиболее тщательно газы удается промыть в промывных склянках со стеклянной пористой пластинкой (рис. 89,*а*). Для этого целесообразно применять плотные пластинки (№ 1), с помощью которых при небольшом давлении удается хорошо распределить газ в жидкости и тем самым увеличить поверхность соприкосновения двух фаз. Выбор абсорбента зависит от природы газа и от рода загрязнений. В табл. 4 приведены абсорбирующие и осушивающие вещества, используемые для газов, наиболее часто применяемых в лабораториях.

Таблица 4

Абсорбенты и осушители для газов

Газ	Абсорбент загрязнений	Осушитель	Газ	Абсорбент загрязнений	Осушитель
O_2	—	Конц. H_2SO_4 P_2O_5	Cl_2	Насыщенный раствор $KMnO_4$	Конц. H_2SO_4 или $CaCl_2$
H_2	Насыщенный раствор $KMnO_4$ или KOH	Конц. H_2SO_4	HCl	—	Конц. H_2SO_4
N_2	Щелочной раствор пирогаллола или хлористой меди	Конц. H_2SO_4	H_2S	Вода	—
			NH_3	—	Натронная известь или CaO
CO_2	Вода	Конц. H_2SO_4	SO_2	Вода	Конц. H_2OS_4
CO	33%-ный раствор NaOH	Конц. H_2SO_4 или $CaCl_2$			

Поглотительные трубки и колонка изображены на рис. 90. Для сушки большого объема газа применяют U-образные трубки (рис. 90,*а*,*б*)

с твердыми наполнителями. Употребляемая чаще всего колонка изображена на рис. 90, *в*; она также служит для сушки больших количеств газов. Колонки этого типа, наполненные хлористым кальцием или едким кали, часто применяют при перегонке в вакууме.

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Для измерения температуры в пределах от —35 до 350° применяют ртутные термометры. Температуру от 350 до 600° можно измерять при помощи ртутных термометров, заполненных азотом (газонаполненные термометры). Для измерения температуры от —35 до —60° применяют термометры, наполненные подкрашенным спиртом, а в пределах до —180° термометры, наполненные пентаном. Высокие температуры измеряют термопарами.

При измерении температуры в лабораторных условиях надо иметь в виду следующее. Термометры градуируются таким образом, что отсчет температуры будет правильным только в том случае, если весь столбик ртути погружен в жидкость или находится в парах вещества. Так как практически помещать термометр таким образом не всегда удобно, приходится уточнять его показания введением поправок; это относится главным образом к более высоким температурам. Точное определение температуры теоретически требует введения нескольких поправок, связанных с весом столбика ртути, коэффициентом расширения стекла и т. д. Однако практически химики-органики обычно ограничиваются введением одной наиболее существенной поправки—на выступающий столбик ртути.

В пределах температуры до 100° поправка на выступающий столбик ртути не превышает 1°. Для более высоких температур она значительно больше и может составлять от 3 до 5° для температуры до 200° и от 6 до 10° для температур в интервале 250—350°. Наблюдаемая температура, конечно, всегда ниже истинной. Величину поправки на выступающий столбик ртути (w^0) вычисляют по формуле:

$$w^0 = \alpha l (T_1 - T_2)$$

где α—коэффициент линейного расширения стекла;

l—длина части столбика ртути, выступающего над нагреваемой средой;

T_1—наблюдаемая температура;

T_2—температура окружающей среды на половине высоты выступающего столбика ртути.

Величину α можно найти в соответствующих таблицах; она зависит от сорта стекла и температуры. Для обычного стекла в пределах от 0 до 300° величина α изменяется от 0,000158 до 0,000164, для стекла пирекс при температурах от 100 до 450° эта величина изменяется от 0,000164 до 0,000188.

В связи с трудностью определения величины T_2 поправка вычисляется не очень точно, но вполне достаточно для практических целей. Ошибки в измерении температуры могут быть также вызваны недостаточной тщательностью изготовления термометра (различное сечение капилляра, неоднородность стекла и т. д.). Различия между показаниями отдельных термометров достигают иногда нескольких градусов. Поэтому каждый термометр перед употреблением должен быть проверен и отградуирован путем определения температур кипения или плавления химически чистых веществ, подобранных таким образом, чтобы охватить как можно более широкие интервалы температур. В табл. 5 представлены вещества, которые можно использовать для проверки термометров. Нулевая точка прове-

Таблица 5

Температуры кипения и плавления веществ, применяемых для проверки термометров

Вещество	Температура кипения °С	Вещество	Температура плавления °С	Вещество	Температура плавления °С
Сероуглерод	46,3	Вода-лед	0,0	Бензидин	127
Ацетон	56,3	α-Нафтиламин	50	Мочевина	132,7
Бензол	80,1	Бензилиденанилин	52	Фенилмочевина	148
Вода	100,0	Дифениламин	53,5	Дифенилтиомочевина	154
Толуол	110,8	Этиловый эфир *п*-нитробензойной кислоты	56	Салициловая кислота	159,8
Дибромэтан	131,7	Фенилбензоат	69	Гидрохинон	170,3
Хлорбензол	132,0	Фенилуксусная кислота	76,9	*п*-Толилмочевина	181
Бромбензол	156,2	8-Оксихинолин	76	Янтарная кислота	185
Анилин	184,4	Ванилин	82	3,5-Динитробензойная кислота	205
Нитробензол	210,9	*м*-Динитробензол	89,8	*п*-Хлорбензойная кислота	239
Нафталин	218	Дибензоил	95	*п*-Нитробензойная кислота	242
Хинолин	237,5	α-Нафтол	96	*симм*-Ди-α-нафтилмочевина	298
Дифенил	255,5	Пирокатехин	104	Флуоресцеин	330
Бензофенон	305,9	Резорцин	110		
		Бензойная кислота	122,5		
		β-Нафтол	123		

ряется путем погружения термометра в дистиллированную воду в смеси со льдом, полученным из дистиллированной воды. Термометр погружается таким образом, чтобы нулевое деление было видно, и смесь перемешивается до тех пор, пока не установится температура (около 3 минут). Любой термометр легко можно проверить, имея в распоряжении проверенный термометр и используя его в качестве эталона.

ФИЛЬТРОВАНИЕ

Для отделения твердой фазы от жидкой в лаборатории пользуются рядом приемов. В простейшем случае твердый осадок можно отделить от жидкой фазы путем декантации, т. е. простого сливания жидкости. Если осадок обладает коллоидальными свойствами или если необходимо отделить очень малое количество осадка, применяют центрифугирование. Однако наибольшее значение в лабораторной практике имеет фильтрование.

Фильтрование при обычном давлении

В обычную стеклянную воронку вставляют фильтр из фильтровальной бумаги. Для увеличения скорости фильтрования следует проводить его так, чтобы пузырьки воздуха не проникали из-под фильтра в отводящую трубку воронки.

Сложенный фильтр должен плотно прилегать к стенкам воронки; при этом в том месте, где тройной слой бумаги соприкасается с однослойной частью фильтра, получаются капиллярные каналы. Соединение этих слоев можно осуществить двумя путями.

1. Круглый фильтр складывают вдвое (рис. 91,*а*), верхнюю половину надрезают вдоль очерченной линии и получают язычок размером 6×15 *мм* (рис. 91,*б*). Этот язычок отгибают наружу, затем фильтр скла-

дывают в четыре раза (рис. 91,*в*), а язычком закрывают капиллярный канал (рис. 91,*г*).

2. По второму способу фильтр складывают вдвое и один из углов срезают (рис. 91,*д*). Затем сложенный фильтр вкладывают в воронку так, чтобы место среза находилось около стенки воронки (рис. 91,*е*).

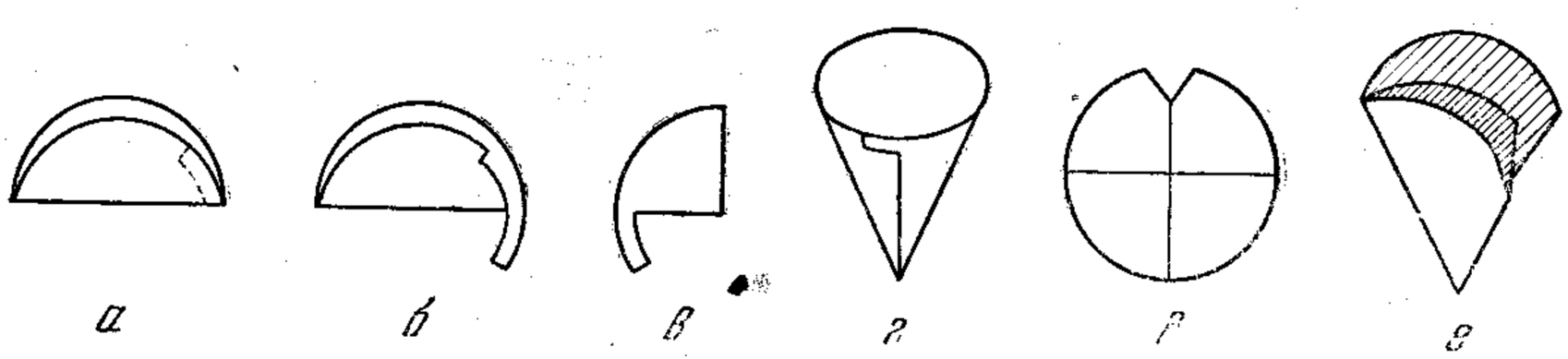


Рис. 91. Складывание бумажного фильтра.

Фильтр следует подбирать такой величины, чтобы между краем воронки и краем вложенного в воронку фильтра оставалось свободное пространство шириной в 0,5—1,0 *см*. Фильтр нигде не должен выступать над краем воронки. Вложенный в воронку фильтр смачивают фильтруемой жидкостью, а в случае фильтрования органических растворов—чистым растворителем. Во время фильтрования не следует наливать много жидкости. Ее уровень в воронке должен быть ниже края бумаги.

Фильтрование значительно ускоряется при пользовании складчатыми (плоеными) фильтрами. Эти фильтры легко изготовить из фильтровальной бумаги (рис. 92). Круглый фильтр складывают вдвое, а затем в 4 раза; край *2, 1* накладывают на линию *2, 4* и таким же образом край *2, 3* накладывают на линию *2, 4* (рис. 92,*а*). Образуются новые сгибы *2,5* и *2,6*. Края *2,3* и *2,1* по очереди накладывают соответственно на линии *2,5* и *2,6*, сгибают и получают новые сгибы *2,7* и *2,8* (рис. 92,*б*). Таким же способом получают сгибы *2,10* и *2,9* (рис. 92,*в*). Затем линии сгиба складывают в соответствующие складки (рис. 92,*г*) и после развертывания получают ровный складчатый фильтр (рис. 92,*д*).

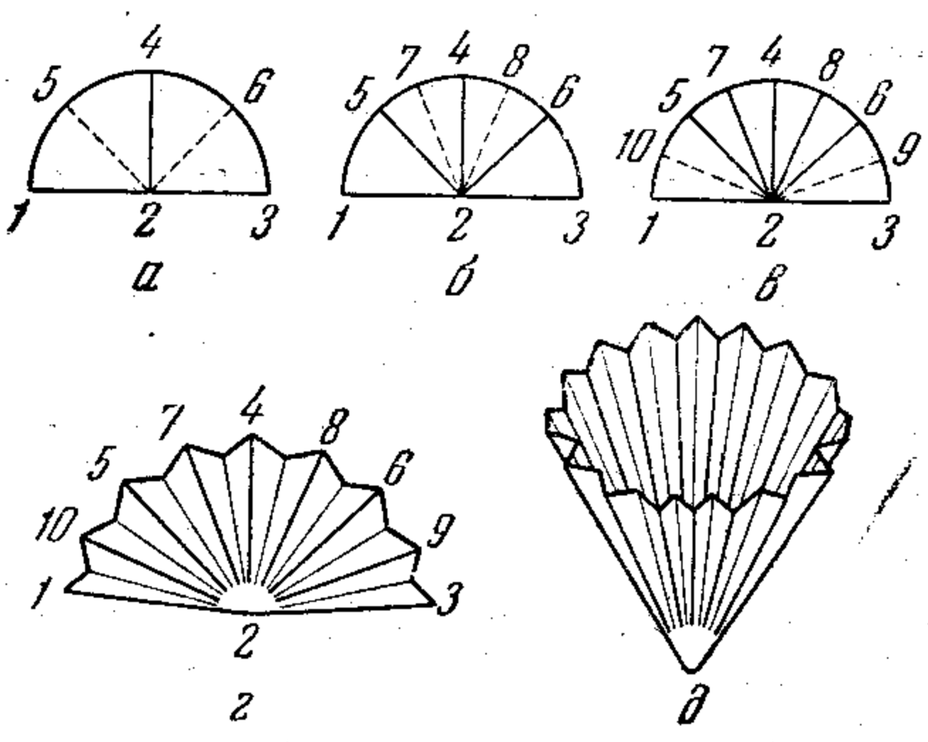


Рис. 92. Складывание бумажного плоеного фильтра.

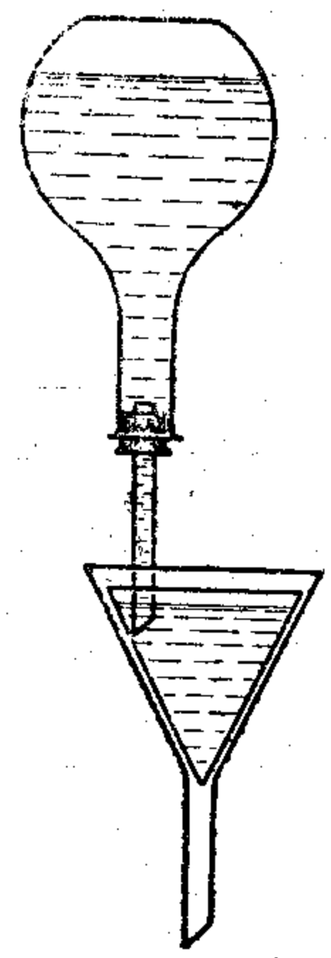


Рис. 93. Приспособление для промывания осадка на фильтре с автоматической подачей жидкости.

На рис. 93 представлена схема простого приспособления для фильтрования с автоматической подачей жидкости в воронку.

В тех случаях, когда во время фильтрования жидкость необходимо предохранить от действия влаги, применяют специальные воронки

(рис. 94), которые можно закрывать пробками с вставленными в них хлоркальциевыми трубками.

Для фильтрования при низких температурах применяют специальные воронки, изображенные на рис. 95. На рис. 95,*а* изображена воронка, вставленная в охлаждающую баню, а на рис. 95,*б*—воронка с постоянной подачей охлаждающей жидкости (вода, рассол).

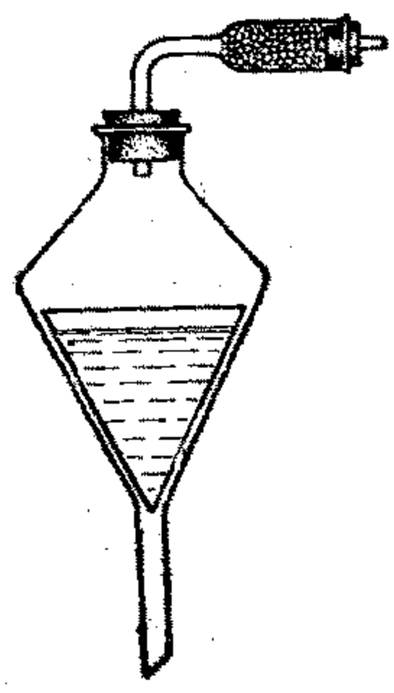


Рис. 94. Воронка для фильтрования с защитой от влаги и углекислого газа

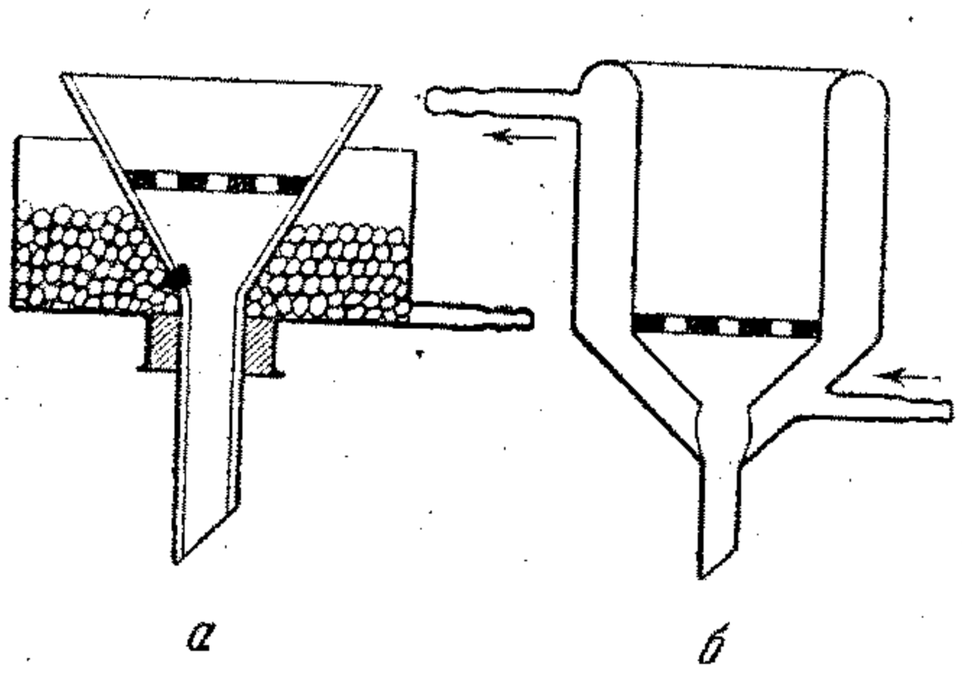


Рис. 95. Воронки для фильтрования при охлаждении:

а—с охлаждающей баней; *б*—с охлаждающей рубашкой.

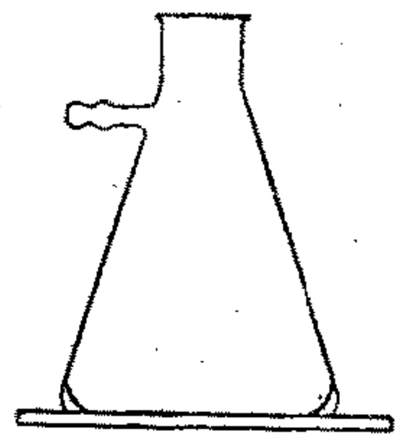


Рис. 96. Колба для отсасывания с пришлифованным дном.

Фильтрование под уменьшенным давлением

Для фильтрования в вакууме можно применять обычные воронки с вставленными в них круглыми сетчатыми фарфоровыми пластинками или пористыми стеклянными пластинками. Однако наиболее простыми и наиболее удобными являются сетчатые фарфоровые или стеклянные воронки—так называемые воронки Бюхнера (см. рис. 58,*а*, *б*, стр. 80).

Прибор для отсасывания состоит из воронки и специальной колбы, которую присоединяют к водоструйному или масляному насосу или к центральной вакуум-линии.

Воронку вставляют в колбу на резиновой пробке, или на коротком куске плотной резиновой трубки, или на резиновой пластинке с отверстием для воронки; корковые пробки применять не рекомендуется из-за их пористости.

Колбы для отсасывания соединяют с насосом при помощи толстостенных резиновых трубок. Между колбой и водоструйным насосом обычно устанавливают предохранительную склянку—простую промывную склянку, колбу для отсасывания, склянку Вульфа (или склянку Тищенко), предохраняющую от попадания воды в прибор.

Перед фильтрованием на дно воронки кладут кружок фильтровальной бумаги с диаметром немного меньшим, чем диаметр дна воронки, и смачивают его фильтруемой жидкостью; после этого включают насос с тем, чтобы присосать фильтр к дну воронки. Фильтр должен прикрывать все отверстия сита. Практически наиболее удобны воронки с пористым стеклянным дном (см. рис. 60, стр. 80); в случаях, когда отсасываемая жидкость разрушает бумагу, они незаменимы.

Для отсасывания под уменьшенным давлением очень удобна несколько модифицированная колба для отсасывания (рис. 96). У обычной колбы для отсасывания емкостью 0,5—1,0 *л* обрезают дно, шлифуют нижний край и пришлифовывают к нему стеклянную пластинку. Хорошо выполненный шлиф обеспечивает необходимую герметичность даже без смазки. Такая колба дает возможность собирать фильтрат в любой сосуд, в который ставится прибор. Этот способ фильтрования позволяет

избежать потерь вещества, связанных с переливанием жидкости из одного сосуда в другой. Особенно удобна такая колба при работе с малыми количествами жидкости. Для этой же цели служит и прибор, изображенный на рис. 97. Колбу для отсасывания заменяют цилиндрическим сосудом с пришлифованной крышкой (рис. 97,*а*), в середине которой имеется отверстие для воронки.

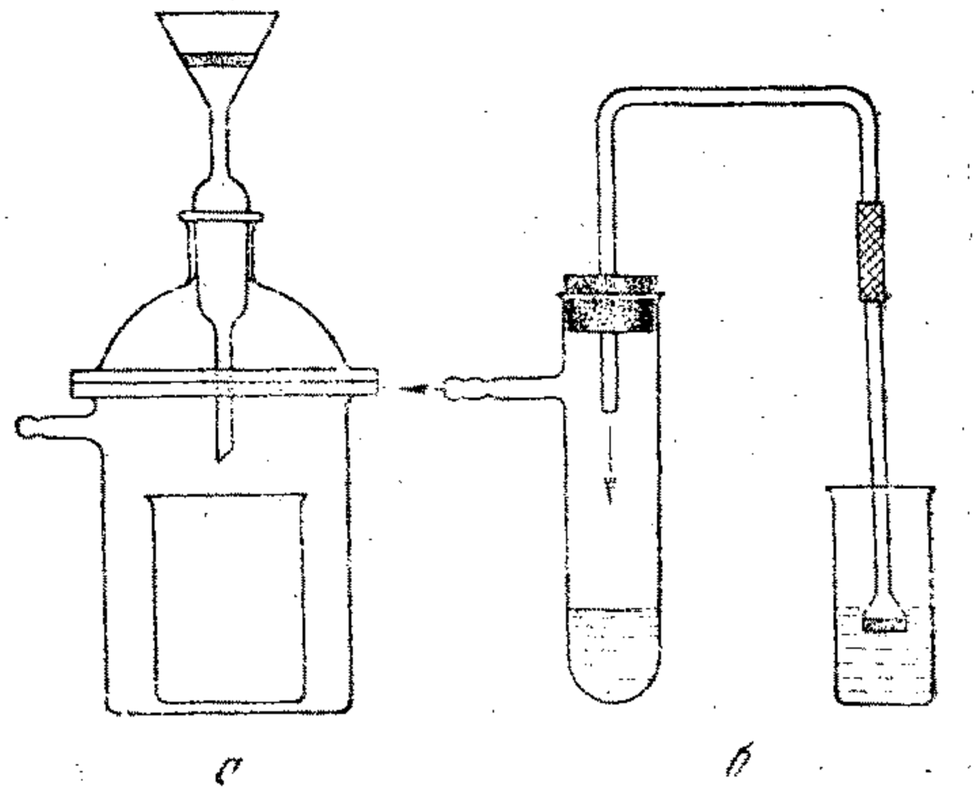


Рис. 97. Специальные приборы для фильтрования под вакуумом.

Если при фильтровании нужно сохранить только фильтрат, применяют специальные фильтры, состоящие из стеклянной трубки, конец которой закрывают пористой пластинкой (рис. 97,*б*). Трубку погружают в жидкость и соединяют с колбой или пробиркой для отсасывания, а ту в свою очередь—с вакуум-насосом. Фильтрат через пластинку всасывается в трубку и стекает в колбу (или пробирку для отсасывания).

В. ОЧИСТКА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Цель химического синтеза заключается в получении чистого вещества, продукты же реакции обычно бывают загрязнены остатками исходных веществ и продуктами побочных реакций. Поэтому их следует очистить. Выбор метода очистки веществ, полученных в результате реакции, зависит от физических и химических свойств этих веществ. Жидкости очищают путем перегонки, твердые вещества—кристаллизацией или сублимацией. Вещества, обладающие высокими давлениями пара, перегоняют при обычном давлении, труднолетучие и слаборастворимые в воде очищают путем перегонки с водяным паром, а также путем перегонки в вакууме. Предварительное разделение веществ обычно производят посредством экстракции.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Очистка путем кристаллизации основана на различной растворимости вещества и загрязняющих его примесей. Во время кристаллизации соблюдается следующий порядок операций:

1) приготовление нагретого до кипения насыщенного раствора вещества в соответственно подобранном растворителе;

2) фильтрование горячего раствора для отделения механических загрязнений и нерастворимых соединений (часто от прибавляемого для очистки активированного угля);

3) охлаждение раствора, что вызывает кристаллизацию вещества;

4) отделение кристаллов от маточного раствора;

5) промывание кристаллов и их сушка.

Кристаллизацию повторяют несколько раз до получения вещества с постоянной температурой плавления, т. е. не меняющейся при последующей кристаллизации.

Подбор растворителя. Выбор растворителя зависит от химических свойств очищаемого вещества. При этом часто можно руководствоваться

правилом, что соединения одного класса взаимно растворимы; так, например, хорошим растворителем для твердых высших сложных эфиров являются низшие эфиры, для высших спиртов—низшие спирты и т. д. В гомологическом ряду низшие члены легче растворимы, чем высшие. Вещества, обладающие ионной структурой, хорошо растворяются в растворителях с высокой диэлектрической постоянной, таких, как вода и спирт. Полярные соединения, как правило, лучше растворяются в полярных растворителях, таких, как вода, спирты, кетоны, сложные эфиры, кислоты и т. д., и, наоборот, значительно меньше растворимы в неполярных растворителях, таких, как бензол, четыреххлористый углерод и т. д.

Растворитель, выбранный для кристаллизации, должен отвечать следующим требованиям:

1) не должен реагировать с кристаллизуемым соединением;

2) должен обеспечивать большую разницу в растворимости кристаллизуемого вещества на холоду и при повышенной температуре;

3) должен лучше растворять основное (очищаемое) вещество, чем его загрязнения;

4) должен способствовать образованию устойчивых кристаллов;

5) должен легко удаляться с поверхности кристаллов путем испарения или отмывания.

Легколетучие растворители, как, например, эфир или сероуглерод, неудобны в употреблении, так как они слишком легко улетучиваются с поверхности раствора или кристаллов, оставляя трудно отмываемые загрязнения. При применении легко воспламеняющихся растворителей, особенно таких, которые образуют с воздухом взрывчатые смеси, растворение при нагревании следует вести очень осторожно. Особенно опасным в этом отношении является сероуглерод (табл. 6), у которого температура самовоспламенения (в отсутствие открытого пламени) не превышает 100°, а взрыв может наступить уже при соприкосновении его паров с поверхностью кипящей воды. Это и является причиной ограниченного применения сероуглерода в лабораторной практике.

Физические свойства некоторых растворителей приведены в табл. 6.

Таблица 6

Физические свойства некоторых растворителей

Растворитель	Плотность d_{20}^{20}	Температура кипения °С	Растворимость *г* в 100 *мл* воды	Температура воспламенения при 1 *am*	Пределы образования взрывчатых смесей паров с воздухом % объемн.	
					нижний	верхний
Ацетон	0,792	56,3	∞	—10	2	13
Бензол	0,879	80,1	—	—8	1,4	9,5
Хлороформ	1,476	61,2	0,82		Слабогорючий	
Четыреххлористый углерод	1,601	76,7	0,83		Негорючий	
Сероуглерод	1,266	46,3	0,2	—20	1	50
Этиловый спирт	0,789	78,3	∞	+8	3,5	20
Этиловый эфир	0,714	34,5	7,5	—40	1,7	48
Петролейный эфир	0,7—0,74	20—80	—	—10	1,4	8,0
Лигроин (тяжелый бензин)	0,77—0,79	130—200	—	+15	1,3	7,0
Метиловый спирт	0,790	64,7	∞	+6,5	7,0	37
Пиридин	0,977	115,5	∞		2,5	—
Толуол	0,867	110,8	—	+7	1,3	7

Растворитель и его количество можно подбирать по данным растворимости соединений, приводимых в таблицах справочников или в специальной литературе. При отсутствии литературных данных растворитель и его количество подбирают опытным путем. Для этого малое количество хорошо растертого вещества (около 0,1 *г*) помещают в пробирку, добавляют 1 *мл* растворителя, нагревают и наблюдают за растворением и кристаллизацией по охлаждении.

Чаще всего исследуют растворимость вещества, соблюдая следующую последовательность растворителей: вода, метиловый или этиловый спирт, уксусная кислота или этилацетат, хлороформ или четыреххлористый углерод, бензол и, наконец, петролейный эфир или лигроин. Если вещество не растворится в этих растворителях, испытывают его растворимость в диоксане, пиридине, нитробензоле, ацетоне и эфире. После того как будет найден подходящий растворитель, пробирку нагревают до кипения жидкости. Если вещество полностью не растворится, добавляют небольшое количество (0,5 *мл*) растворителя, нагревают до кипения и в случае необходимости всю операцию повторяют снова. После растворения вещества раствор охлаждают, чтобы вызвать кристаллизацию. В случае, если загрязнения плохо растворяются в выбранном растворителе, после добавления 1 *мл* растворителя раствор фильтруют горячим и далее проверяют растворимость осадка, обрабатывая его новыми порциями чистого растворителя.

Если исследуемое вещество хорошо растворяется в данном растворителе и не кристаллизуется из него даже при вымораживании, а в другом растворителе растворяется плохо, следует провести пробную кристаллизацию из смеси этих растворителей. С этой целью к горячему раствору данного вещества в первом растворителе по каплям добавляют второй растворитель (плохо растворяющий данное вещество) до тех пор, пока не образуется устойчивое помутнение. Этот раствор нагревают до получения прозрачного раствора и оставляют для кристаллизации. Смешивать между собой можно только взаимно-растворимые растворители.

Подобрав таким путем растворитель, приступают к перекристаллизации всего количества очищаемого вещества.

Растворение. Взвешенное количество сырого (неочищенного) продукта помещают в круглодонную или коническую колбу, снабженную обратным холодильником. В колбу кладут кусочки пористого фарфора или длинные капилляры, достигающие запаянным концом до середины горлышка колбы. После этого в колбу вливают необходимое количество растворителя и нагревают смесь до кипения. Если вещество полностью не растворится, через холодильник добавляют дополнительную порцию растворителя. Кипящий раствор должен быть прозрачным. Если при добавлении дополнительных порций растворителя количество нерастворившегося вещества не уменьшается, его следует отфильтровать.

Предварительное удаление загрязнений. Иногда твердый неочищенный продукт реакции содержит окрашенные загрязнения или примеси смолистых продуктов полимеризации или продуктов термического разложения. Такие загрязнения трудно отделяются кристаллизацией, и получаемые кристаллы часто содержат адсорбированные окрашенные примеси.

В подобных случаях в процессе кристаллизации раствор данного соединения кипятят с веществом, адсорбирующим загрязнения. Для этой цели чаще всего применяют костяной или древесный активированный уголь.

Адсорбционная способность активированного угля зависит от многих факторов и в значительной степени—от рода применяемого раство-

рителя. Лучше всего обесцвечиваются водные растворы. Адсорбционная способность угля убывает в следующем ряду растворителей: вода, этиловый спирт, метиловый спирт, уксусная кислота, ацетон, хлороформ. Чтобы избежать адсорбции основного продукта, не следует брать слишком много угля. Обычно его добавляют в количестве 1—2% от количества очищаемого продукта.

После растворения вещества к раствору добавляют уголь (во избежание вскипания раствора уголь нельзя добавлять к очень горячему раствору) и смесь кипятят с обратным холодильником 5—10 минут. Горячий раствор фильтруют по одному из описанных ниже методов и прозрачный фильтрат оставляют для кристаллизации.

Кроме угля, для адсорбции часто применяют силикагель, окись алюминия, кизельгур, мел, тальк и другие адсорбенты.

Фильтрование горячего раствора. При фильтровании горячего насыщенного раствора необходимо процесс проводить возможно быстрее, чтобы предотвратить потери вещества за счет его кристаллизации на фильтре или в трубке воронки.

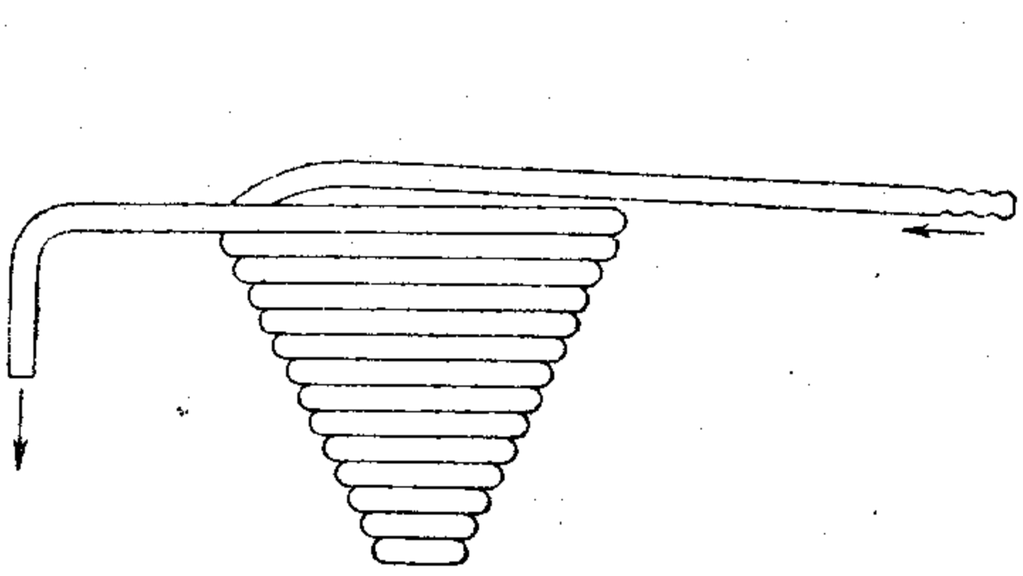


Рис. 98. Змеевик для обогрева химической воронки.

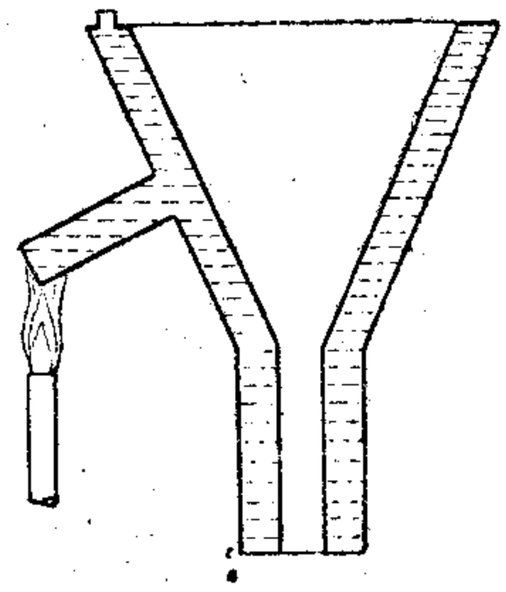


Рис. 99. Обогреватель воронки для горячего фильтрования.

Для этой цели обыкновенную или быстрофильтрующую воронку помещают в нагреватель. Таким нагревателем может служить спираль из медной трубки, через которую пропускается горячая вода (рис. 98), или медная или жестяная воронка с двойными стенками (рис. 99). Полость между стенками такой воронки сначала заполняют водой, вставляют в нее стеклянную воронку со складчатым фильтром, затем боковой отросток воронки, также заполненный водой, нагревают пламенем горелки до начала кипения воды. После этого выключают горелку, смачивают фильтр чистым растворителем и фильтруют горячий раствор обычным образом.

Выделение кристаллов из раствора. Загрязнения, содержащиеся в растворе, всегда адсорбируются на поверхности кристаллов. У крупных кристаллов отношение поверхности к объему значительно меньше, чем у мелких кристаллов, поэтому мелкокристаллические вещества, у которых общая поверхность кристаллов, способных адсорбировать загрязнения, больше, чем у крупнокристаллических веществ, всегда более загрязнены.

Для образования крупных кристаллов вещества горячий раствор нужно охлаждать медленно. Быстрое снижение температуры вызывает внезапное пересыщение раствора и ведет к образованию мелкокристаллического или даже аморфного осадка. Некоторые вещества трудно кристаллизуются даже при охлаждении раствора. Это явление чаще всего связано с очень медленным ростом кристаллов или очень медленным образованием так называемых центров кристаллизации. В первом случае кристаллизация всегда продолжается очень долго. Если же в растворе

плохо образуются центры кристаллизации, кристаллизацию можно ускорить, потирая о стенки сосуда стеклянной палочкой или внося в переохлажденный раствор в виде затравки несколько кристалликов чистого вещества. Если чистого вещества в лаборатории нет, небольшое количество его, достаточное для затравки, можно получить путем быстрого испарения нескольких капель раствора на часовом стекле.

Отделение кристаллов. Выкристаллизовавшееся вещество отделяют от маточного раствора путем отсасывания под уменьшенным давлением. После отсасывания вакуум отключают, кристаллы заливают небольшим количеством чистого растворителя, перемешивают стеклянной палочкой, снова включают вакуум и отсасывают раствор. Чаще всего достаточно двух- или трехкратной промывки кристаллов небольшим количеством холодного растворителя, или даже однократной, если вещество легко растворимо. После отсасывания и промывки осадок отжимают на воронке шпателем или широкой стеклянной пробкой для более тщательного отделении фильтрата, а затем переносят в кристаллизатор или на фильтровальную бумагу.

Сушка кристаллов. Наиболее простым методом сушки является сушка негигроскопических низкоплавких веществ на воздухе. Однако лучшим и более часто применяемым методом является постепенная сушка вещества в обычных эксикаторах или вакуум-эксикаторах с наполнителем, который по своим свойствам должен соответствовать природе растворителя и высушиваемого вещества (хлористый кальций, концентрированная серная кислота, силикагель, едкий натр, пятиокись фосфора и парафин). Высокоплавкие вещества можно сушить непосредственно на воронке Бюхнера. Для этого последнюю накрывают воронкой из тугоплавкого стекла, трубку которой нагревают пламенем горелки, и таким образом через осадок пропускают ток нагретого воздуха (рис. 100).

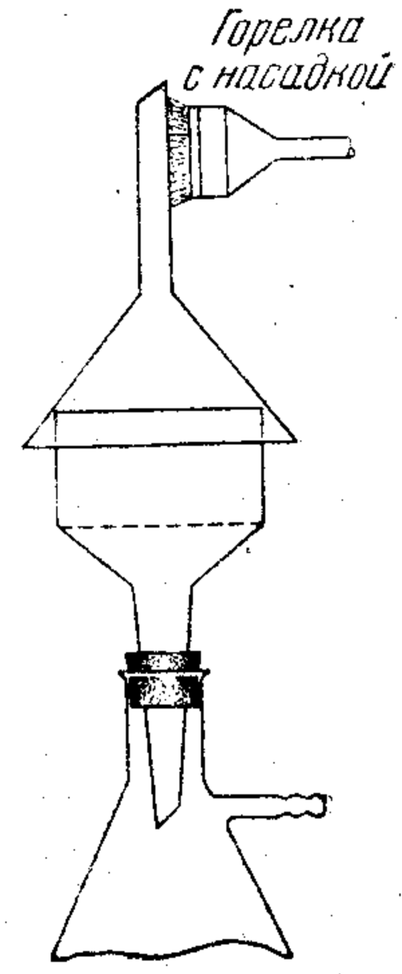


Рис. 100. **Прибор для высушивания кристаллов.**

Вещества, устойчивые к действию воздуха и температуры, можно сушить в сушильном шкафу. Температура шкафа должна быть на 20—50° ниже температуры плавления данного вещества.

Кристаллизация низкоплавких веществ

Из горячего раствора вещества с низкой температурой плавления часто выделяются в виде масла, которое затвердевает только при продолжительном охлаждении, часто адсорбируя при этом первоначальные загрязнения. Для того чтобы такое вещество закристаллизовалось, раствор должен быть пересыщенным при температуре ниже температуры плавления данного вещества под его раствором. Если же раствор становится пересыщенным при температуре выше температуры плавления данного вещества под его раствором, оно выделяется в жидком виде («масло»). В таком случае раствор разбавляют чистым растворителем, нагревают до растворения масла и снова охлаждают. Эту операцию следует повторять несколько раз, так как температуры плавления соединений под их растворами обычно неизвестны. Поэтому условия кристаллизации обычно в каждом случае подбирают опытным путем.

Кристаллизация из смешанных растворителей ведется по способу, описанному выше (стр. 103). Чаще всего растворители применяют в сле-

дующих сочетаниях (первый растворяет вещество, а второй служит для его высаживания):

Ацетон—вода
Ацетон—бензол
Ацетон—хлороформ
Ацетон—петролейный эфир
Спирт—вода
Спирт—эфир
Спирт—хлороформ
Бензол—спирт
Бензол—пиридин
Бензол—хлороформ
Хлороформ—эфир
Хлороформ—уксусная кислота
Уксусная кислота—вода
Пиридин—вода
Диоксан—вода

Дробная кристаллизация

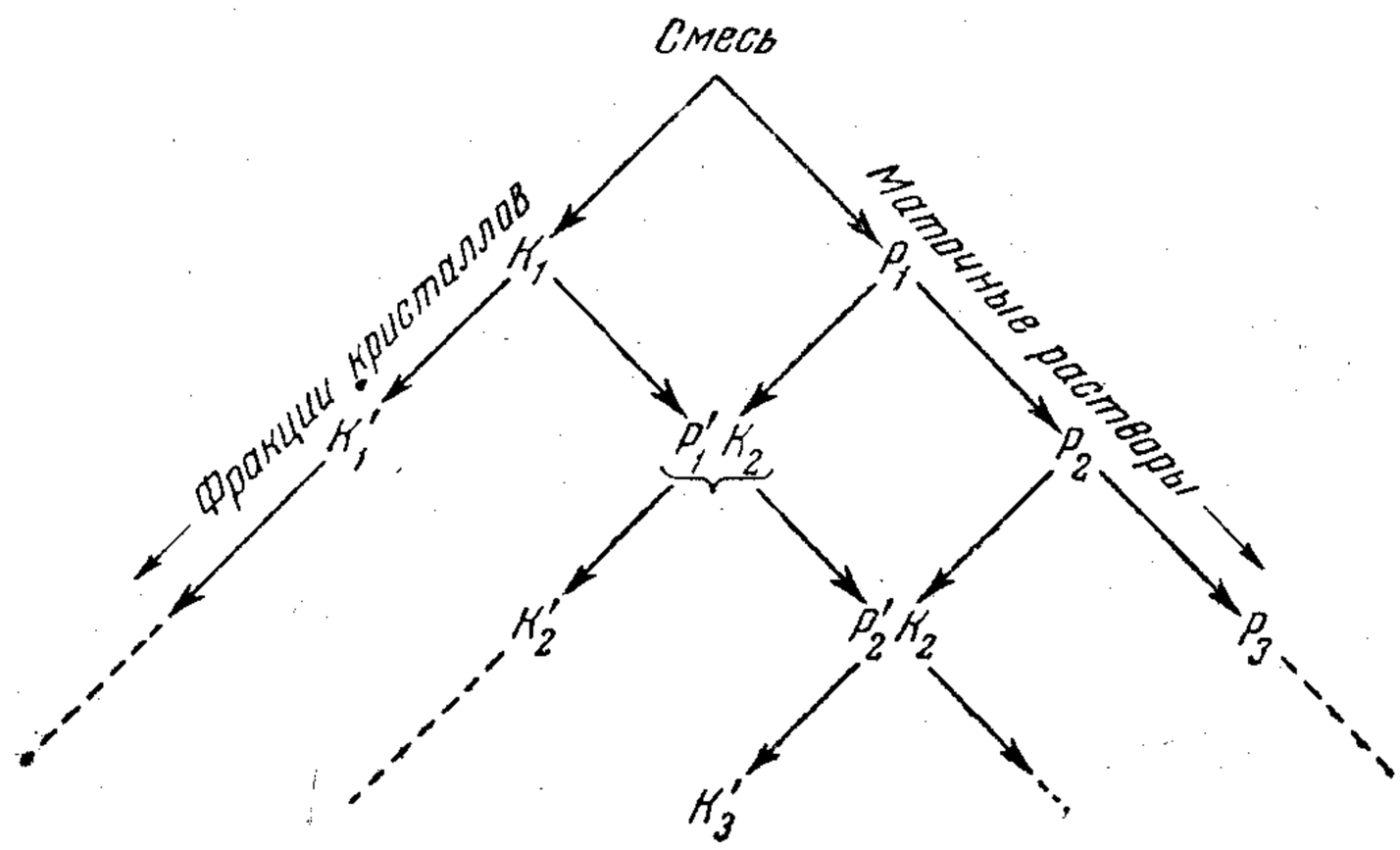
Дробной кристаллизацией разделяют два или несколько веществ, используя их различную растворимость. Выделяют фракцию кристаллов, определяют ее температуру плавления и повторяют перекристаллизацию выделенного вещества до тех пор, пока не получится чистое вещество с постоянной температурой плавления.

Дробную кристаллизацию применяют при синтезе органических препаратов в тех случаях, когда смесь твердых веществ нельзя разделить путем простой кристаллизации, разгонки, экстракции или сублимации. Одним из примеров ее применения является разделение *о*-, *м*- и *п*-производных бензола. Как правило, дробную кристаллизацию применяют, когда вещества, входящие в состав смеси, обладают близкими химическими свойствами.

Кристаллизацию смеси веществ ведут по описанному выше способу; после отделения первой фракции кристаллов K_1 маточный раствор P_1 упаривают для удаления части растворителя и оставляют для повторной кристаллизации. После отделения второй фракции кристаллов K_2 маточный раствор P_2 снова упаривают и повторяют все операции, насколько это позволяет объем растворителя.

Первую из полученных фракций кристаллов K_1 повторно кристаллизуют из чистого растворителя и получают таким образом новую фракцию кристаллов K_1' и маточный раствор P_1', который используют для кристаллизации второй фракции (K_2) по схеме:

Схема кристаллизации смеси двух веществ



Кристаллизацию ведут до получения фракции кристаллов с постоянной температурой плавления.

Дробная кристаллизация может быть осуществлена также путем ступенчатого охлаждения раствора, что практикуется в тех случаях,

когда одно из веществ, входящих в состав смеси, хорошо растворимо в данном растворителе только при нагревании, а для второго вещества растворимость мало зависит от температуры. Нагретый до кипения раствор такой смеси охлаждают до определенной температуры, кристаллизуют из него бóльшую часть первого вещества, а после дальнейшего охлаждения маточного раствора получают фракцию, обогащенную вторым компонентом смеси.

Если описанную выше классическую схему дробной кристаллизации почему-либо нельзя осуществить, то отдельные фракции кристаллов можно получить путем фракционного высаживания вещества из раствора с помощью растворителя, плохо растворяющего данное вещество.

Кристаллизация в атмосфере инертного газа

Вещества, разлагающиеся под действием кислорода воздуха, следует кристаллизовать в атмосфере инертного газа: азота или CO_2. Применяемый для этой цели прибор изображен на рис. 101. Вещество помещают в круглодонную колбу *1* и к подводящей трубке, впаянной в пробку на шлифе, присоединяют баллон или другой источник инертного газа. Открывают краны *6* и *8* и через кран *7* пропускают ток инертного газа. Через некоторое время, продолжая пропускать газ, закрывают кран *6*, а затем одновременно закрывают краны *7* и *8*, прекращая подачу газа. В капельную воронку *3* при закрытом кране *6* вливают растворитель, а затем, открыв краны *7* и *8* и пропуская через аппарат медленный ток газа, приливают в колбу *1*, через обратный холодильник *2*, растворитель (открыв кран *6*). Колбу нагревают до полного растворения вещества. После охлаждения полученного раствора и кристаллизации вещества краны *6* и *7* закрывают, а кран *8* соединяют с водоструйным или масляным насосом; включают насос и отсасывают жидкость через фильтр *4* в колбу Бунзена. Кристаллы очищенного соединения собираются на фильтре *4*. В случае необходимости кристаллизацию повторяют. Удобно фильтрующую пластинку *4* припаять к концу трубки, опущенному в колбу *1*; другой конец соединить непосредственно с приемником *5*, а воронку с впаянной пластинкой *4* исключить. При отсасывании кристаллы задержатся пластинкой, а фильтрат перетечет в колбу *5*.

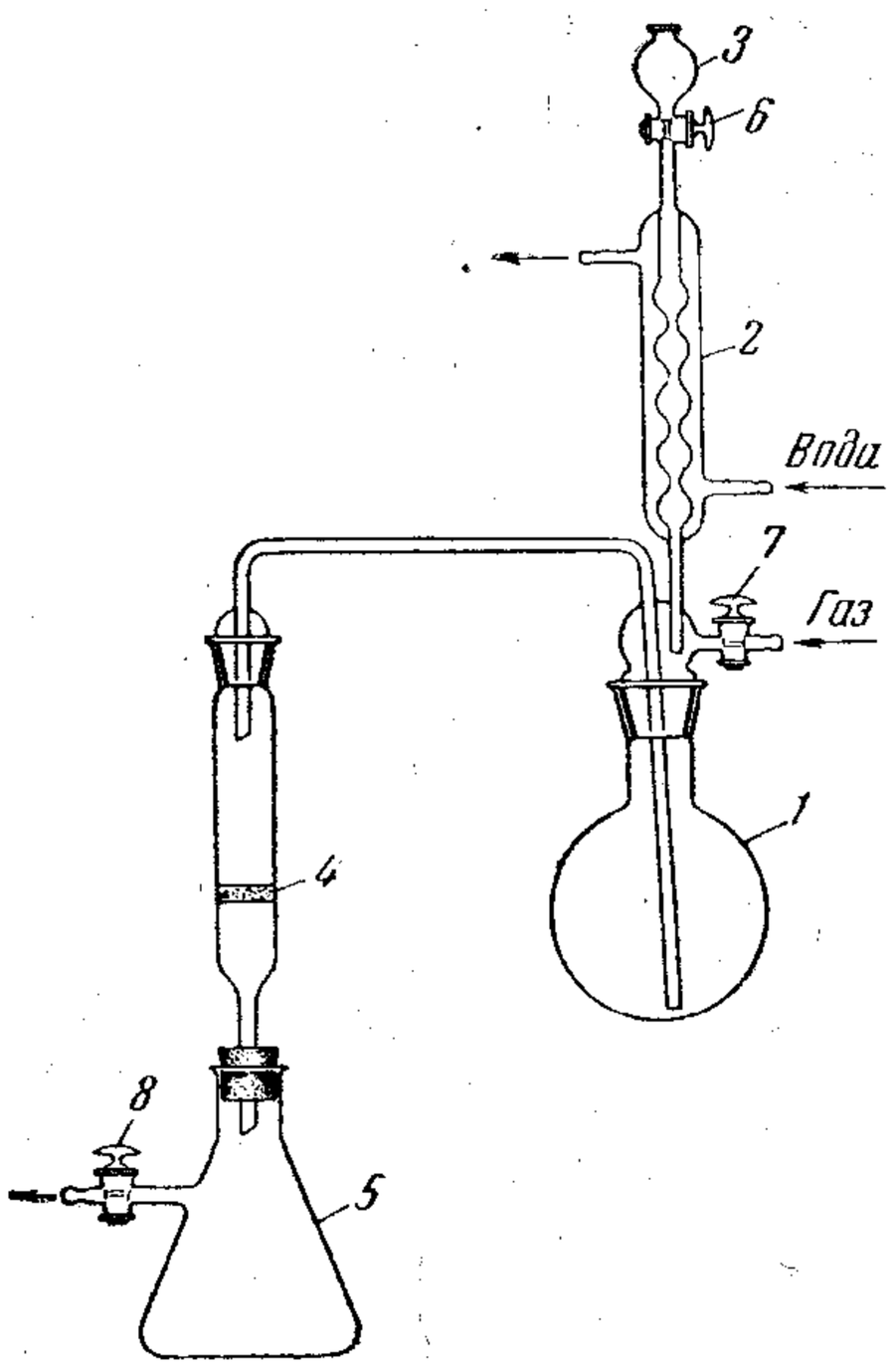


Рис. 101. Прибор для кристаллизации в атмосфере инертного газа:
1—круглодонная колба; *2*—обратный холодильник; *3*—капельная воронка; *4*—стеклянная пористая пластинка (фильтр); *5*—колба для отсасывания; *6*, *7*, *8*—краны.

Удаление растворителя

Растворитель можно удалять путем упаривания маточного раствора. Для того чтобы сохранить (регенерировать) использованный растворитель, основную массу его можно удалить из раствора обычной перегонкой. На рис. 102 изображен удобный прибор, в котором растворитель отгоняют при небольшом вакууме; это позволяет сильно сэкономить время.

ЭКСТРАКЦИЯ

Периодическая экстракция растворов

Простейший вид экстракции заключается во встряхивании раствора, взвеси или эмульсии вещества в определенном растворителе (чаще всего в воде) с другим растворителем, не смешивающимся с первым. Растворитель, применяемый для экстракции, должен лучше растворять экстрагируемое вещество, чем растворитель, из которого это вещество экстрагируется.

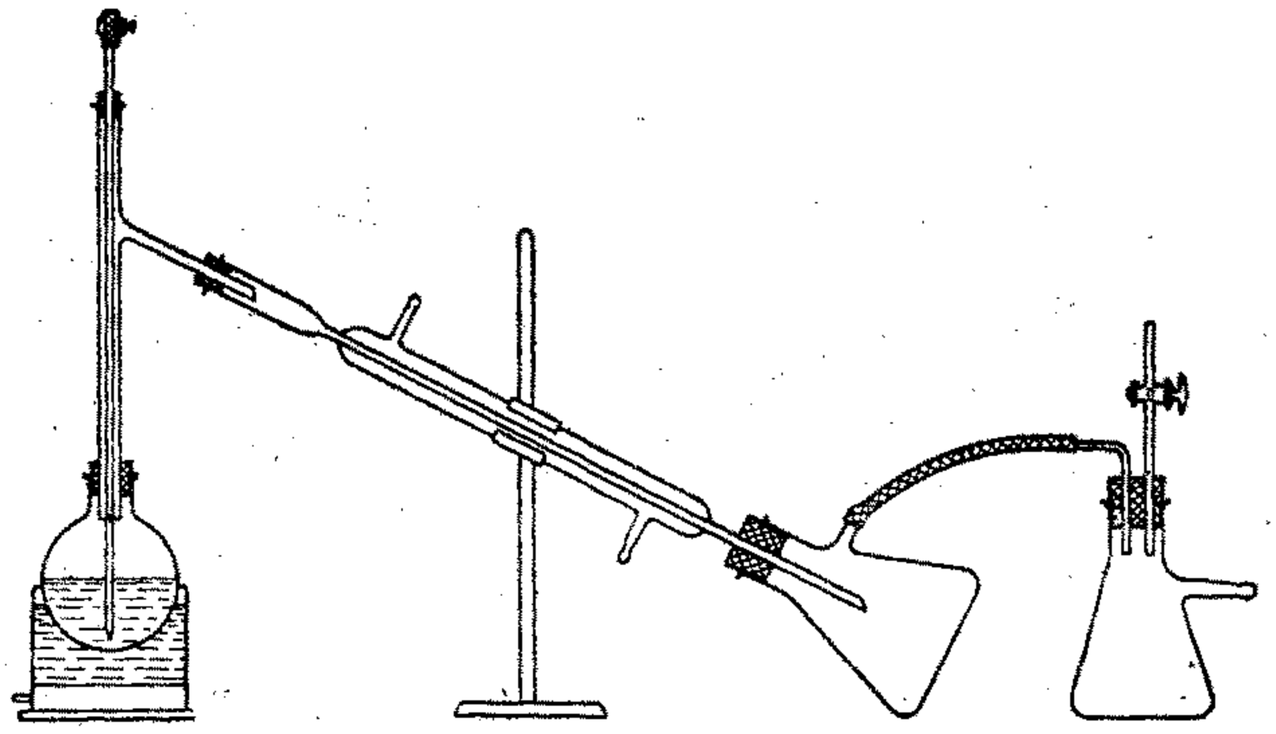


Рис. 102. Прибор для отгонки растворителя в вакууме.

Для экстракции органических соединений из водных растворов и смесей веществ с водой наиболее часто применяют этиловый, изопропиловый и петролейный эфиры, бензол, бензин, хлороформ и четыреххлористый углерод. При этом выбирают тот растворитель, в котором лучше всего растворяется экстрагируемое вещество (данные о растворимости см. в таблицах справочников), или же тот, который легче удалить из вытяжки. Вещества, растворенные в воде, часто извлекают эфиром, который обладает очень низкой температурой кипения (36°) и большой способностью растворять органические соединения. Недостатком его является легкая воспламеняемость и относительно большая растворимость в воде (7,5 *г* на 100 *г* воды). Вода в эфире растворяется в значительно меньшем количестве (около 2 *г* на 100 *г* эфира).

Периодическую экстракцию проводят в толстостенных грушеобразных или цилиндрических делительных воронках. Верхнюю пришлифованную пробку и нижний кран необходимо смазывать вазелином.

Раствор или взвесь выливают в делительную воронку и добавляют около половины предназначенного для экстракции количества эфира (или какого-либо другого растворителя). Введение всего количества растворителя сразу нецелесообразно, так как эффективность извлечения в этом случае уменьшится. Общее количество жидкости в делительной воронке не должно превышать $^3/_4$ ее объема. Делительную воронку закрывают пробкой и сильно встряхивают в течение нескольких секунд, причем во время встряхивания верхнюю пробку поддерживают одной рукой, а кран на спускной трубке—другой. Делительную воронку следует встряхивать энергично до образования неустойчивой эмульсии эфира с водой, что способствует более тщательному смешиванию двух жидких фаз. Затем воронку перевертывают вверх трубкой, придерживая пробку, и открывают кран воронки для выравнивания давлений. Давление пара эфира при комнатной температуре (10—20°) довольно велико и со-

ставляет от 300 до 500 *мм* рт. ст. После того как собравшийся в воронке пар эфира выйдет через открытый кран и давление сравняется с внешним давлением, кран закрывают. Затем вновь встряхивают жидкости и вновь выравнивают давление; операцию повторяют несколько раз. По окончании встряхивания делительную воронку помещают в соответствующую подставку, приоткрывают пробку и дают жидкости полностью расслоиться на два слоя, причем оба слоя (эфирный и водный) должны быть совершенно прозрачны. Далее открывают кран и спускают водный слой в стакан или коническую колбу.

Эфирную вытяжку через верхнее отверстие делительной воронки выливают в отдельный сосуд, водный раствор снова переносят в делительную воронку и извлекают экстрагируемое вещество новой порцией эфира, поступая точно так же, как и в первый раз. Экстрагирование повторяют, пока не будет использовано все количество эфира, предназначенное для этого. Если соединение плохо растворяется в эфире, следует проверить полноту извлечения его из водного слоя. Для этого проводят дополнительную операцию экстрагирования небольшим количеством чистого эфира и несколько капель экстракта выпаривают на стекле, оценивая на глаз количество остающегося остатка. Эфирные вытяжки собирают в один сосуд и сушат с помощью соответствующего осушающего средства (хлористый кальций, сульфат магния и т. д.).

После сушки вытяжку фильтруют через складчатый фильтр, затем удаляют эфир, выпаривая его на водяной бане, а остаток очищают путем кристаллизации, сублимации или перегонки.

Часто, особенно при экстрагировании водных щелочных растворов, образуются эмульсии, которые с большим трудом разделяются на два слоя. В этих случаях разделяют слои одним из следующих приемов:

1) через делительную воронку продувают ток воздуха;
2) водный слой насыщают поваренной солью;
3) добавляют несколько капель растворителя, уменьшающего поверхностное натяжение (спирт, ацетон, бензол и т. д.).

Химическое разделение веществ в присутствии органических растворителей

Из раствора смеси нескольких веществ в органическом растворителе можно выделить отдельные компоненты, используя различие их химических свойств. Это достигается встряхиванием такого раствора в делительной воронке с водным раствором кислоты, если, например, желают отделить амины, или водным раствором соды или щелочи, если нужно отделить вещество кислого характера. Концентрированные кислоты, например серную, применяют для отделения насыщенных углеводородов от ненасыщенных, тиофена от бензола, спиртов и эфиров от хлоралканов и т. д. Эту операцию обычно выполняют так же, как и обычную экстракцию. Разница заключается в том, что данная операция основана на проведении химической реакции, а не на различной растворимости вещества в разных растворителях (как при простой экстракции).

Непрерывная экстракция растворов

В тех случаях, когда экстрагируемое вещество лучше растворяется в воде, чем в органических растворителях, периодическую экстракцию не применяют, так как в этом случае потребовалось бы большое количество растворителя. Это затруднение можно легко избежать, проводя непрерывную экстракцию в специальных приборах. В зависимости от того,

легче ли растворитель или тяжелее экстрагируемого раствора, применяют тот или другой тип прибора.

На рис. 103 изображен простейший прибор, применяемый для экстракции жидкости более легким растворителем, например эфиром или бензолом. Растворитель нагревают до кипения в колбе *1*. Пары растворителя через трубку *2* попадают в холодильник, и конденсат стекает в воронку *3*; через трубку воронки растворитель попадает в нижнюю часть пробирки *4* и, поднимаясь на поверхность раствора, извлекает растворенное в нем вещество. Экстракт через боковую трубку стекает в колбу *1*. Применяют также экстракторы, отдельные части которых соединяются на шлифах, а трубка воронки *3* заканчивается пористой стеклянной пластинкой № 1; проходя через эту пластинку, растворитель лучше диспергируется в растворе, а следовательно, и лучше экстрагирует.

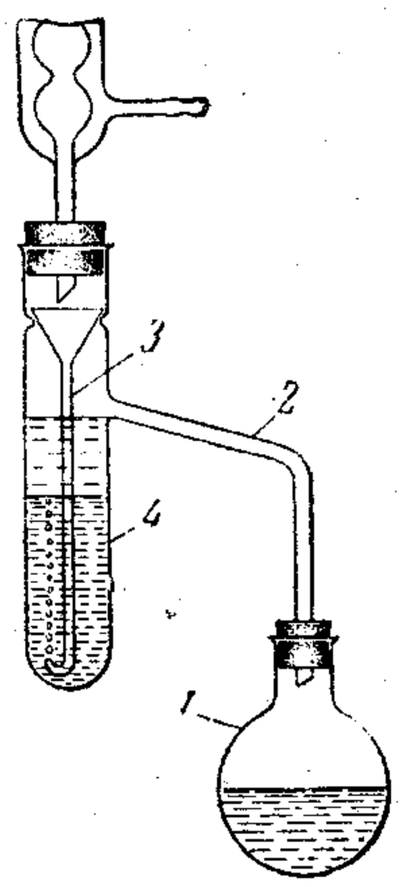


Рис. 103. Прибор для экстракции легким растворителем:

1—круглодонная колба; *2*—пароотводная трубка; *3*—воронка; *4*—пробирка.

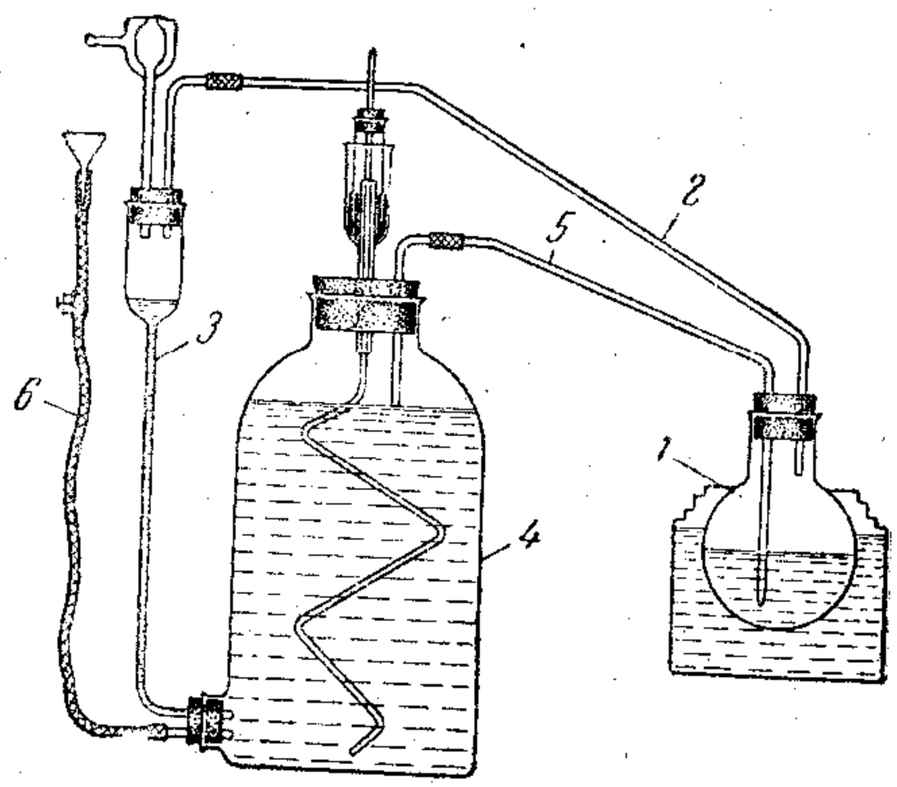


Рис. 104. Прибор для экстракции большого количества раствора легким растворителем:

1—круглодонная колба; *2*—пароотводная трубка; *3*—трубка для стока конденсированного растворителя; *4*—экстракционная склянка; *5*—трубка для стока экстракта; *6*—трубка для подачи раствора на экстракцию.

Простой лабораторный прибор для экстракции большого количества жидкости более легким растворителем изображен на рис. 104. Его легко собрать самому. В большую склянку (емкостью 2—3 *л*), снабженную мешалкой с ртутным затвором, наливают (почти доверху) экстрагируемую жидкость. В колбу *1* помещают растворитель и нагревают на водяной бане до кипения. Пары растворителя из колбы *1* через трубку *2* проходят в верхнюю часть трубки *3*, а затем в обратный холодильник. Конденсат через трубку *3* стекает в сосуд *4*, поднимается вверх и собирается на поверхности раствора уже в виде экстракта. Через трубку *5*, погруженную в растворитель, экстракт стекает в колбу *1*. Трубку *6*, оканчивающуюся воронкой, наполняют экстрагируемым раствором; она служит для регулирования уровня жидкости в склянке *4*. Если экстракт в колбе *1* становится слишком концентрированным, то прибор охлаждают, колбу *1* отключают, экстракт сливают, а колбу заполняют новой порцией растворителя.

На рис. 105 также изображен прибор для экстракции большого количества вещества; отдельные части этого прибора соединены на шлифах.

Приборы для непрерывной экстракции жидкости тяжелыми растворителями (например, $CHCl_3$, CCl_4) изображены на рис. 106. Удобная насадка к прибору для экстракции показана на рис. 107.

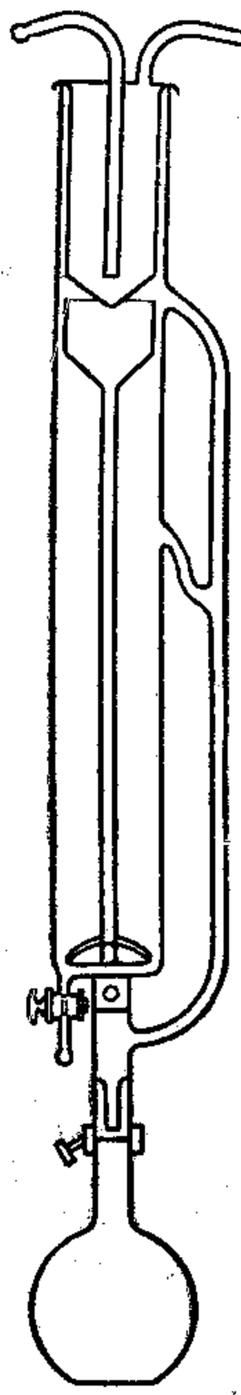


Рис. 105. Прибор, собранный на шлифах, для экстракции большого количества раствора легким растворителем.

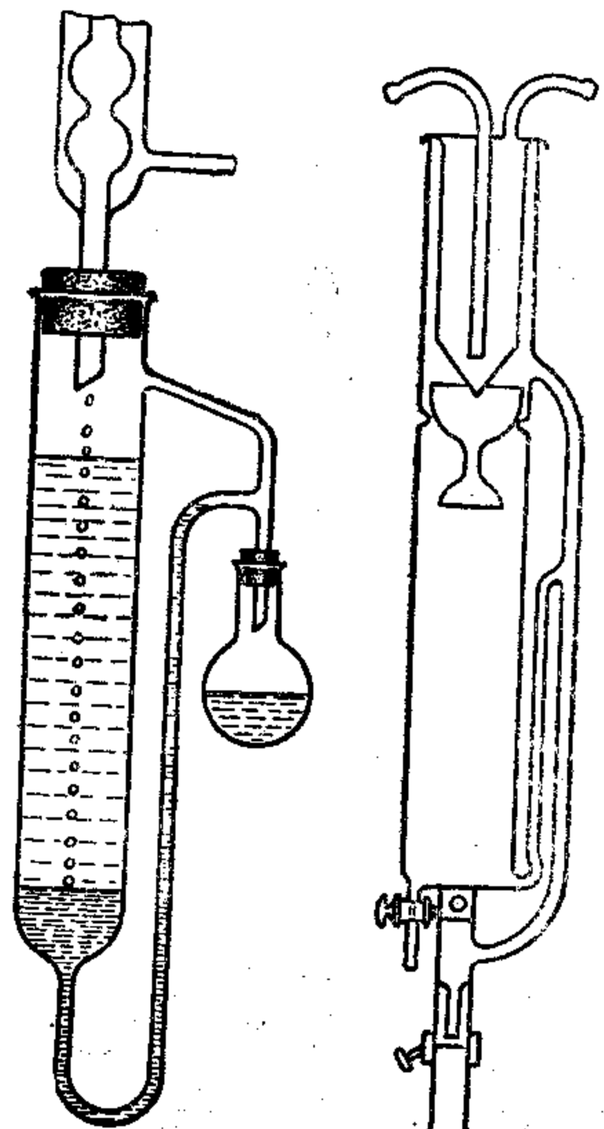


Рис. 106. Приборы для экстракции раствора тяжелым растворителем.

Экстракция твердых веществ

Экстракцию твердых веществ проводят в так называемых аппаратах Сокслета (рис. 108). К колбе *1*, частично заполненной растворителем, присоединяют специальную насадку. Верхнее отверстие насадки при помощи резиновой пробки соединяют с обратным холодильником. Внутри насадки помещают гильзу из фильтровальной бумаги *2*, наполненную экстрагируемым материалом. По окончании сборки прибора растворитель в колбе *1* нагревают до кипения, и пары его через трубку *3* поступают в холодильник; конденсат стекает в гильзу *2*. Экстракт переливается через трубку *4* обратно в колбу *1*. Поскольку скорость экстракции в значительной степени зависит от температуры, часто применяют специальные насадки, обогреваемые парами растворителя (рис. 109). В продаже имеются готовые аппараты Сокслета на шлифах, пришлифованные насадки для гильз, насадки со стеклянными пористыми пластинками.

СУБЛИМАЦИЯ

В зависимости от температуры разложения вещества сублимацию, как и дистилляцию, можно проводить при обычном давлении или в вакууме. Наиболее простое приспособление для возгонки малого количества вещества изображено на рис. 110. Вещество помещают в фарфоровую чашку, покрытую перфорированной асбестовой плиткой. Чашку накрывают

стеклянной воронкой, отводящую трубку которой закрывают ватным тампоном. При нагревании чашки пары вещества через отверстия в асбестовой плитке попадают в холодное пространство и кристаллизуются на стенках воронки.

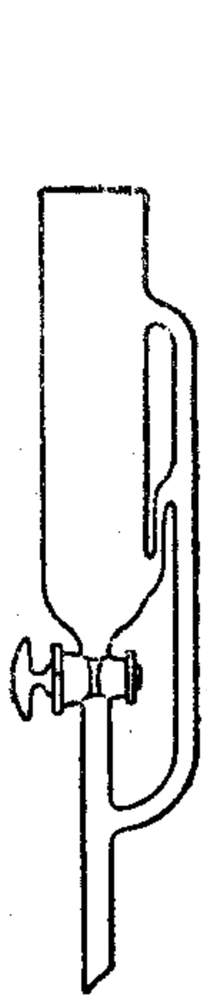


Рис. 107. Насадка к прибору для экстракции жидкости.

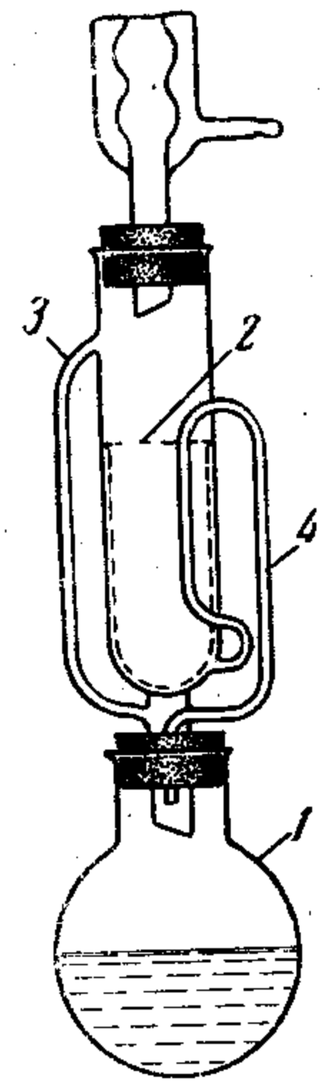


Рис. 108. Аппарат Сокслета:

1—круглодонная колба; *2*—гильза; *3*—пароотводная трубка; *4*—трубка для стока экстракта.

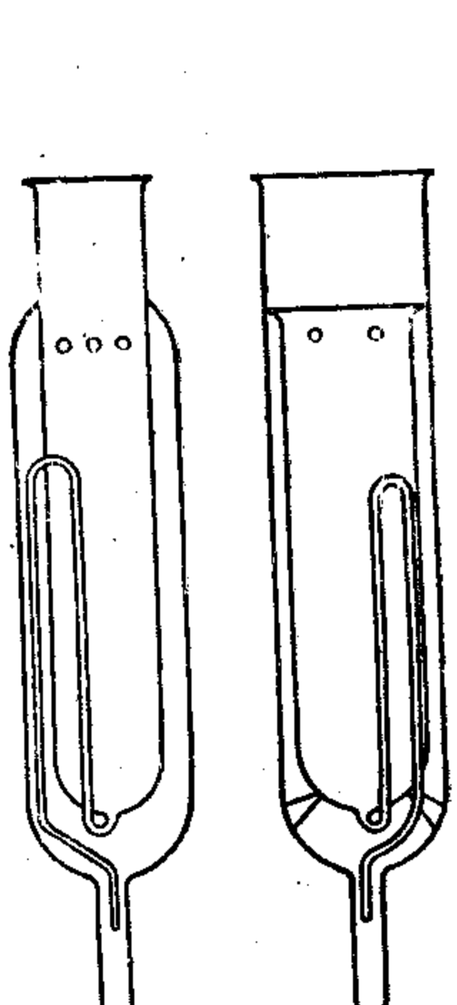


Рис. 109. Насадки с обогреваемой рубашкой к прибору для экстракции твердого вещества.

Описанное приспособление обычно применяют только для качественных проб.

Большой производительности сублимации можно достичь, пользуясь аппаратом (рис. 111), в котором возгонку вещества ведут в токе воздуха

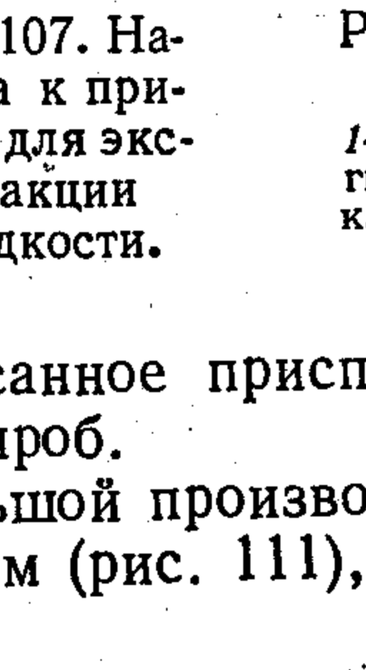


Рис. 110. Прибор для возгонки небольшого количества вещества.

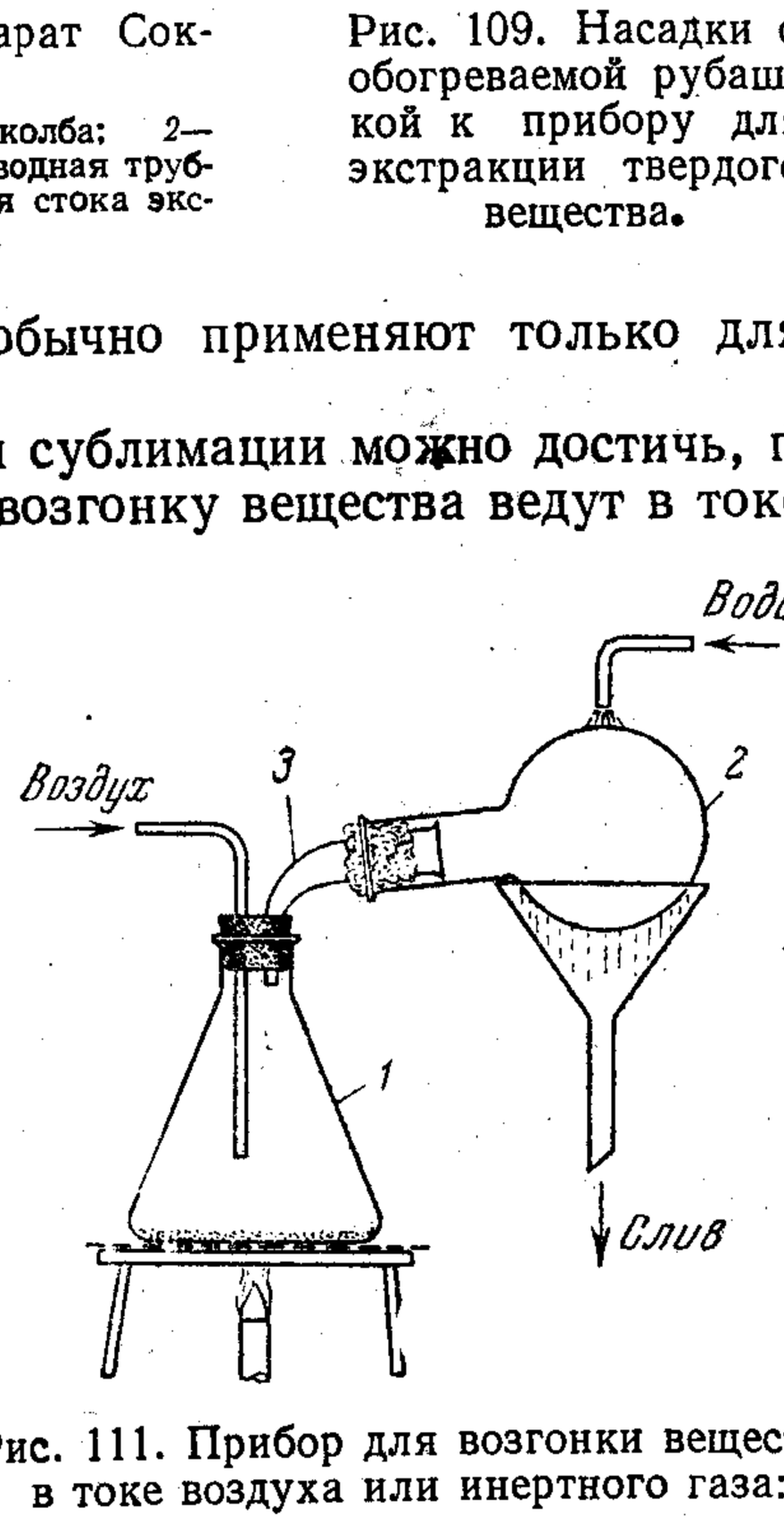


Рис. 111. Прибор для возгонки вещества в токе воздуха или инертного газа:

1—коническая колба из тугоплавкого стекла; *2*—круглодонная колба; *3*—алонж.

или инертного газа (азота, двуокиси углерода). Сублимируемое вещество помещают в коническую колбу *1* из тугоплавкого стекла и нагревают на асбестовой сетке. Пары вещества увлекаются током газа (или воздуха), попадают в круглодонную колбу *2* и конденсируются на ее стенках,

охлаждаемых током воды. Пространство между алонжем *3* и горлышком колбы *2* заполняют стеклянной ватой.

В процессе сублимации колбу с веществом следует нагревать очень осторожно. Небольшое перегревание может способствовать быстрому

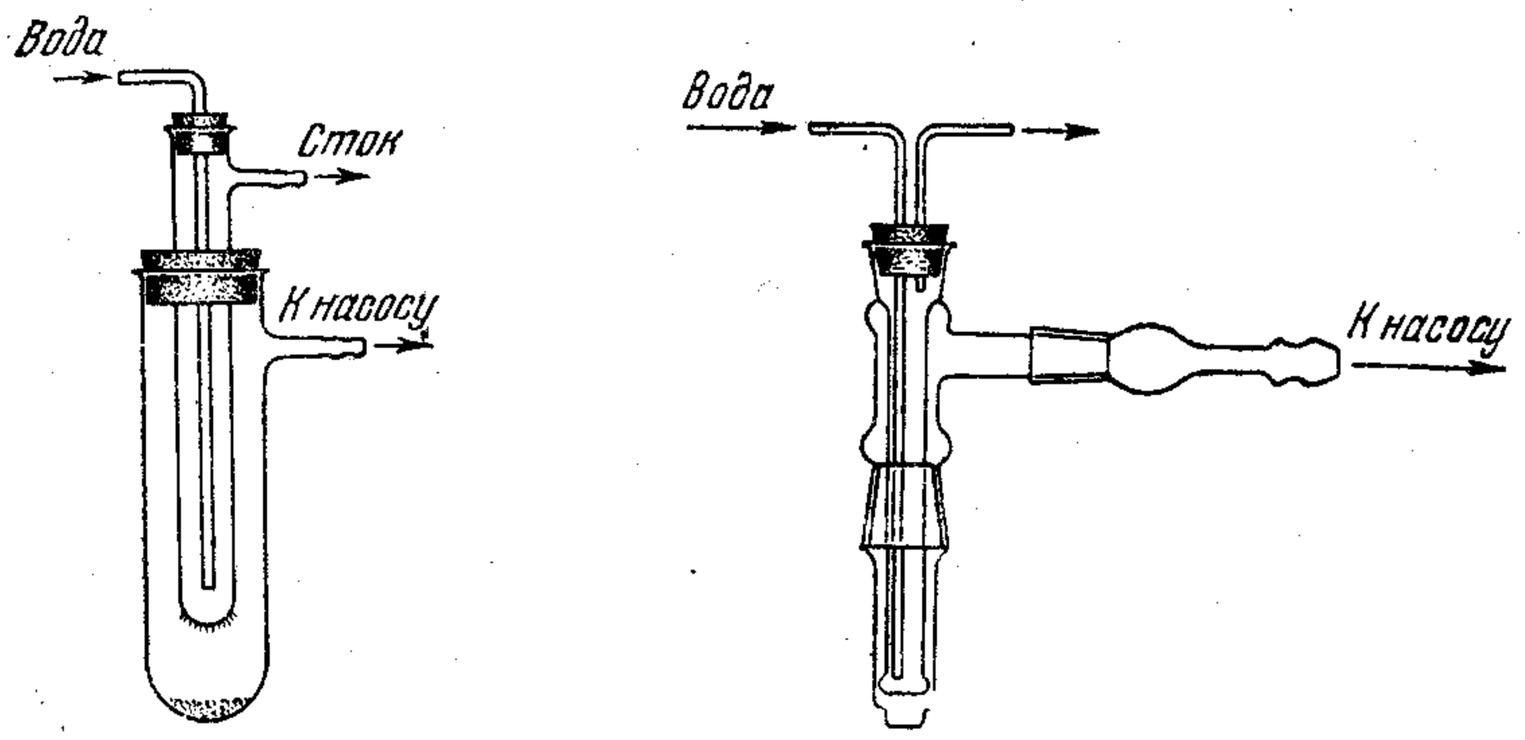


Рис. 112. Приборы для возгонки небольшого количества вещества при пониженном давлении.

термическому разложению сублимируемого вещества. Этой опасности можно избежать, проводя возгонку в вакууме. Наиболее простые приборы, отдельные части которых соединены на резиновых пробках (или на шлифах), изображены на рис. 112. В колбу или пробирку для фильтрования из тугоплавкого стекла помещают маленький холодильник (так называемый «холодный палец»), охлаждаемый холодной водой. Очищаемое вещество в небольшом количестве помещают в сосуд; сублимат осаждается на стенках «холодного пальца». На рис. 113 изображен прибор для возгонки большого количества.

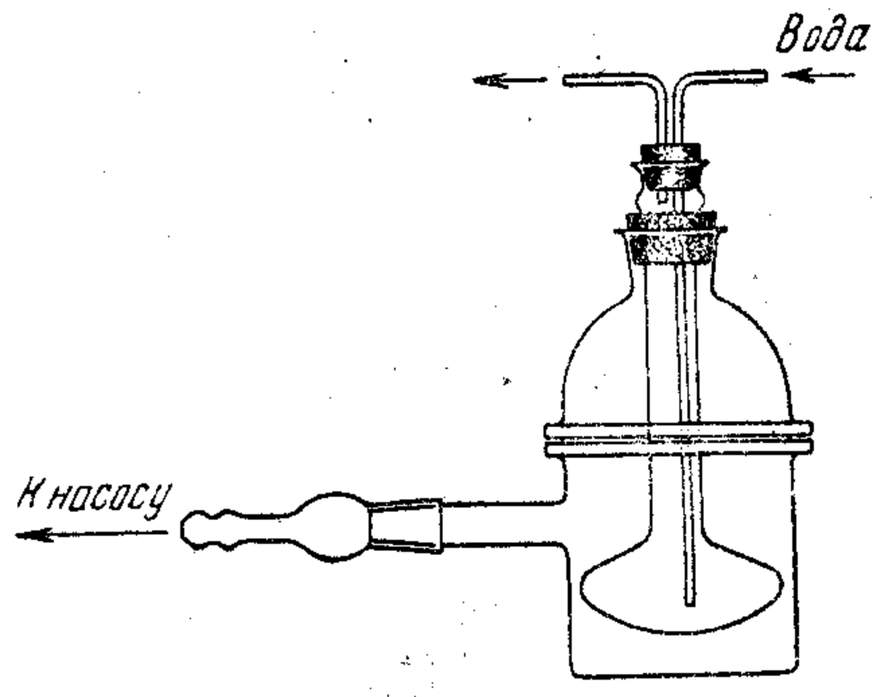


Рис. 113. Прибор для возгонки большого количества вещества при пониженном давлении.

Вещества, которые легко разлагаются при высокой температуре и обладают относительно малым давлением пара, можно сублимировать только в специальных приборах в высоком вакууме.

СУШКА

Сушка твердых органических веществ

Наиболее часто применяемый метод сушки твердых веществ—это сушка в вакуум-эксикаторе. На рис. 114 представлены чаще всего употребляемые типы эксикаторов. Эксикаторы *А* и *Б*, заполненные твердым или жидким осушителем, можно применять при давлении не ниже 500 *мм* рт. ст.; эксикатор типа *В*—при давлении 20 *мм* рт. ст.

Осушающий агент подбирают в зависимости от химических свойств высушиваемого вещества. Чаще всего на дне эксикатора помещают безводный хлористый кальций или концентрированную серную кислоту. Серную кислоту применяют также для удаления остатков эфира, спирта,

основных веществ—анилина, пиридина и т. д. В эксикатор, содержащий серную кислоту, иногда вставляют чашечку с твердым едким натром. В заполненный жидкостью эксикатор, на его дно, часто помещают несколько крупных осколков стекла, чтобы предотвратить разбрызгивание жидкости во время переноса эксикатора.

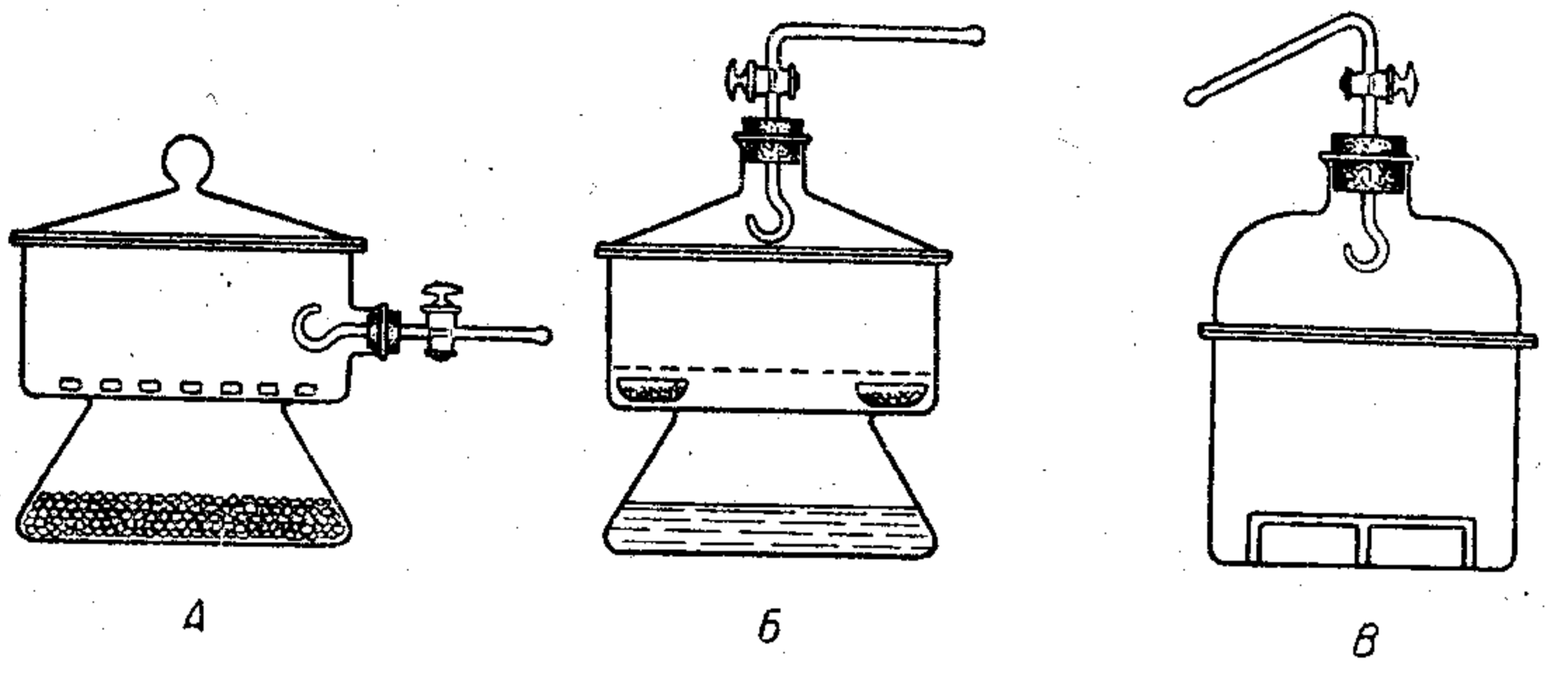


Рис. 114. Вакуум-эксикаторы для работы при давлении 500 *мм* рт. ст. (типы *А* и *Б*) и 20 *мм* рт. ст. (тип *В*).

Для адсорбции углеводородов, особенно бензола и его гомологов, в качестве заполнителя для эксикатора применяют жидкий или твердый парафин*. Вода и спирты хорошо поглощаются безводным хлористым кальцием, натронной известью или силикагелем. Для удаления веществ кислого характера применяют едкий натр или едкое кали. Для того чтобы избежать распыления высушенного вещества воздухом при открывании эксикатора, перед тем как открыть эксикатор, из которого откачан воздух, следует очень осторожно и постепенно открыть кран и уровнять давление. Чтобы струя воздуха не была резкой, применяют краны с крючками (рис. 114).

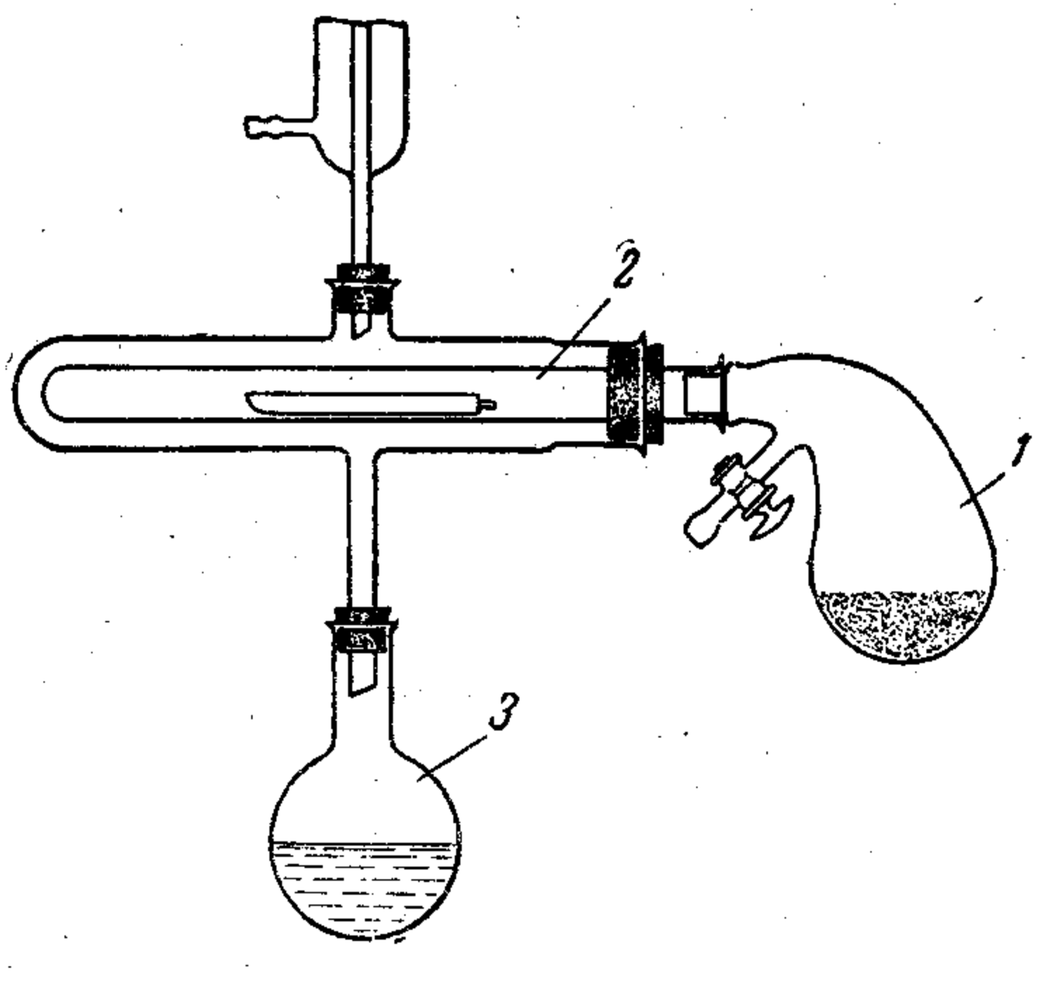


Рис. 115. Прибор для высушивания вещества в вакууме при нагревании (пистолет):
1—реторта; *2*—цилиндрический сосуд; *3*—колба.

В тех случаях, когда вещество необходимо сушить в вакууме при высокой температуре, применяют прибор, называемый пистолетом (рис. 115). Этот прибор состоит из реторты *1*, одно отверстие которой при помощи крана соединено с насосом, а второе при помощи шлифа—с цилиндрическим сосудом *2*, помещенным горизонтально. Сосуд *2* вставлен на пробке в более широкий цилиндрический сосуд, верхнее отверстие которого соединено с обратным холодильником, а нижнее—с колбой *3*. В реторту *1* помещают осушающее вещество (адсорбент). В колбу *3* заливают жидкость с определенной температурой кипения. В сосуд *2* в фарфоровой лодочке вводят вещество, подлежащее сушке. Кран реторты соединяют с водяным или масляным насосом. Жидкость в колбе *3* нагре-

* Целесообразно парафином пропитывать полоски фильтровальной бумаги и заполнять ими дно эксикатора. (*Примечание редактора.*)

вают до кипения. Горячие пары омывают сосуд *2*, конденсируются в холодильнике и вновь стекают в колбу. Через определенное время в сосуде *2* устанавливается температура, равная температуре конденсации паров применяемой жидкости. В качестве такого нагревателя для пистолета обычно применяют негорючие жидкости: хлороформ (т. кип. 61°), трихлорэтилен (т. кип. 86°), воду (т. кип. 100°), тетрахлорэтилен (т. кип. 120°), трихлорэтан (т. кип. 146°).

Сушка жидкостей

Для сушки жидкостей и растворов соединений в органических растворителях применяют твердые неорганические вещества, способные поглощать воду. Осушитель подбирают таким образом, чтобы он не реагировал ни с растворенным веществом, ни с растворителем и поглощал воду по возможности быстро и полностью. Следует также применять его в возможно меньшем количестве, для того чтобы уменьшить потери вещества за счет его адсорбции осушителем. Сначала добавляют небольшое количество осушающего вещества (от 1 до 3% от массы раствора) и сосуд встряхивают, для того чтобы достигнуть более полного соприкосновения фаз. Если по истечении некоторого времени образуется слой насыщенного водного раствора осушающего вещества, его удаляют с помощью пипетки или делительной воронки. Затем снова добавляют такое же количество осушающего вещества и через некоторое время снова отделяют слой водного раствора. Когда осушающее вещество перестанет растворяться, высушенную жидкость переливают в коническую колбу, еще раз добавляют такую же порцию осушающего вещества, колбу закрывают пробкой с хлоркальциевой трубкой, оставляют по крайней мере на 12 часов, а затем фильтруют.

Перегонку жидкости над осушающим веществом применяют только в исключительных случаях; при этом употребляют такие осушающие вещества, как пятиокись фосфора, сульфат кальция, окись кальция или натрий. Перегонка над оводненными неорганическими солями ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) сопровождается разложением гидратов, причем вода отгоняется вместе с перегоняемым веществом, вследствие чего дистиллят будет оводненным.

Наиболее употребляемые осушающие вещества

Хлористый кальций—широко применяемый дешевый осушитель. Он образует несколько гидратов с различной температурой разложения. Его преимуществом является способность поглощать относительно большое количество воды, а основным недостатком—слишком медленная сушка жидкости. Безводная соль медленно образует гидрат с малым содержанием воды, который быстро переходит в более оводненную соль. Недостаток хлористого кальция заключается в том, что он легко образует продукты присоединения с рядом органических веществ, например со спиртами, фенолами, аминами, аминокислотами, амидами, низшими кетонами, альдегидами и сложными эфирами. Кроме того, технический продукт всегда содержит в качестве загрязнений гидрат окиси кальция и основную соль. Поэтому он непригоден для сушки веществ кислотного характера.

Безводный сульфат магния является одним из лучших осушающих агентов. К его достоинствам относится нейтральность, большая скорость поглощения воды, большая поглотительная способность и большая устойчивость к нагреванию (наиболее оводненный гидрат $MgSO_4 \cdot 12H_2O$ имеет температуру разложения около 150°).

Безводный сульфат натрия является нейтральным осушителем с большой поглотительной способностью. Его, так же как и сульфат магния, можно применять для сушки почти всех соединений. Однако скорость поглощения воды у сульфата натрия меньше, чем у хлористого кальция.

Наиболее часто встречается гидрат $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, обладающий низкой температурой разложения (32,4°). Сульфат натрия непригоден для удаления воды, растворенной в бензоле, хлороформе и толуоле, однако он легко удаляет воду, находящуюся в них в виде эмульсий.

Безводный сульфат кальция—химически нейтральный осушитель, жадно поглощающий воду. Его преимуществом является очень малая растворимость в органических растворителях. Поглощая воду, сульфат кальция переходит в полугидрат—$2CaSO_4 \cdot H_2O$, у которого способность поглощать воду очень мала, так что практически сульфат кальция поглощает воду только в количестве 10% от своего веса. Он применяется для быстрой сушки жидкостей, так как давление пара его гидрата очень мало даже при температуре 100° (температура разложения $2CaSO_4 \cdot H_2O$ равна 230—240°). Им пользуются для обезвоживания ряда растворителей, например этилового и метилового спиртов, ацетона и др., которые можно просто перегонять над этим осушителем.

Безводный карбонат кальция является слабым осушителем. Его применяют для сушки нитрилов, кетонов, сложных эфиров, некоторых спиртов и прежде всего аминов в тех случаях, когда нежелательно применять сильнощелочные осушители, как NaOH или KOH.

Едкий натр и едкое кали с точки зрения скорости поглощения и количества поглощаемой воды являются значительно более эффективными осушителями, нежели карбонат кальция. Их применяют для сушки аминов или соединений, устойчивых только в щелочной среде (например, эфирного раствора диазометана).

Окись кальция (жженную известь) применяют главным образом для обезвоживания низших спиртов. Полученные таким способом «безводные» спирты никогда не бывают обезвожены полностью. Получение этих растворителей в совершенно безводном состоянии требует применения других осушителей.

Пятиокись фосфора—один из немногих осушителей, обладающих кислотными свойствами—жадно реагирует с водой. Ее применяют для сушки веществ, предварительно высушенных сульфатом натрия или сульфатом магния. Пятиокись фосфора можно применять для окончательной сушки углеводородов, простых и сложных эфиров, нитрилов и галоидопроизводных, но она непригодна для сушки спиртов, кислот, аминов и кетонов, так как взаимодействует с ними.

Металлический натрий является самым сильным осушающим средством, применяемым для сушки нейтральных органических растворителей, таких, как эфиры и углеводороды. Применение натрия для сушки этих растворителей возможно только при условии их тщательной предварительной осушки. Особенно тщательно должен быть предварительно высушен эфир, так как в противном случае может произойти взрыв.

Чаще всего натрий применяют в виде проволоки, отжимаемой с помощью специального пресса. Хранение и применение натрия требует соблюдения специальных мер предосторожности. Даже кратковременное соприкосновение натрия с водяными парами или водой может вызвать взрыв и пожар. Хранят натрий в специальной упаковке, изолирующей его от доступа воздуха и влаги. Из этой упаковки его переносят в стеклянный сосуд с керосином, лигроином или вазелиновым маслом. Из сосуда натрий достают металлическими щипцами. Крупные куски разрезают

ножом, придерживая их рукой через фильтровальную бумагу. Обрезки металла собирают и хранят в склянке с керосином. После внесения натрия в сосуд с жидкостью, подлежащей сушке, этот сосуд закрывают пробкой с хлоркальциевой трубкой. Плотно закупоривать сосуд не следует, так как при взаимодействии натрия с влагой выделяется водород, вследствие чего сосуд может лопнуть.

В табл. 7 приведены различные осушители, применяемые для сушки различных групп органических соединений.

Таблица 7

Осушители, применяемые для сушки органических соединений

Класс органического соединения	Осушители
Спирты	K_2CO_3, $MgSO_4$, $CaSO_4$, CaO
Алифатические и ароматические галоидопроизводные	$CaCl_2$, $MgSO_4$, $CaSO_4$, Na_2SO_4, P_2O_5
Эфиры	
Насыщенные углеводороды Ароматические углеводороды	$CaCl_2$, $CaSO_4$, Na, P_2O_5
Альдегиды	Na $MgSO_4$, $CaSO_4$
Кетоны	Na_2SO_4, $MgSO_4$, $CaSO_4$, K_2CO_3
Амины	NaOH, KOH, CaO
Кислоты	Na_2SO_4, $MgSO_4$, $CaSO_4$

Обезвоживание жидкости путем азеотропной перегонки

В промышленности все более широкое применение находит метод азеотропного обезвоживания и очистки органических растворителей. Жидкие вещества, дающие с водой двух-, трех- или четырехкомпонентные смеси с минимумами на кривой температур кипения, могут быть легко осушены путем перегонки. Например, безводный бензол кипит при температуре 80,3°. Азеотропная смесь, состоящая из 29,6% воды и 70,4% бензола, кипит при температуре 69,3°. Если перегонять бензол, содержащий небольшое количество воды, то прежде всего отгоняется смесь приведенного выше состава, до тех пор, пока не остается только бензол, полностью освобожденный от воды, который затем отгоняют. Этим же методом можно осушить толуол, четыреххлористый углерод, бензин, пиридин и т. д. В тех случаях, когда с помощью отгонки двухкомпонентной азеотропной смеси не удается осушить жидкость (например, этиловый спирт—вода), к смеси добавляют еще одну жидкость, образующую с ними трехкомпонентную азеотропную смесь подходящего состава, и, отгоняя ее, сушат исходное вещество. Например, добавив около 10% бензола к 95%-ному этиловому спирту, фракционной перегонкой через эффективную колонку (не менее 8—10 тарелок) получают безводный спирт. Применение этого метода все же ограничено, так как не для всех жидкостей удается подобрать подходящие азеотропные смеси.

ПЕРЕГОНКА[6]

Простая перегонка при атмосферном давлении

Перегонка при атмосферном давлении осуществляется в обычных приборах, изображенных на рис. 116. Во время перегонки жидкость переходит в пар, а затем пар конденсируется в жидкость. Основными ча-

стями прибора являются: перегонная колба *1* с отводной трубкой и термометром, нисходящий холодильник *2*, алонж *3*, приемник *4* и нагреватель (горелка, электрическая плитка, баня и др.).

Перегонные колбы. Объем перегонной колбы выбирают в зависимости от количества перегоняемой жидкости и от температуры ее кипения. Жидкость должна занимать не более $^2/_3$ объема колбы; при большем заполнении возможен переброс жидкости во время кипения в приемник.

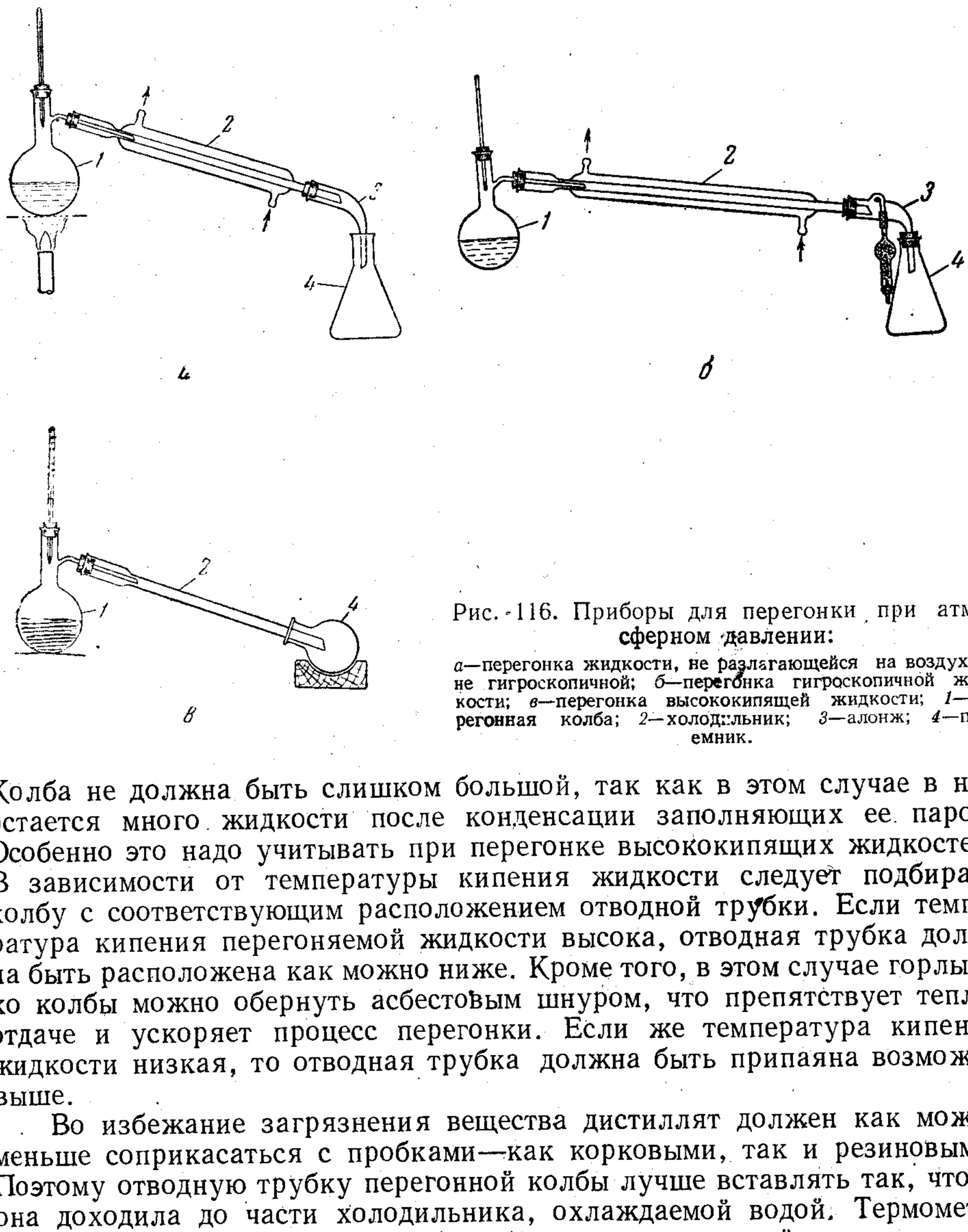


Рис. 116. Приборы для перегонки при атмосферном давлении:

а—перегонка жидкости, не разлагающейся на воздухе и не гигроскопичной; *б*—перегонка гигроскопичной жидкости; *в*—перегонка высококипящей жидкости; *1*—перегонная колба; *2*—холодильник; *3*—алонж; *4*—приемник.

Колба не должна быть слишком большой, так как в этом случае в ней остается много жидкости после конденсации заполняющих ее паров. Особенно это надо учитывать при перегонке высококипящих жидкостей. В зависимости от температуры кипения жидкости следует подбирать колбу с соответствующим расположением отводной трубки. Если температура кипения перегоняемой жидкости высока, отводная трубка должна быть расположена как можно ниже. Кроме того, в этом случае горлышко колбы можно обернуть асбестовым шнуром, что препятствует теплоотдаче и ускоряет процесс перегонки. Если же температура кипения жидкости низкая, то отводная трубка должна быть припаяна возможно выше.

Во избежание загрязнения вещества дистиллят должен как можно меньше соприкасаться с пробками—как корковыми, так и резиновыми. Поэтому отводную трубку перегонной колбы лучше вставлять так, чтобы она доходила до части холодильника, охлаждаемой водой. Термометр, пропущенный через центр пробки, укрепляют на такой высоте, чтобы шарик с ртутью находился немного ниже места впайки отводной трубки; в этом случае он хорошо омывается парами, что обеспечивает наиболее правильное измерение температуры кипения. Отсутствие капли на шарике термометра указывает на то, что пар в колбе перегрет и, следовательно, регистрируемая температура не соответствует истинной температуре кипения.

Перегонную колбу нагревают или газовой горелкой через асбестовую сетку, или на закрытой электрической плитке, или через теплоноситель—на водяной, паровой, воздушной, масляной или металлической бане (см. раздел «Нагревание», стр. 90). Более безопасно пользоваться электрическими плитками с регулировкой степени нагрева. Однако точно регулировать обогрев при работе с плиткой довольно трудно; кроме того, электрические плитки обладают сравнительно малой площадью соприкосновения греющей поверхности с колбой.

Иногда применяют так называемые «нагревательные плащи», изготовленные из специальной ткани, между слоями которой помещена греющая спираль сопротивления, изолированная асбестом. Размеры и формы нагревательных плащей могут быть различны в зависимости от размеров и формы нагреваемого сосуда. Такой плащ обеспечивает равномерное нагревание сосуда; при пользовании им можно более полно отогнать жидкость, но трудно вести наблюдение за ходом перегонки.

В лабораторной практике чаще всего применяется нагревание через теплоноситель—на бане. При этом обеспечивается равномерность нагрева, предотвращаются перегревы и связанные с ними нарушения процесса кипения; двухфазные системы обязательно следует перегонять на бане.

Средства, обеспечивающие равномерность кипения («кипелки»). Во время перегонки часто наблюдается перегревание жидкости, вызывающее внезапное вскипание, в большинстве случаев приводящее к перебросу жидкости в приемник. Этого можно избежать, применяя средства, обеспечивающие равномерность кипения («кипелки»), например кусочки пористого фарфора, пемзы или стеклянную вату. Недостатком пемзы в этом случае является то, что во время перегонки она может раскрошиться, что приведет к загрязнению вещества, остающегося в колбе. При длительном кипячении, например при нагревании с обратным холодильником, все количество адсорбированного кипелкой воздуха оказывается израсходованным и жидкость начинает кипеть неравномерно, в этом случае следует добавить несколько свежих кусочков пемзы или фарфора (только в охлажденную предварительно жидкость!). Можно также применять стеклянные капилляры, заплавленные с одного конца. Длина их может быть различна и лимитируется высотой горлышка колбы. Капилляры помещают в колбу вертикально, заплавленным концом вверх; короткие капилляры бросают на дно колбы. Капилляры содержат воздух, который при кипении выделяется из них в виде мелких пузырьков, являющихся как бы зародышами кипения. Через некоторое время капилляр целиком заполняется жидкостью, перестает действовать и жидкость начинает кипеть неравномерно.

Во избежание внезапного вскипания перед повторным введением кипелок или капилляров жидкость необходимо охладить ниже температуры кипения. Колбу, содержащую на дне слой твердого вещества, следует нагревать осторожно и только на бане; нагревание колбы на асбестовой сетке газовой горелкой или на электрической плитке вызывает местные перегревы, сопровождающиеся резкими толчками, отчего колба может лопнуть. Если это возможно, то сперва следует расплавить или растворить твердое вещество, осторожно нагревая его в бане, а затем, после внесения кипелок, начинать перегонку жидкости, нагревая ее также на бане.

Холодильники предназначены для охлаждения паров кипящей жидкости (см. рис. 53, стр. 78); при этом насыщенный пар превращается в пересыщенный, что приводит к его конденсации, т. е. к переходу в жидкое или твердое состояние. При перегонке чаще всего употребляют холо-

дильник Либиха, состоящий из стеклянной трубки, через которую проходят пары жидкости, и из муфты, заполняемой водой. Длина холодильника определяется температурой кипения жидкости и ее количеством. Применение слишком длинного холодильника ведет к большим потерям дистиллята, а слишком короткого холодильника—к уменьшению скорости перегонки.

Различные жидкости отличаются друг от друга величиной теплоты испарения (конденсации), ввиду чего одинаковое количество холодоносителя в единицу времени конденсирует разное количество паров этих жидкостей (см. табл. 8). Из числа чаще всего употребляемых растворителей вода имеет наибольшую теплоту испарения (540 *кал/г*).

Таблица 8

Теплота испарения некоторых органических растворителей

Растворитель	Температура кипения, °С	Теплота испарения *кал/г*	Количество конденсирующегося вещества*, *г/мин*
Этиловый эфир	34,5	84,5	64
Хлороформ	61,2	61,2	88,5
Ацетон	56,3	125,3	43,2
Бензол	80,1	94,9	56,8
Метиловый спирт	64,7	262,0	20,7
Этиловый спирт	78,3	216,4	25
Бутиловый спирт	117,7	138,0	39,2

* Здесь приведены количества вещества, конденсирующиеся при тех условиях, при которых конденсируется 10 *г* водяного пара в 1 минуту.

При перегонке жидкостей, кипящих выше 150°, применяют только воздушные холодильники (см. рис. 53), а для жидкостей низкокипящих, таких, как эфир, следует применять высокоэффективные холодильники, например холодильник двойного охлаждения (см. рис. 53 *в*, стр. 78). Однако ввиду трудности чистки его и высокой стоимости он применяется очень редко.

Пары веществ, твердых при комнатной температуре, не должны охлаждаться в холодильнике до температуры затвердевания. Во избежание этого холодильник можно периодически прогревать струей теплой воды или обвить его спиралью сопротивления, нагревание которой можно регулировать с помощью ползункового реостата.

Жидкости, кипящие в пределах 200—300°, перегоняют без холодильника, функцию которого в этом случае может выполнять отводная трубка перегонной колбы.

Приемники. Дистиллят из холодильника поступает через алонж в приемник, в качестве которого употребляют преимущественно конические или круглодонные колбы. В случае перегонки веществ низкокипящих, легко воспламеняющихся, вредных для здоровья или разлагающихся при действии влаги или воздуха (кислорода) приемник должен быть соответствующим образом защищен.

Легко воспламеняющиеся и низкокипящие вещества собирают в закрытый пробкой приемник, соединенный с алонжем, имеющим отводную трубку, через которую несконденсировавшиеся пары отводятся в безопасное место. Для более полной конденсации паров приемник помещают в сосуд с водой или льдом.

Аналогично собирают жидкости, вредные для здоровья. В некоторых случаях на отводную трубку алонжа надевают трубку с веществом, поглощающим вредные пары, например с едким натром для поглощения паров бромистого водорода или синильной кислоты. В таких случаях целесообразно проводить всю операцию под тягой и употреблять соответствующие средства защиты (защитные очки, противогазы, резиновые перчатки, резиновый плащ и т. п.).

Вещества, разлагающиеся под влиянием влаги, защищают, присоединяя к отводной трубке алонжа трубку, наполненную веществом, поглощающим воду (например, хлористым кальцием, натронной известью и др.). При работе с легко окисляющимися веществами приемник соединяют с промывной склянкой, заполненной раствором вещества, связывающего кислород, например раствором пирогаллола; кроме того, такие вещества рекомендуется перегонять без доступа кислорода, например в токе азота или двуокиси углерода.

Нагревание жидкости с обратным холодильником

Во многих случаях применяют кипячение жидкости в приборе с вертикально поставленным холодильником (рис. 117), из которого сконденсировавшиеся пары возвращаются в колбу. Часто приходится в течение многих часов нагревать при температуре кипения смесь реагирующих веществ, чтобы между ними прошла нужная реакция.

Такой прибор состоит из круглодонной колбы, закрытой пробкой, сквозь которую пропущен шариковый холодильник. Последний должен иметь соответствующее сечение, чтобы конденсат мог легко стекать, не вызывая «захлебывания» холодильника. Вместо шарикового холодильника можно применять змеевиковый или холодильник с внутренней охлаждающей спиралью (см. рис. 53, *е*, *ж* и рис. 117), который устроен так, что в случае слишком бурной реакции или слишком сильного кипения пары из него могут свободно выйти наружу, не вызывая ни выбрасывания жидкости из холодильника, ни взрыва колбы.

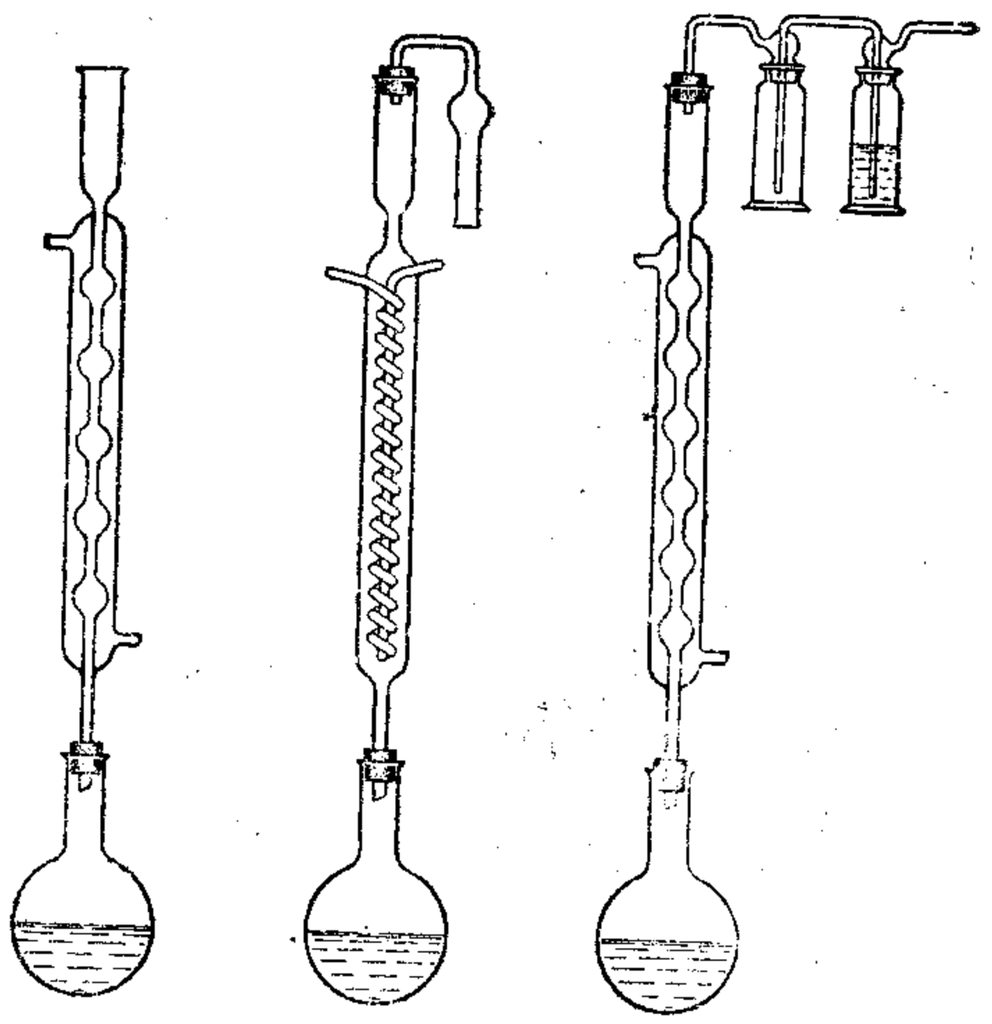


Рис. 117. Приборы с обратным холодильником для нагревания.

Длительное нагревание может привести к загрязнению вещества продуктами разложения пробки, поэтому рекомендуется пользоваться приборами с нормальными шлифами. Если нагреваемое вещество разлагается от действия влаги, на верхний конец холодильника следует надеть трубку, наполненную веществом, поглощающим влагу (см. рис. 117). Эту трубку нельзя ставить вертикально над холодильником, чтобы даже следы вещества, наполняющего трубку, не могли попасть в холодильник.

Выделяющиеся во время реакции газы, вредные для здоровья (например, HCN, HBr, HCl, SO_2), следует поглощать соответствующими растворами (например, едкого натра), залитыми в поглотительные склянки (см. рис. 117).

Иногда требуется вести реакцию при нагревании, одновременном введении в колбу жидкости и перемешивании, в таких случаях применяют трехгорлую колбу или форштос с двумя или тремя отводами (рис. 118), в которые вставляют капельную воронку, обратный холодильник и мешалку.

Перегонка с водяным паром

Перегонку с водяным паром применяют в тех случаях, когда по каким-либо причинам неприменимы другие способы очистки вещества (обычная перегонка, кристаллизация или экстракция), причем это вещество должно, разумеется, обладать свойством отгоняться с водяным паром.

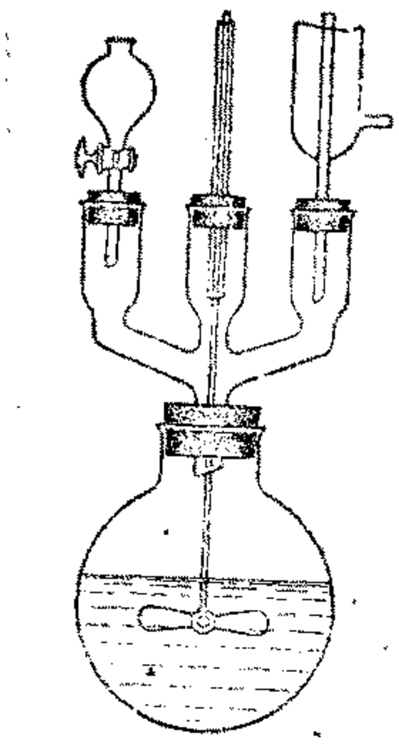


Рис. 118. Прибор для нагревания вещества при одновременном добавлении одного из реагентов и перемешивании.

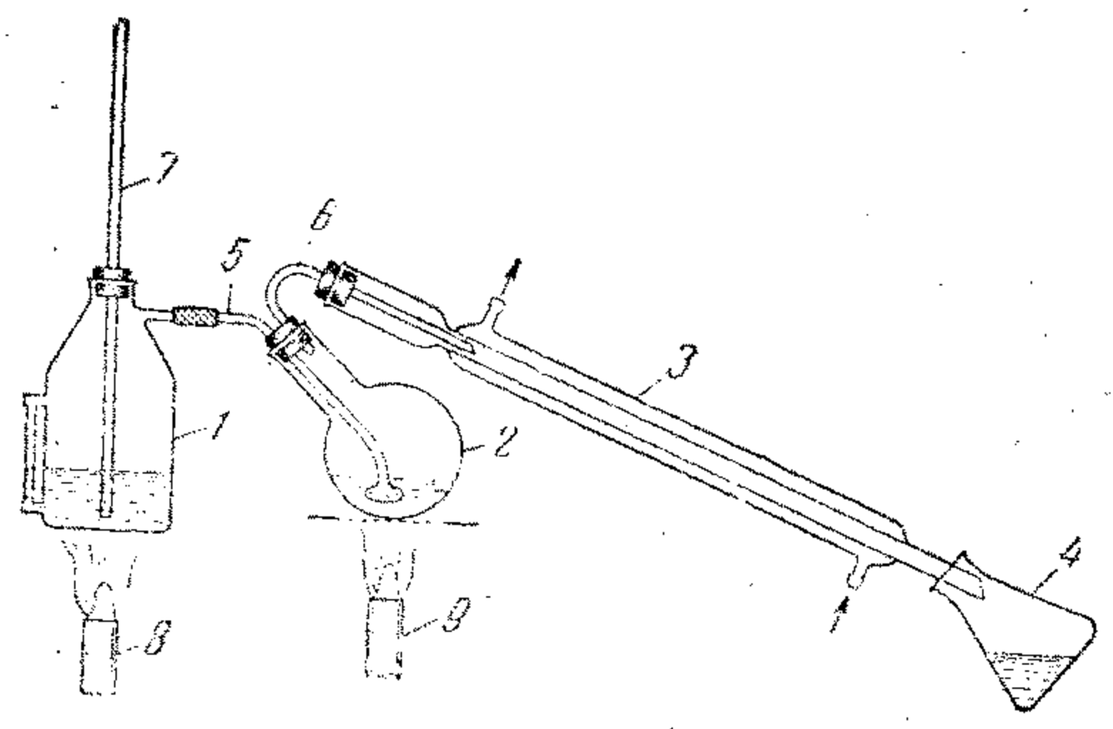


Рис. 119. Прибор для перегонки с водяным паром:

1—паровик; *2*—круглодонная колба; *3*—холодильник; *4*—приемник; *5*, *6*, *7*—трубки; *8*, *9*—горелки.

Перегонку с паром применяют:

1) для разделения смесей веществ, из которых только одно летуче с водяным паром;

2) для очистки веществ от смолистых примесей;

3) если она приводит к более полному разделению летучих веществ, нежели перегонка под уменьшенным давлением.

Перегонку с водяным паром лучше всего вести непосредственно из той колбы, в которой проводилась реакция, потому что перенесение продуктов реакции в другой сосуд связано с потерей как времени, так и вещества. Поэтому реакции, продукты которых подлежат разгонке с водяным паром, следует проводить в таких колбах, которые годны для перегонки с водяным паром (круглодонные колбы с длинным горлом). Обычный прибор для перегонки с водяным паром изображен на рис. 119.

Водяной пар получается в металлическом паровике *1* емкостью около 2 *л*, снабженном водомерным стеклом и отводной трубкой. Паровик соединяют резиновой трубкой с пароподающей трубкой *5*, доходящей почти до дна колбы *2*, в которой находится перегоняемое вещество. Перегоняемые пары через пароотводную трубку *6* поступают в холодильник *3*, где конденсируются, и стекают в приемник *4*. Паровик снабжен длинной (около 1 *м*) стеклянной трубкой *7*, доходящей почти до дна; эта трубка служит в качестве предохранительного клапана. Паровик нагревают газовой горелкой *8*. Чтобы количество жидкости в перегонной колбе во вре-

мя перегонки не слишком увеличивалось, колбу также нагревают небольшим пламенем горелки *9*. В более совершенных приборах трубка *5* оканчивается барботером с большим числом малых отверстий.

Для аналитических работ применяют приборы, в которых все части соединяются на шлифах.

При перегонке больших объемов жидкостей, имеющих малую упругость паров, требуется расход больших количеств водяного пара. Для полной конденсации паров часто одного холодильника недостаточно. В этих случаях лучше употреблять холодильник с двойной поверхностью охлаждения или применять двухступенчатое охлаждение паров (рис. 120). Прибор состоит из большой колбы *1*, емкостью 2—3 *л*, холодильника *2* и промежуточного приемника *3*, колбы емкостью около 1 *л*, помещенной в большую стеклянную воронку и охлаждаемой струей холодной воды. Несконденсировавшиеся пары выдавливают конденсат из колбы *3* через изогнутую трубку *4* в холодильник *5*, по которому жидкость стекает в приемник *6*.

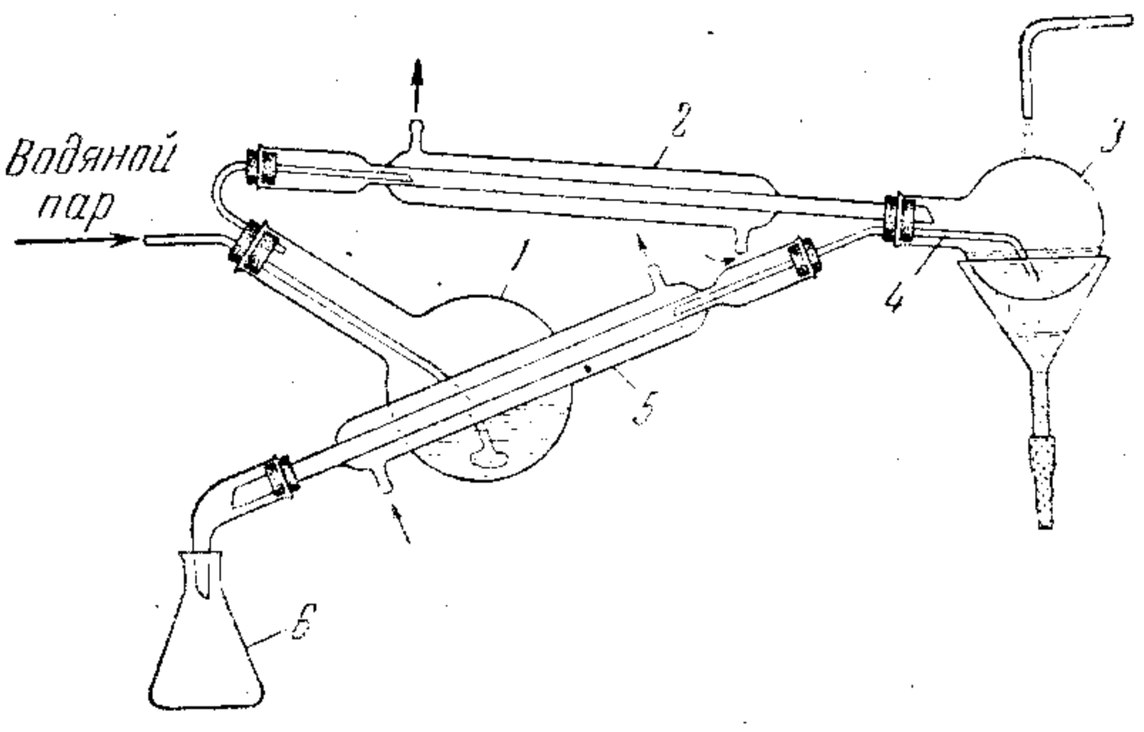


Рис. 120. Прибор с двухступенчатым охлаждением паров для перегонки с водяным паром:
1—круглодонная колба; *2*, *5*—холодильники; *3*—промежуточный приемник; *4*—трубка; *6*—приемник.

Проведение перегонки с водяным паром

В паровике воду нагревают до температуры кипения. В колбу *2* (см. рис. 119) помещают вещество, подлежащее перегонке, и небольшое количество воды и закрывают ее пробкой с трубками; пробку привязывают шнурком или проволокой, чтобы она не могла выскочить во время перегонки. Содержимое колбы нагревают почти до кипения и начинают пропускать пар из паровика.

Сначала пар конденсируется, а затем, когда давление пара смеси достигнет величины, равной внешнему давлению (см. стр. 30, 56), начинается кипение. Образующиеся пары конденсируются в холодильнике и поступают в приемник. Вследствие тепловых потерь объем жидкости в колбе *2* постепенно увеличивается. Чтобы избежать этого, горло колбы следует теплоизолировать, например асбестовым шнуром, лигнином и т. п., одновременно нагревая колбу на небольшом пламени. В случае если из холодильника начнут выходить несконденсировавшиеся пары дистиллята, нужно уменьшить скорость перегонки, уменьшив подачу пара или же увеличив подачу охлаждающей воды в холодильник.

Часто во время перегонки твёрдых веществ они затвердевают в холодильнике. В таком случае следует прекратить подачу в холодильник охлаждающей воды, а если это не поможет, следует протолкнуть образовавшуюся «пробку» приготовленной заранее длинной стеклянной палочкой. В таких случаях должна безотказно действовать манометрическая трубка *7* (см. рис. 119) в паровике *1*, предохраняющая систему от повышения давления.

Прибор для непрерывной перегонки с водяным паром. На рис. 121 изображен простой прибор для непрерывной перегонки с водяным паром

жидкостей более тяжелых, чем вода. В этом случае паровик заменяет колба, нагреваемая на газовой горелке. В эту колбу *1* помещают перегоняемое вещество вместе с водой. Образовавшаяся смесь паров через хорошо изолированную вертикальную трубку *2* поступает в холодильник *3*, где и конденсируется. Конденсат стекает через алонж *4* и воронку *5* в приемник *6*. Нижний обрез воронки *5* должен находиться ниже боковой трубки приемника *6*, в котором происходит разделение слоев дистиллята. Приемник *6* в нижней части снабжен спускной трубкой *7* с краном для периодического спуска нижнего слоя дистиллята. Верхний слой дистиллята, состоящий из воды, возвращается в колбу *1* из приемника *6* по каучуковой трубке *8*. Иногда в трубке *8* скопляется воздух, затрудняющий непрерывное стекание воды в колбу *1*; в этом случае, во избежание нарушения хода перегонки, следует несколько раз встряхнуть трубку *8*.

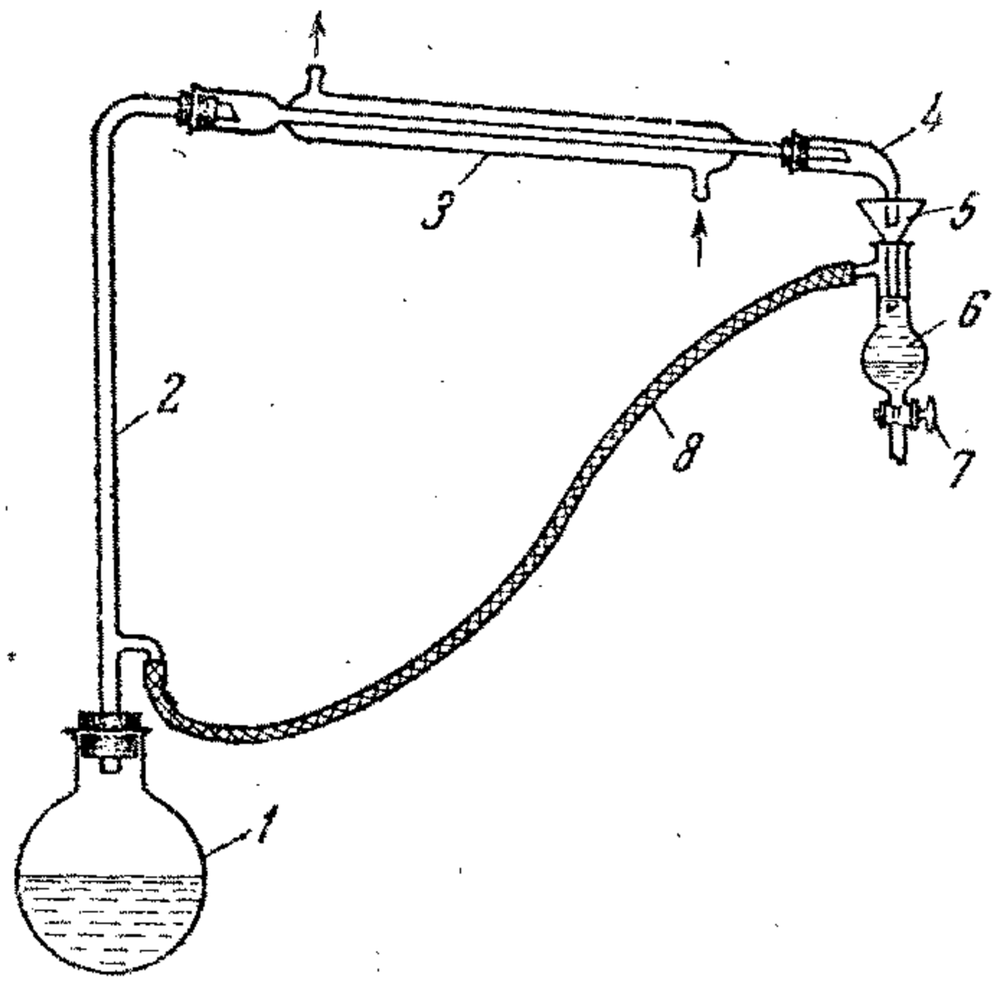


Рис. 121. Прибор для непрерывной перегонки с водяным паром:

1—круглодонная колба; *2*—пароотводная трубка; *3*—холодильник; *4*—алонж; *5*—воронка; *6*—приемник; *7*—кран спускной трубки; *8*—каучуковая трубка.

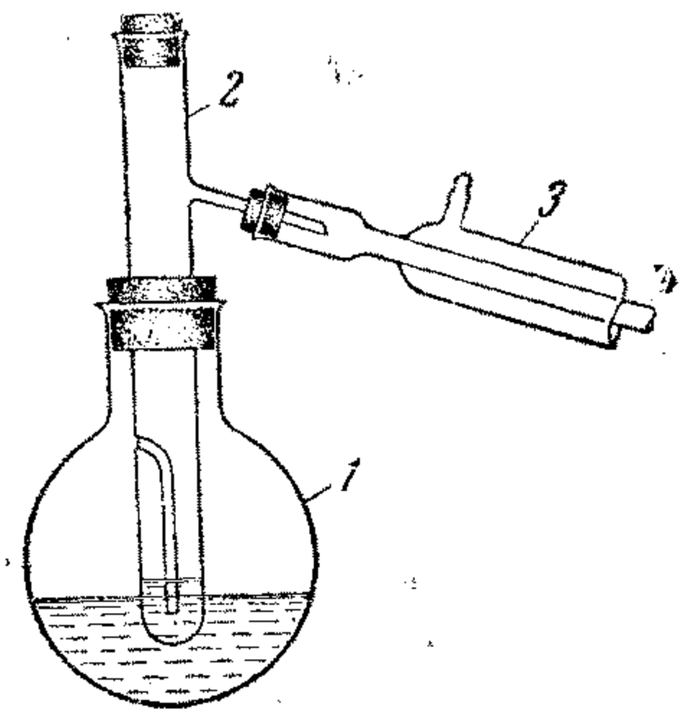


Рис. 122. Прибор для перегонки малых количеств веществ с водяным паром:

1—круглодонная колба; *2*—пробирка с двумя трубками; *3*—холодильник.

В таком приборе (см. рис. 121) можно перегонять с водяным паром и жидкости более легкие, чем вода. В этом случае каучуковую трубку *8* нужно присоединить к спускной трубке *7*; путем соответствующей регулировки крана можно непрерывно возвращать нижний слой в колбу *1*. К боковой отводной трубке приемника *6* следует присоединить сосуд, куда и будет стекать жидкость, образующая верхний слой. Недостатком прибора является необходимость непрерывного наблюдения за разделением слоев дистиллята и частой регулировки крана в зависимости от изменения скорости перегонки.

Перегонка малых количеств вещества с водяным паром

Малые количества веществ хорошо перегонять в приборе, изображенном на рис. 122, который состоит из круглодонной колбы *1* емкостью 250—500 *мл* и пробирки *2* емкостью 25—50 *мл*, вставленной в колбу; в эту пробирку помещают перегоняемое вещество. Пробирка имеет две трубки: одна на высоте $^1/_3$ пробирки, ведущая внутрь пробирки почти до дна ее, другая—отводная, бо́льшего сечения и длиной около 10 *см*—на высоте $^2/_3$ пробирки. Через вторую трубку пары уходят в охлаждаемый во-

дой холодильник *3*. Воду в колбе *1* осторожно нагревают до кипения, и образующийся пар через нижнюю трубку поступает в пробирку. Так как пробирка находится в атмосфере водяных паров, объем жидкости в ней в процессе перегонки не увеличивается.

Перегонка с перегретым водяным паром

Перегонку с перегретым водяным паром применяют для веществ с высокой температурой кипения и, следовательно, с малым давлением пара при 100°.

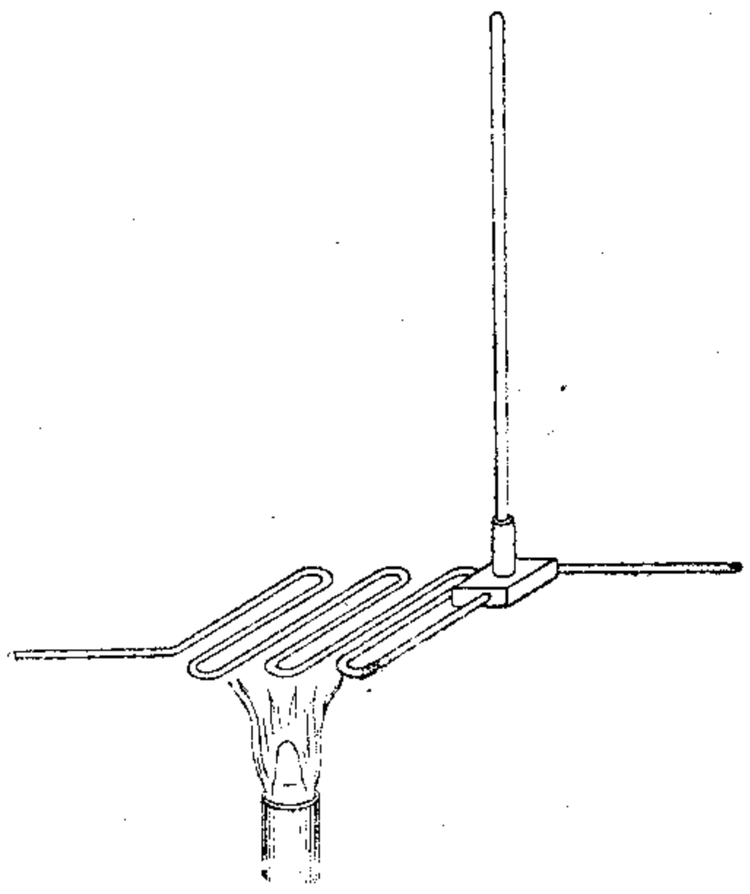


Рис. 123. Перегреватель для пара.

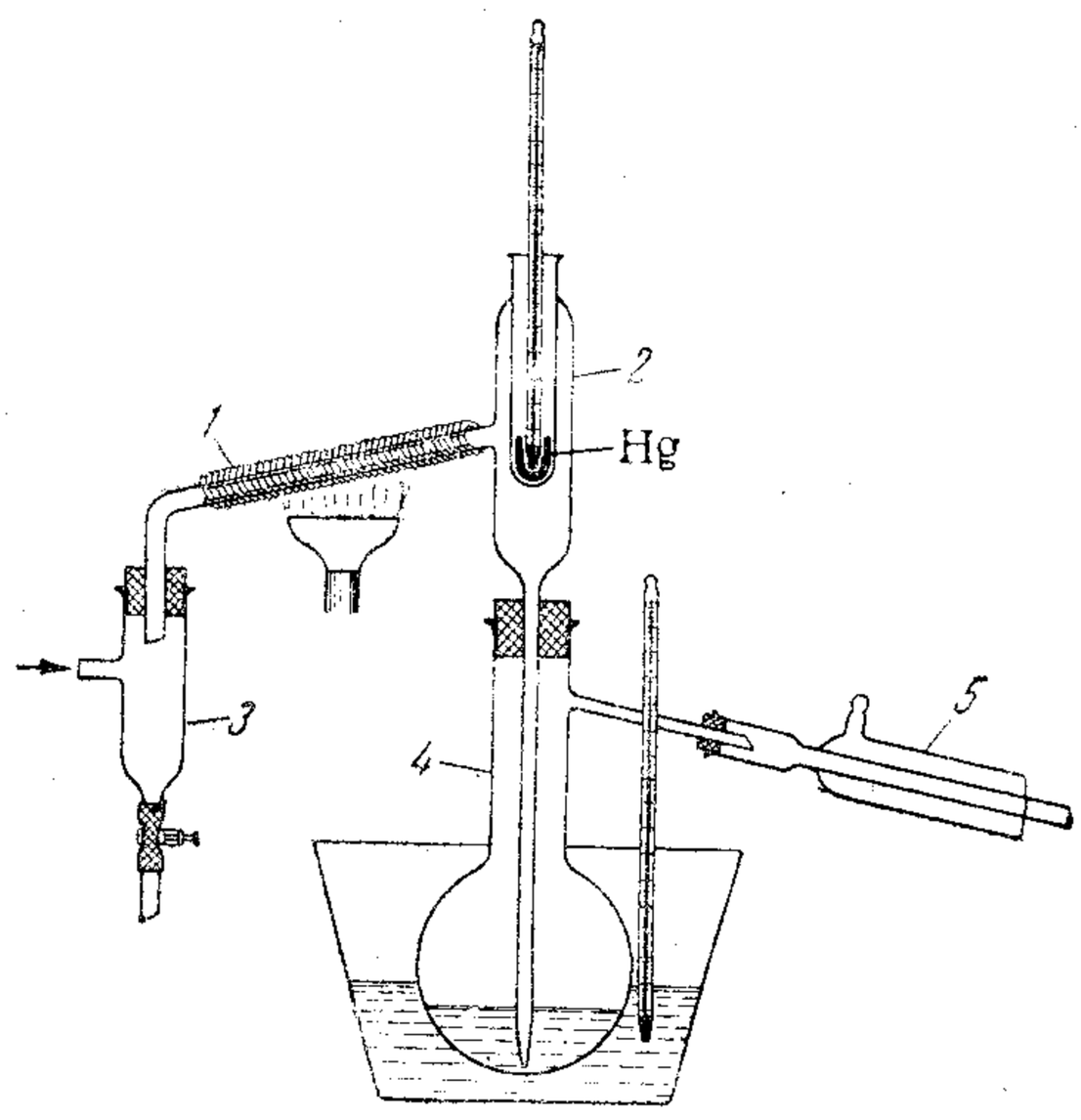


Рис. 124. Прибор Мортона для перегонки с перегретым паром:

1—перегреватель пара; *2*—трубка с термометром; *3*—сухопарник; *4*—перегонная колба; *5*—холодильник.

Водяной пар легко перегревается в так называемых перегревателях. Простейшим перегревателем служит медный змеевик (рис. 123). Перегреватель другого типа представляет собой прямой металлический параллелепипед, через который по зигзагообразному каналу проходит пар. Удобен в употреблении прибор Мортона (рис. 124), выполняемый из тугоплавкого стекла; он состоит из изогнутой трубки *1*, имеющей внутренний диаметр около 10 *мм*, обвитой медной сеткой, которая нагревается горелкой с насадкой («ласточкин хвост»). В расширении трубки *2* помещают термометр. Водяной пар, идущий из паровика, перед поступлением в трубку *1* проходит через сухопарник *3*. Перегретый пар поступает в перегонную колбу *4*, которая погружена в масляную баню; температура бани должна быть близка к температуре перегретого пара. Пары дистиллята конденсируются в холодильнике *5*. Расстояние между перегревателем и перегонной колбой должно быть минимальным.

Перегонка под уменьшенным давлением

Некоторые вещества не могут быть перегнаны при нормальном давлении ввиду частичного или полного разложения их при температуре кипения. Перегонять такие вещества можно при условии, если давление в перегонной колбе будет понижено настолько, чтобы температура кипения вещества была ниже температуры разложения. Практически перегон-

ку в вакууме проводят обычно при давлении от 50 до 1 *мм* рт. ст. В некоторых случаях применяют давление менее 1 *мм*, иногда порядка 0,001 *мм* рт. ст. и даже еще меньше, как, например, при высоковакуумной и молекулярной перегонках.

Аппаратура для перегонки под уменьшенным давлением в основном подобна описанной выше аппаратуре для перегонки при атмосферном давлении, но с некоторыми дополнительными деталями. Прибор для перегонки в вакууме состоит из следующих частей: приспособления для нагрева перегонной колбы, холодильника, приспособления для смены приемников, вакуум-насоса, приспособления для измерения и регулировки давления.

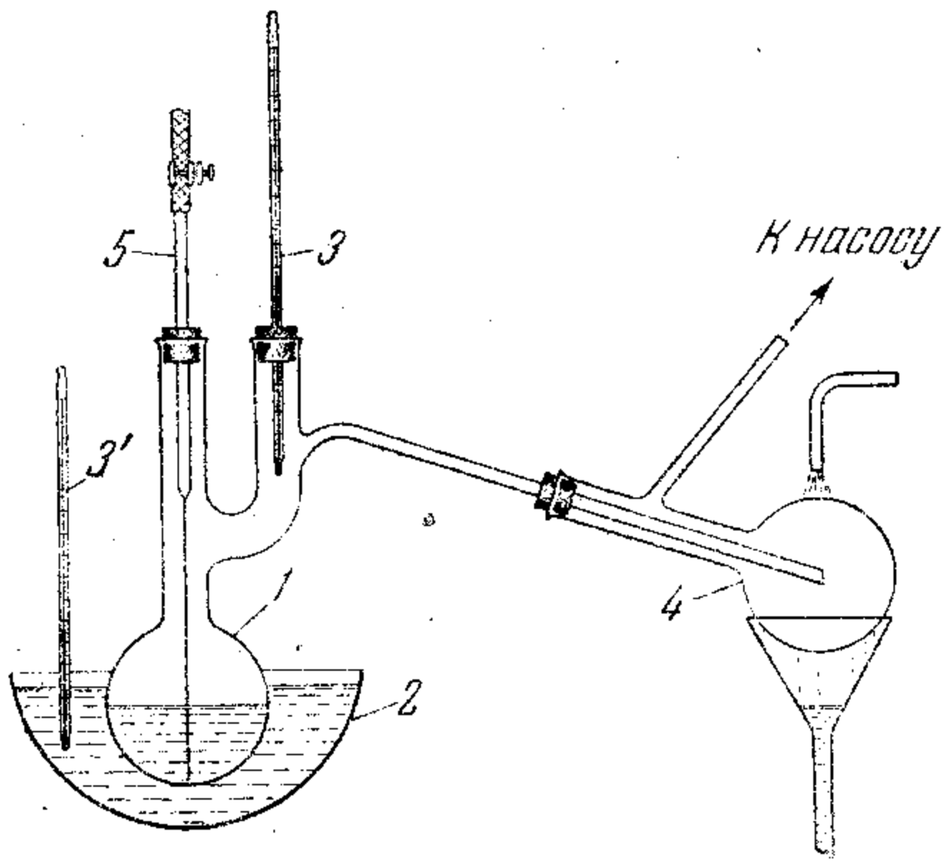


Рис. 125. Прибор для перегонки высококипящих веществ при пониженном давлении:

1—колба Клайзена; *2*—баня; *3*, *3'*—термометры; *4*—приемник (перегонная колба Вюрца); *5*—капилляр.

Перегонку производят из колбы Клайзена *1* (рис. 125), которую погружают в баню *2*, обеспечивающую равномерное нагревание. Центральное горло колбы закрывают резиновой пробкой с пропущенным через нее капилляром *5*, доходящим почти до дна колбы (1—2 *мм* от дна). Количество воздуха, поступающего через капилляр в колбу, можно регулировать при помощи винтового зажима, надетого на толстостенную резиновую трубку, насаженную на капилляр. Капилляр изготовляют из толстостенной стеклянной трубки. Проходящие через капилляр маленькие пузырьки воздуха или инертного газа (например, CO_2 или N_2) обеспечивают равномерное кипение жидкости. После подключения прибора к вакуум-насосу через жидкость должны проходить очень маленькие пузырьки газа; таким образом проверяют, хорошо ли подобран капилляр. Неудачно подобранный капилляр крайне затрудняет перегонку.

Приспособление для нагревания колбы. В боковом горле колбы на резиновой пробке помещают термометр *3*. Колбу обычно нагревают на бане *2*: масляной (для жидкостей, кипящих ниже 180°) или металлической. Температуру бани проверяют термометром *3'*.

Спокойная и равномерная перегонка достигается нагреванием колбы электрическим нагревателем, помещенным в изолированной обкладке, и регулируемым ползунковым реостатом.

Охлаждение паров дистиллята. Неполная конденсация паров дистиллята приводит к потерям перегоняемого вещества, а также к загрязнению масла в вакуум-насосе. Пары вещества поглощаются маслом, что приводит к понижению его вязкости и возрастанию давления пара в аппаратуре.

В приборе, изображенном на рис. 125, приемником и одновременно холодильником служит обычная перегонная колба *4*, подсоединенная на резиновой пробке к отводной трубке колбы Клайзена и охлаждаемая струей воды из крана. Этот способ охлаждения применяют лишь в случае, когда давление пара дистиллята мало, т. е. для веществ с температурой кипения около 150°.

Жидкости, кипящие в пределах 150—200°, не требуют охлаждения струей воды; достаточно охлаждать приемник периодически. При пере-

гонке веществ более летучих, имеющих температуру кипения ниже 150°, необходимо применять холодильники с водяной рубашкой. При перегонке малых количеств вещества применяют короткие водяные холодильники в виде рубашек (рис. 126), надеваемых на боковую отводную трубку колбы Клайзена. Приемник *4* соединяют толстостенной резиновой трубкой с манометром и насосом.

Соединение отдельных частей прибора. Для соединения всех частей прибора применяют толстостенные резиновые трубки с толщиной стенки не менее 6 *мм*, а также резиновые пробки. Лучше всего применять аппаратуру на шлифах, предохраняющих дистиллят от загрязнения.

Резиновые трубки, предназначенные для перегонки в вакууме, перед употреблением следует очистить 10-минутным кипячением в разбавленном растворе едкого натра или уксусной кислоты. Проваренные трубки тщательно промывают струей воды и сушат, продувая или просасывая через них воздух (присоединяя к водоструйному насосу). После высушивания их следует сохранять вдали от растворителей и масел. Перед тем как надеть толстостенную резиновую трубку на стеклянную трубку, следует очистить поверхность последней и смазать ее тонким слоем глицерина. Концы стеклянных трубок должны быть оплавлены, как это показано на рис. 127. Резиновую трубку, надетую на стеклянную при монтаже аппаратов, собираемых на длительное время, можно для большей герметичности обмотать проволокой и залить специальным лаком.

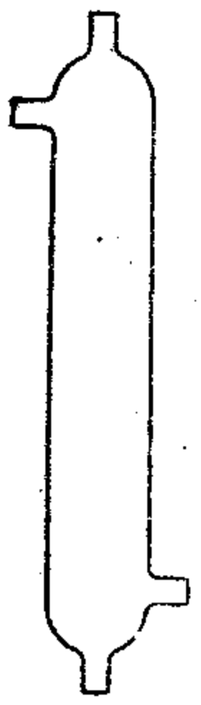


Рис. 126. Рубашка для холодильника.

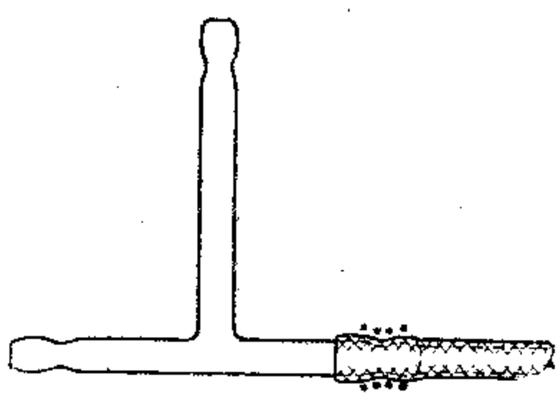


Рис. 127. Стеклянный тройник с оплавленными концами.

Резиновые пробки должны входить в отверстия приборов на глубину от $^1/_2$ до $^2/_3$ высоты пробки. Так как резиновые пробки легко разрушаются парами органических веществ, в некоторых случаях их следует заменять пробками из соответствующих пластических масс (поливиниловые смолы, дюпрен и т. п.).

Иногда можно с успехом применять корковые пробки, пропитанные раствором жидкого стекла или парафином. Пропитка должна быть не только поверхностной; все поры пробки должны быть заполнены пропитывающим веществом.

Приемники. Кроме уже описанного выше приемника (перегонной колбы, надетой непосредственно на отводную трубку колбы Клайзена), применяют еще и обычные круглодонные колбы соответствующих размеров, которые соединяют с холодильником через алонж, имеющий отводную трубку для подключения к насосу.

Алонж следует соединять с холодильником так, чтобы дистиллят не соприкасался с пробкой (возможно загрязнение дистиллята).

Можно также собирать дистиллят в толстостенную коническую колбу для отсасывания.

Для собирания нескольких фракций дистиллята отдельно применяют алонжи с двумя или несколькими отводами (так называемый «паук») и соответствующим числом приемников. Наиболее удобен в работе приемник Перкина, позволяющий собирать любое количество фракций (см. рис. 137, *8*, стр. 137).

Создание пониженного давления в приборе

Уменьшенное давление в приборе для перегонки создается с помощью водоструйного или масляного насоса (см. стр. 83). Водоструйный насос понижает давление до ~10 *мм* рт. ст. в зависимости от температуры воды. В табл. 9 показана зависимость давления водяного пара от температуры.

Таблица 9

Зависимость давления водяного пара от температуры

Температура воды °С	Давление водяного пара *мм* рт. ст.	Температура воды °С	Давление водяного пара *мм* рт. ст.
0	4,58	25	23,76
5	6,54	30	31,82
10	9,21	35	42,17
15	12,79	40	55,32
20	17,53	45	71,88
		50	92,51

Применение водоструйного насоса не требует дополнительных приспособлений для поглощения паров, корродирующих металлы, и паров, разжижающих масло в насосе, что необходимо при употреблении масляного насоса. Необходимо только предохранять приемник от попадания воды. Для этого между приемником и насосом дополнительно подсоединяют колбу для отсасывания. Между краном и насосом следует помещать предохранительную сетку, чтобы попадающие из водопроводной системы в кран загрязнения (кусочки ржавчины, песок и т. п.) не забивали сопло насоса.

Более глубокий вакуум создают масляными вакуум-насосами; величина остаточного давления зависит от устройства насоса и от сорта применяемого масла. Обычно применяют рафинированное высококипящее минеральное масло, которое позволяет достигать остаточного давления от 0,1 до 0,001 *мм* рт. ст. Применение масел с малым давлением пара, например апьезонового и силиконового, а также бутилфталата, в диффузионных многоступенчатых насосах позволяет достигать понижения давления до 10^{-6} *мм* рт. ст., необходимого для высоковакуумной и молекулярной перегонки.

Между перегонным прибором и насосом должна находиться поглотительная система, состоящая из колонок, наполненных едким натром и активированным углем (см. рис. 128). Кроме того, между приемником и поглотительной системой помещают сосуд Дьюара (так называемый «карман»), служащий для полного вымораживания несконденсировавшихся паров. Сосуд Дьюара наполняют охлаждающей смесью (лед+соль, твердая углекислота+эфир, жидкий воздух), в нижней его части имеется кран, через который можно время от времени спускать конденсат.

Измерение давления

Давление, при котором протекает перегонка, измеряют укороченным (дифференциальным) манометром (см. стр. 86), присоединенным к системе около приемника, возможно ближе к термометру, чтобы показываемая температура кипения была правильна. Манометр, включенный близко к насосу, показывает более низкое давление, нежели имеющееся в приборе для перегонки; применение длинных вакуум-проводов узкого

сечения вызывает повышение давления в приборе для перегонки. Во время перегонки остаточное давление в системе должно быть постоянным; это обеспечивает постоянную скорость перегонки (около 1—3 капель дистиллята в секунду). Если аппаратура негерметична и конденсация паров неполная, давление в системе повышается.

При создании вакуума с помощью водоструйного насоса следует особенно внимательно наблюдать за его работой, чтобы избежать «захлебывания».

Если во время перегонки не удается точно установить давление, которому соответствует указанная в литературе температура кипения данного вещества, то можно приближенно подсчитать температуру кипения вещества при данном давлении, принимая, что при 10—25 *мм* рт. ст. разница давления в 1 *мм* рт. ст. вызывает изменение температуры кипения на ±1°. Если требуется провести перегонку под давлением бо́льшим того, которое дает вакуум-насос, то в систему непрерывно впускают небольшое количество воздуха.

Для поддержания постоянного давления и устранения его колебаний служит большая эвакуированная колба с регулирующим краном. Легко смонтировать простое приспособление для автоматического регулирования давления с модифицированным манометром. В этом манометре, наполненном ртутью или электролитом (серная кислота, бутилфталат с добавкой амилнитрата), впаяны на соответствующих высотах платиновые электроды, которые, в зависимости от высоты столба жидкости в манометре, т. е. от давления, замыкают или размыкают электрическую цепь. При этом включается или выключается (в зависимости от конструкции электронного реле) мотор вакуум-насоса. Подробности устройства приборов, называемых маностатами, можно найти в специальной литературе.

Проведение перегонки под уменьшенным давлением

Установка монтируется так, как это показано на рис. 128. Перегонную колбу *1* соответствующей величины и приемник *8* соединяют через

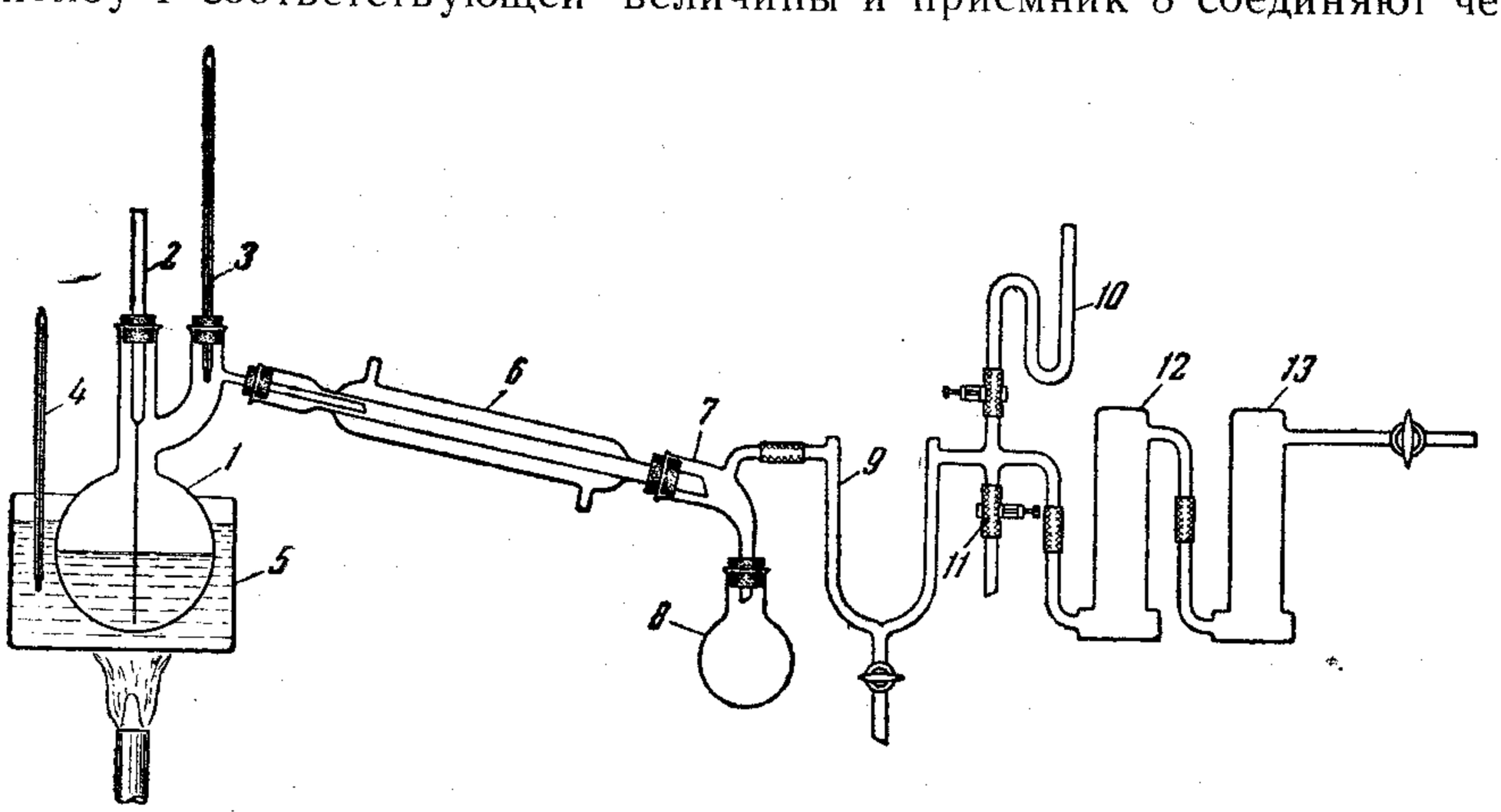


Рис. 128. Прибор с поглотительной системой для перегонки при пониженном давлении:
1—колба Клайзена; *2*—капилляр; *3*, *4*—термометры; *5*—баня; *6*—холодильник; *7*—алонж; *8*—приемник; *9*—сосуд Дьюара („карман"); *10*—манометр; *11*—кран; *12*, *13*—поглотительные колонки.

холодильник *6* и алонж *7*. Колбу погружают на $^2/_3$ ее объема в баню *5*, нагреваемую горелкой. После проверки герметичности системы колбу *1* наполняют подлежащим перегонке веществом (не более чем на $^1/_2$ объема)

и закрывают пробкой с капилляром *2*, а затем включают насос и вновь проверяют герметичность аппаратуры. Если вакуум не устанавливается достаточно быстро, нужно проверить герметичность отдельных частей прибора. Пузырьки воздуха, выходящие из капилляра, должны быть маленькими, а число их не должно превышать нескольких штук в секунду.

После установления в системе вакуума начинают нагревать баню *5*. Температура бани, измеряемая термометром *4*, не должна превышать температуру кипения вещества более чем на 10—20°. Последовательно вводят в действие водяной холодильник *6*, затем, в случае высоковакуумной перегонки, сосуд Дьюара *9* наполняют охлаждающей смесью. Как только вещество начинает перегоняться, приступают к регулированию скорости перегонки. В случае обильной конденсации паров жидкости на стенках колбы *1* и слишком медленной перегонки колбу теплоизолируют слоем асбестового шнура. Вещество должно перегоняться со скоростью 2—3 капель в секунду. Чистые вещества перегоняются в узком интервале температур: около 1—2°; отдельные компоненты смесей гонятся последовательно, в зависимости от их температур кипения. Фракции при этом следует собирать в разные приемники.

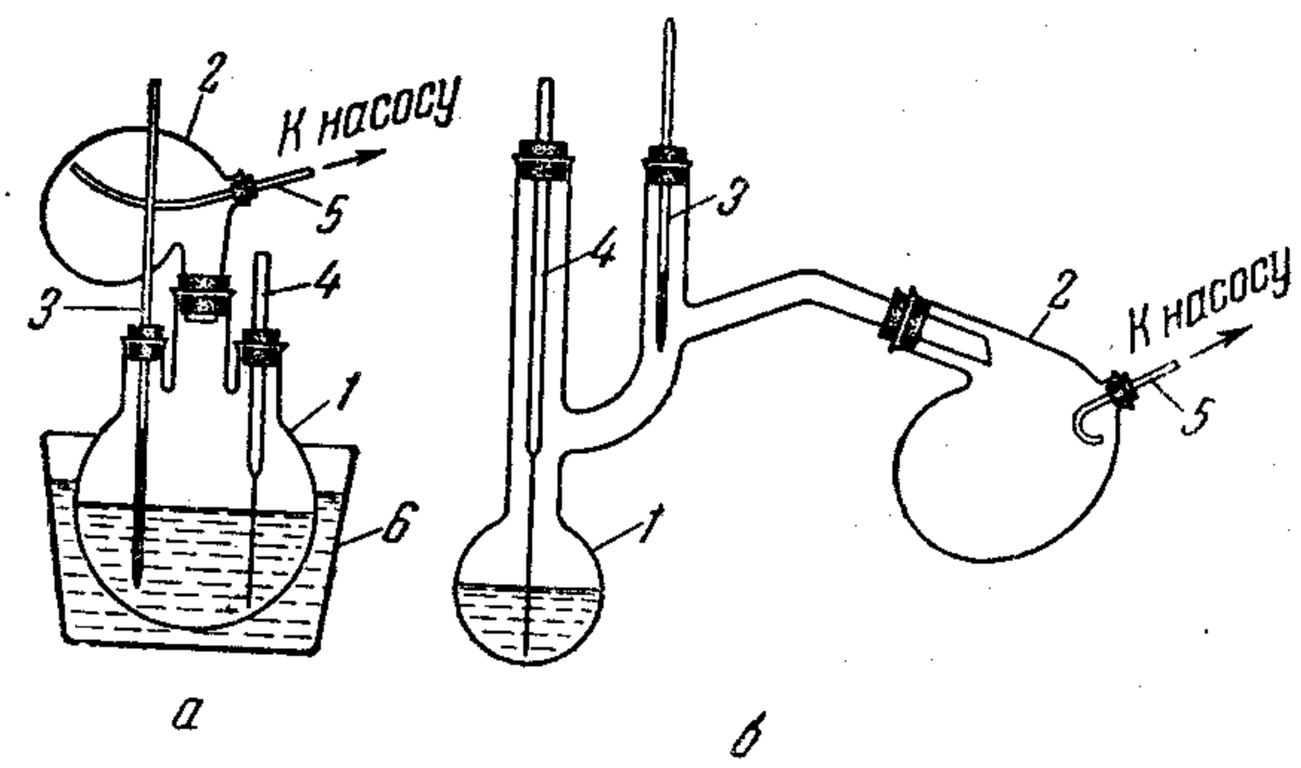


Рис. 129. Прибор для перегонки высококипящих веществ при пониженном давлении:

а: *1*—трехгорлая колба; *2*—приемник-реторта с тубусом; *3*—термометр; *4*—капилляр; *5*—трубка; *6*—баня. *б*: *1*—колба Клайзена; *2*—приемник; *3*—термометр; *4*—капилляр; *5*—трубка.

После окончания перегонки гасят горелку, затем удаляют баню, чтобы перегонная колба могла быстро остыть. Потом закрывают кран манометра *10*. Если доступ воздуха через капилляр регулировался зажимом, то последний следует полностью развинтить, чтобы находящийся в колбе остаток не затянуло в капилляр. Медленно открывая кран *11*, осторожно впускают в систему воздух. Когда давление выравняется, отъединяют приемник с дистиллятом, затем частично разбирают прибор (перегонную колбу, холодильник, приемник), моют ее и приготовляют к следующей перегонке.

Перегонка высококипящих веществ под уменьшенным давлением

Иногда очистка твердых веществ от смолистых, окрашенных или нелетучих примесей путем кристаллизации требует применения дорогостоящих растворителей и больших затрат времени. Эту операцию подчас можно заменить перегонкой под уменьшенным давлением.

Твердые вещества с высокой температурой кипения можно легко перегнать под уменьшенным давлением в аппарате, изображенном на рис. 129,*а*, состоящем из трехгорлой колбы *1* емкостью 500—1000 *мл*, в которую и помещают перегоняемое вещество. В среднем, наиболее широком горле укрепляют приемник *2*, которым служит обычная реторта с укороченным отводом, емкостью 150—200 *мл*. Одно боковое горло колбы закрывают пробкой с термометром *3*, другое—резиновой пробкой с трубкой *4*, заканчивающейся капилляром. Через тубус реторты вставляют изогнутую трубку *5*, соединяющую прибор с вакуум-насосом. После

проверки герметичности системы колбу нагревают на бане *6*, погружая ее в масло выше уровня вещества в колбе. Верхнюю часть колбы закрывают слоем теплоизолирующего вещества, чтобы горло колбы не могло забиться застывшим веществом. Когда вещество расплавится, его продолжают нагревать до начала перегонки.

Прибор, изображенный на рис. 129,*б* (наиболее часто употребляемый), состоит из колбы Клайзена *1* с широким боковым отводом, снабженной термометром *3* и капилляром *4*, и приемника *2*, в качестве которого служит круглодонная колба или реторта с широким и коротким горлом и тубусом. Через тубус реторты сквозь резиновую пробку пропущена изогнутая трубка *5*, соединяющая прибор с насосом и манометром. Перегонную колбу нагревают большей частью непосредственно пламенем горелки. Нагревание следует начинать от верхней части горла колбы и лишь потом обогревать нижнюю часть колбы. Если дистиллят начинает затвердевать в боковом отводе колбы, этот отвод время от времени прогревают.

Фракционная перегонка

Общие сведения

Смесь тем труднее разделить перегонкой, чем ближе друг к другу температуры кипения отдельных компонентов. При перегонке двухкомпонентной смеси, образующей истинный раствор, в начале получается дистиллят, обогащенный более летучим компонентом, в конце—дистиллят, обогащенный менее летучим компонентом. Если разница температур кипения компонентов незначительна, то для разделения такой смеси дистиллят следует разделять на несколько фракций и их в свою очередь фракционировать. Лучше, однако, применять для разделения таких смесей эффективную перегонную колонну.

В идеальном случае фракционирование дает ряд фракций, кипящих в очень узком интервале температур, причем дистиллят отчетливо делится на компоненты смеси. Во время перегонки одного компонента температура кипения держится постоянная, затем скачкообразно повышается вследствие появления в дистилляте другого компонента и опять держится на постоянном уровне, соответствующем температуре кипения этого компонента. Во время «скачка» температуры не должна перегоняться промежуточная фракция, т. е. смесь обоих компонентов. На практике, однако, даже при перегонке смесей, компоненты которых имеют значительно различающиеся между собой температуры кипения, получаются бо́льшие или меньшие количества промежуточных фракций. Количество этих фракций служит критерием для оценки эффективности фракционирования на различных колоннах. Колонна считается тем эффективней, чем меньше количество промежуточных фракций.

Каждая колонна имеет так называемую рабочую мощность, т. е. определенное количество паров и жидкости, проходящих противотоком через колонну, не вызывая ее «захлебывания». Последнее явление нарушает равновесие в системе жидкость—пар и тем самым делает невозможным нормальное фракционирование. Эффективность колонны определяется способностью одной секции колонны к фракционированию. Она выражается отношением разделяющего эффекта одной секции колонны к вычисленному числу теоретических тарелок, необходимому для разделения эталонной смеси.

Теоретическая тарелка определяет ту высоту секции перегонной колонны, на которой имеет место равновесие системы жидкость—пар, т. е. когда пары, поступающие на тарелку, имеют тот же состав, что и жидкость, стекающая с нее, а пары, уходящие с тарелки, находятся в рав-

новесии с жидкостью, стекающей на эту тарелку. Число теоретических тарелок колонны нельзя определить по размерам колонны, но оно характерно для каждого данного типа колонн. Это число можно найти экспериментально с помощью эталонных смесей определенного состава, например бензол+дихлорэтан, гептан+метилциклогексан, четыреххлористый углерод+бензол, для которых состав жидкой и паровой фаз известен. Анализируя одновременно состав дистиллята и жидкости в перегонной колбе, например рефрактометрическим методом, можно при помощи соответствующих диаграмм или формул определить эффективность фракционной установки, т. е. число теоретических тарелок (см. стр. 30, 57).

Обыкновенная стеклянная трубка диаметром 20 *мм* и высотой около 1 *м* имеет эффективность едва лишь одной теоретической тарелки. Если же эту трубку заполнить соответствующей насадкой, ее эффективность может достигнуть даже нескольких десятков теоретических тарелок.

Эффективность перегонных колонн зависит от величины поверхности соприкосновения жидкости с паром, степени дефлегмации и скорости перегонки.

Величина поверхности соприкосновения жидкости с паром зависит от объема колонны и от характера насадки. Насадка препятствует прямолинейному движению пара и жидкости. Лабораторные колонны в зависимости от устройства можно разделить на три типа:

1) колонны, наполненные одновитковыми спиралями Фенске, кольцами Рашига, кольцами Лессинга с перегородкой, линзами Стедмана и т. п.;

2) колонны со стеклянной или металлической спиралью, типа Видмера, Дафтона, Лекки-Юэлла, Подбельняка;

3) тарелочные колонны, имеющие колпачки, чехольчики и тарелки; колонны типа Брууна, Юнга, Томаса.

Степень дефлегмации (орошения)—это отношение количества возвращающейся жидкости к количеству жидкости, отгоняемой в единицу времени. Степень разгонки данной смеси зависит от степени дефлегмации, которая не должна быть меньше 5. Фракционирование смесей, у которых температуры кипения компонентов мало отличаются друг от друга, требует высокой степени дефлегмации, доходящей до величины 50—100. Чем более полное разделение смеси должно быть достигнуто, тем больше должна быть степень дефлегмации.

Скорость перегонки выражается в миллилитрах в единицу времени. Каждая колонна имеет некоторую оптимальную скорость перегонки, при которой она работает наиболее эффективно. Незначительное отклонение (в сторону увеличения или уменьшения) скорости перегонки от оптимальной вызывает у некоторых типов колонн (например, с насадкой из одновитковых спиралей) резкое падение эффективности. Слишком большая скорость приводит к «захлебыванию» колонны жидкостью. Для колонны с диаметром 20 *мм* и длиной 1—2 *м*, наполненной одновитковыми спиралями диаметром 4 *мм*, сделанными из алюминиевой проволоки толщиной 0,5 *мм*, оптимальная скорость перегонки составляет около 150 *мл/час*.

Орошение колонны. Часть дистиллята расходуется на орошение внутреннего пространства колонны. Это—неиспользуемая часть продукта, не собираемая в виде дистиллята. В зависимости от типа колонны и от характера насадки это количество жидкости может быть различно. Для перегонки следует брать по меньшей мере двадцатикратное количество жидкости против количества, орошающего колонну. Жидкость, орошающая колонну, по окончании перегонки стекает в перегонную колбу. Следовательно, если предстоит перегнать малое количество жид-

кости, следует взять для работы маленькую колонну и маленькую перегонную колбу. Количество орошающей жидкости возрастает в зависимости от наполнения

кольца > спирали > седла

Теплоизоляция, обеспечивающая адиабатическую перегонку

Равновесие жидкость—пар во время перегонки устанавливается на основании закона Рауля и правила Траутона. Это равновесие не должно нарушаться поступлением теплоты извне или утечкой ее в окружающую среду. Тепловые потери приводят к нарушению состояния равновесия; создается горизонтальный градиент температуры в направлении от середины колонны к ее стенкам, вследствие этого пар конденсируется вдоль стенок колонны, создается горизонтальный градиент состава жидкости и более летучий компонент конденсируется не в колонне, а в конденсаторе перегонной головки. При правильном же ходе перегонки в колонне должен наблюдаться только вертикальный градиент температуры и градиент состава жидкости должен быть тоже только вертикальным. Перегрев колонны приводит к одновременной перегонке более труднолетучего компонента.

Во избежание тепловых потерь и связанных с ними нарушений режима работы колонна должна иметь хорошую теплоизоляцию. В зависимости от температуры кипения жидкости применяют различные виды изоляции. При перегонке легколетучих жидкостей с температурой кипения около 50° достаточно воздушной рубашки, т. е. стеклянной трубки, с диаметром бо́льшим, чем у колонны, надетой на нее при помощи пробковых колец. Такую рубашку может заменить слой асбестового шнура толщиной 2—3 *см*. При перегонке веществ с температурой кипения около 100° лучше пользоваться эвакуированной рубашкой, желательно посеребренной изнутри. Поддерживать температуру в колонне постоянной можно не только с помощью хорошей теплоизоляции ее, но и путем обогрева коллоны, причем подача тепла должна легко регулироваться. Для этого колонну обматывают спиралью сопротивления, под которую подкладывают тонкий слой асбестовой изоляции. Температуру изоляции контролируют термометром или термопарой. Нагревание можно легко регулировать ползунковым реостатом или при помощи автотрансформатора.

Типы перегонных колонн

В лабораторной практике употребляют несколько типов перегонных колонн (рис. 130—135). Из них широкое распространение получили колонны Дафтона, Вигре, Видмера и Гемпеля.

К о л о н н а Д а ф т о н а (рис. 130) имеет внутри вставку со стеклянной спиралью, навитой на стеклянный стержень и герметически пришлифованной к наружным стенкам колонны, так чтобы ни жидкость, ни ее пары не могли пройти между стенкой и спиралью. Расстояние между витками составляет 10—13 *мм*. Колонна этого типа лучше всего применима для веществ, кипящих ниже 100°; если же на ней перегонять жидкости, кипящие выше 100°, происходит захлебывание колонны. Однако если небходимо все же перегонять на этой колонне жидкости, кипящие выше 100°, колонну следует снаружи обогревать спиралью сопротивления.

Колонна Дафтона не годится для быстрой перегонки; максимальная скорость перегонки на ней—200 *мл/час*, при бо́льшей скорости колонна захлебывается.

Колонна Вигре (рис. 131) состоит из стеклянной трубки, обычно длиной около 40 *см* и диаметром 15—20 *мм*, с коническими углублениями, расположенными попарно друг против друга, почти соприкасающимися на оси колонны. Каждая последующая пара углублений находится несколько выше предыдущей и расположена относительно нее под углом 90°. Эти углубления образуют внутри колонны как бы спираль, обеспечивающую большую поверхность соприкосновения паров вещества с жидкостью. Колонна этого типа легко поддается очистке, она высокоэффективна и требует немного жидкости для орошения.

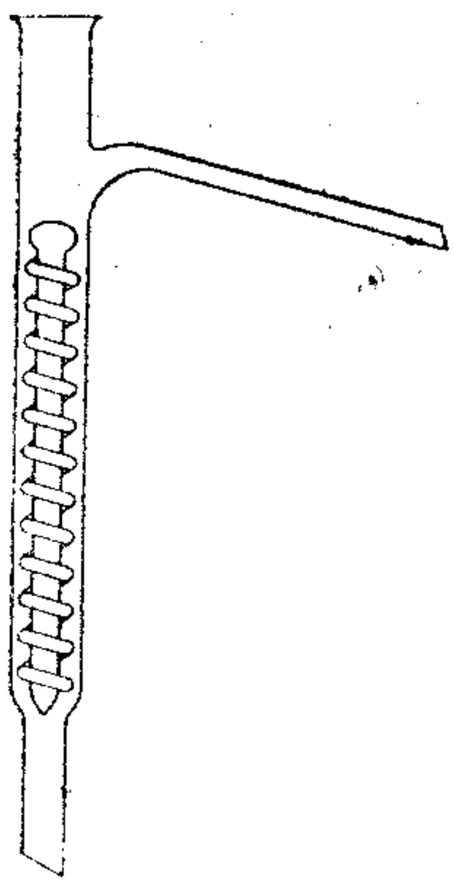


Рис. 130. Колонна Дафтона.

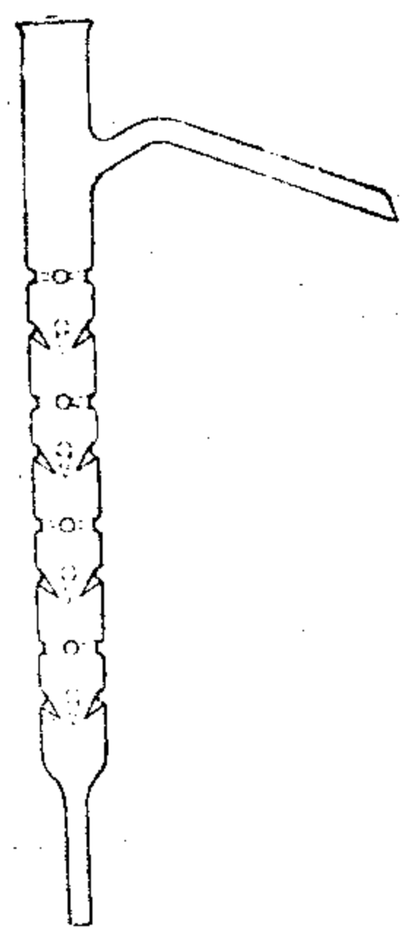


Рис. 131. Колонна Вигре.

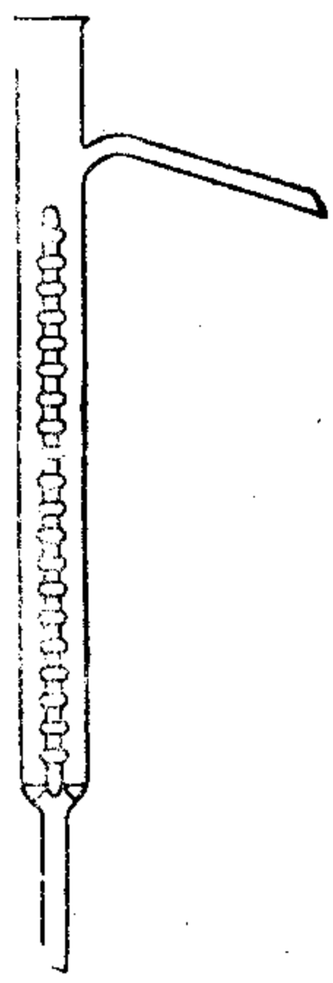


Рис. 132. Колонна Юнга.

Колонна Видмера (рис. 134) отчасти напоминает колонну Дафтона. Она состоит из трех концентрических стеклянных трубок *1*, *2*, *3*. Трубки расположены так, чтобы пары вещества проходили возможно более длинный путь. Они поднимаются между трубками *2* и *3*, затем идут вниз между трубками *2* и *1*, затем вновь вверх по спирали *4*, доходя, наконец, до отводной трубки *5*. Пары вещества образуют как бы изолирующую рубашку для спирали, на которой происходит фракционирование. Конденсат стекает в перегонную колбу по трубочке *6*, служащей одновременно гидравлическим затвором для паров. На колонну надевают воздушную рубашку, т. е. трубку большего диаметра, укрепленную на пробках. Воздушный плащ делает возможной перегонку жидкостей, кипящих до 100°. При перегонке более высококипящей жидкости может произойти захлебывание колонны. В таких случаях нужно колонну обогревать при помощи спирали сопротивления, обмотанной вокруг трубки. Это позволяет перегонять жидкости с температурой кипения до 150°.

Эффективная колонна Видмера обычно имеет следующие размеры: длина спиральной вставки 150 *мм*, диаметр 12 *мм*, число витков 12. Витки навиты на стеклянном стержне диаметром 7 *мм*. Отшлифованную вставку помещают в трубку с внутренним диаметром 12 *мм*. Расстояние между трубками *2* и *1* составляет 5 *мм*. Стенки трубок имеют толщину около 1 *мм*.

Колонна Гемпеля (рис. 135) состоит из стеклянной трубки длиной около 30—50 *см* и диаметром 15—25 *мм*. Нижняя часть колонны сужена до диаметра 10—15 *мм*. На расстоянии около 5—8 *см* от верхнего конца колонны припаяна отводная стеклянная трубка длиной 10—

15 *см* и диаметром 8—10 *мм*. Колонну наполняют соответствующей насадкой, от плотности и однородности которой зависит эффективность колонны. Верхний слой насадки прижат металлической сеткой. Колонну предохраняют от тепловых потерь воздушной рубашкой, слоем изоляции, посеребренной вакуумной рубашкой или обогревают (электрообогрев). В узкой нижней части колонны также помещают металлическую сетку

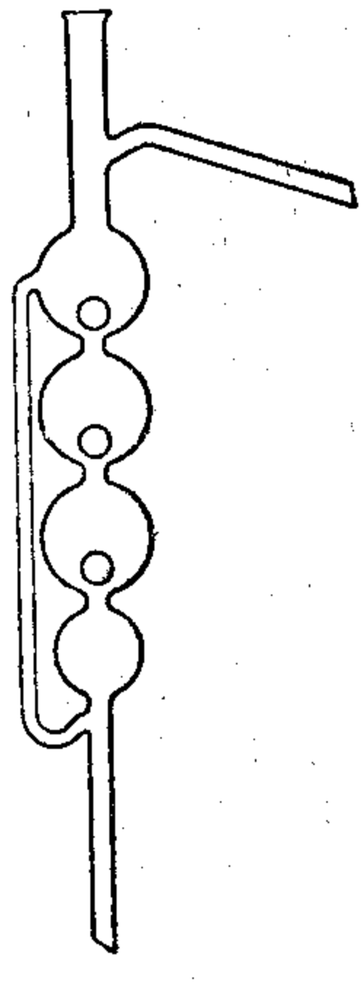


Рис. 133. Колонна Глинского.

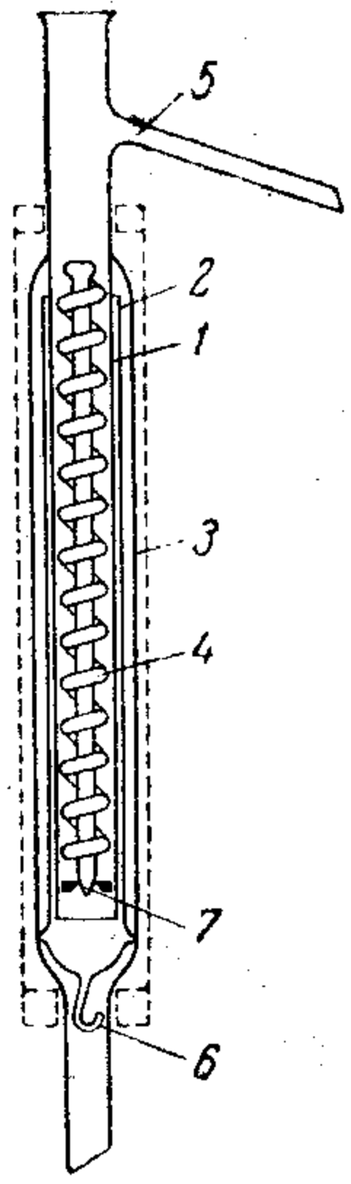


Рис. 134. Колонна Видмера:

1, 2, 3—стеклянные концентрические трубки; *4*—стеклянная спираль; *5*—отводная трубка; *6*—гидравлический затвор; *7*—стеклянный стержень.

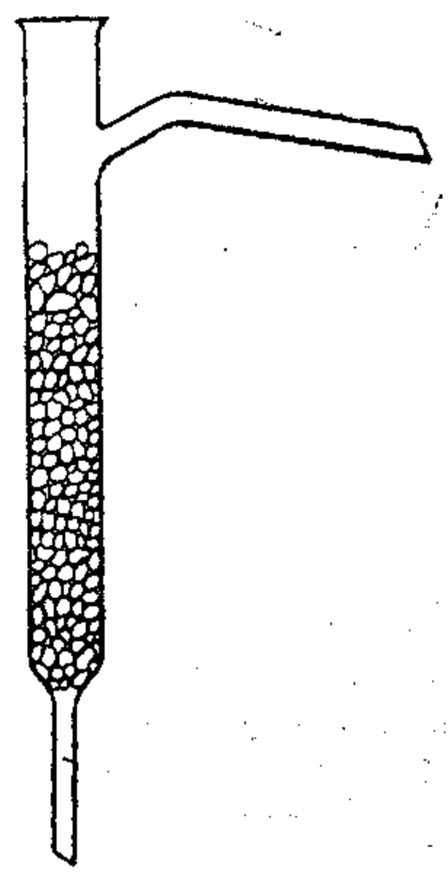


Рис. 135. Колонна Гемпеля.

или стеклянную спираль; насадку вводят небольшими порциями через воронку. Каждый раз после введения в колонну слоя насадки высотой 50—100 *мм* колонну следует сильно встряхнуть для равномерного ее наполнения.

Насадка для перегонных колонн

Наиболее распространенным видом насадки являются кольца Рашига (рис. 136,*а*) из стекла или фарфора диаметром 5—8 *мм* и такой же высоты. В случае отсутствия фарфоровых колец их можно заменить стеклянными трубками, нарезанными на маленькие кусочки указанной длины. Чем меньше кольца, тем бо́льшую эффективность они дают. Лучший эффект при фракционировании дают кольца Лессинга (рис. 136,*б*). Эти кольца подобны кольцам Рашига, но с перегородкой внутри. Делают их из фарфора или листовой жести (если перегоняемая жидкость не корродирует металла).

Высокоэффективным видом насадки являются одновитковые спирали Фенске (рис. 136,*в*) из стеклянных нитей или металлической проволоки толщиной 0,4—0,5 *мм*. Диаметр витка равен 3—5 *мм* (1 *кг* насадки занимает объем около 2 *л*). Одновитковые спирали можно приготовить из алюминиевой (нихромовой и др.) проволоки диаметром 0,5 *мм* путем навивания ее с помощью токарного станка на стальной прут толщиной 3 *мм* и длиной около 0,3 *м*. Полученную спираль снимают с прута

и разрезают по длине концами острых ножниц. Таким образом получаются отдельные одновитковые спирали.

Насадка Фенске служит для наполнения прецизионных аналитических колонн.

Линзы Стедмана (рис. 136,*г*) выполняются из бронзовой, никелевой или какой-либо другой сетки. Линза имеет два отверстия, через которые проходят пары, а жидкость стекает по сетке в нижнюю часть колонны. Отдельные линзы укладывают плотно в трубке одна над другой так, чтобы они соприкасались друг с другом. Размеры линз могут быть различными, начиная с диаметра 20 *мм*. Линзы выполняют из сетки 400—900 меш из двух выштампованных сферических элементов (с отверстиями диаметром около 5 *мм*), которые затем соединяют друг с другом.

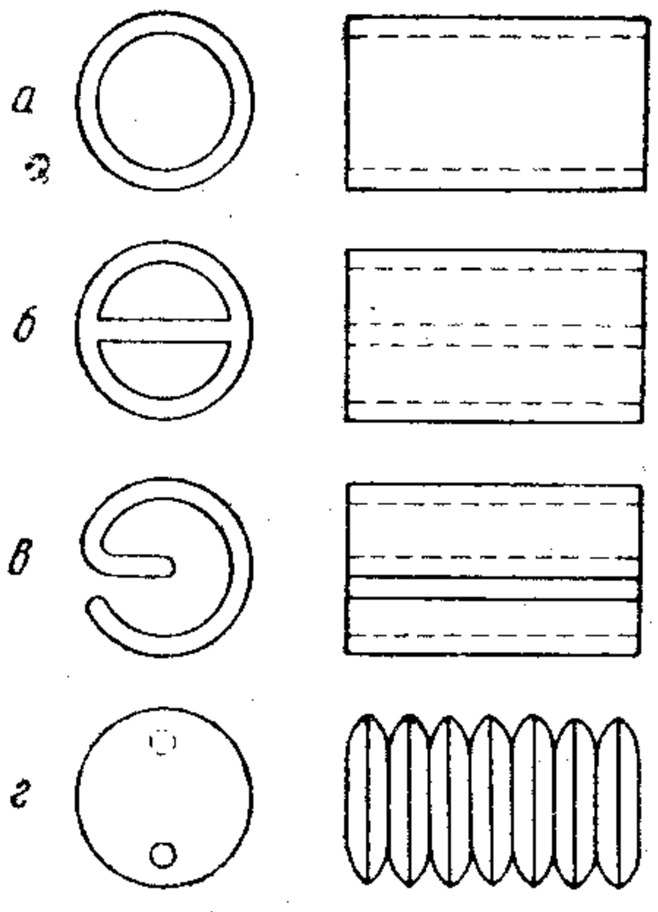


Рис. 136. Разные виды насадок для перегонных колонн:

а—кольца Рашига; *б*—кольца Лессинга; *в*—спирали Фенске; *г*—линзы Стедмана.

Типовой прибор для перегонки

Выбор размера и типа колонны, а также величины перегонной колбы зависит от характера и количества перегоняемой смеси и температуры кипения. При малой разнице температур кипения компонентов или же малом содержании одного из них в смеси следует применять колонны высокой эффективности. Разгонку небольших количеств веществ производят в аппаратуре малых размеров типа Дафтона, Видмера или на колонне Гемпеля с насадкой, требующей немного жидкости для орошения.

Типовой прибор для перегонки, изображенный на рис. 137, состоит из перегонной колбы *1* с тубусом, предназначенным для термометра *2*, электрического обогревателя *3* с приспособлением *4*, регулирующим обогрев, перегонной колонны *5* (например, модифицированной колонны Гемпеля, которая наверху имеет два горла), термометра *2'*, малого трубчатого дефлегматора *6*, охлаждаемого водой, холодильника *7* и приемника.

Изменяя скорость течения воды в дефлегматоре *6*, можно регулировать количество сконденсированных паров и тем самым произвольно изменять степень дефлегмации. Другие описанные колонны лишены подобной возможности регулировки. Верхняя часть колонны может не иметь изоляции. Величину неизолированной части колонны устанавливают в зависимости от температуры перегонки: для низких температур кипения она должна быть больше, для более высоких температур—соответственно меньше. Неизолированная часть колонны играет роль воздушного холодильника и в ней конденсируется часть дистиллята. Скорость перегонки при правильном фракционировании должна составлять 1 каплю дистиллята за 2—3 секунды.

В случае фракционной перегонки в вакууме в приборе следует поддерживать постоянное давление. Перегонка чистого компонента протекает при постоянной температуре; периодически следует контролировать температуру в перегонной колбе и наверху колонны, а также величину остаточного давления и скорость отгонки фракции. Изменение давления во время перегонки приводит к изменению температуры кипения дистиллята и может быть причиной ошибок.

Дистиллят, охлаждаемый в холодильнике *7*, собирают в приемнике Перкина *8*, откуда его постепенно переводят в съемную (а следовательно, и заменяемую другой) колбу *9*. По окончании перегонки выключают нагревание, а в случае перегонки под уменьшенным давлением закрывают кран манометра и в систему постепенно впускают воздух. Остаток из перегонной колбы извлекают пипеткой.

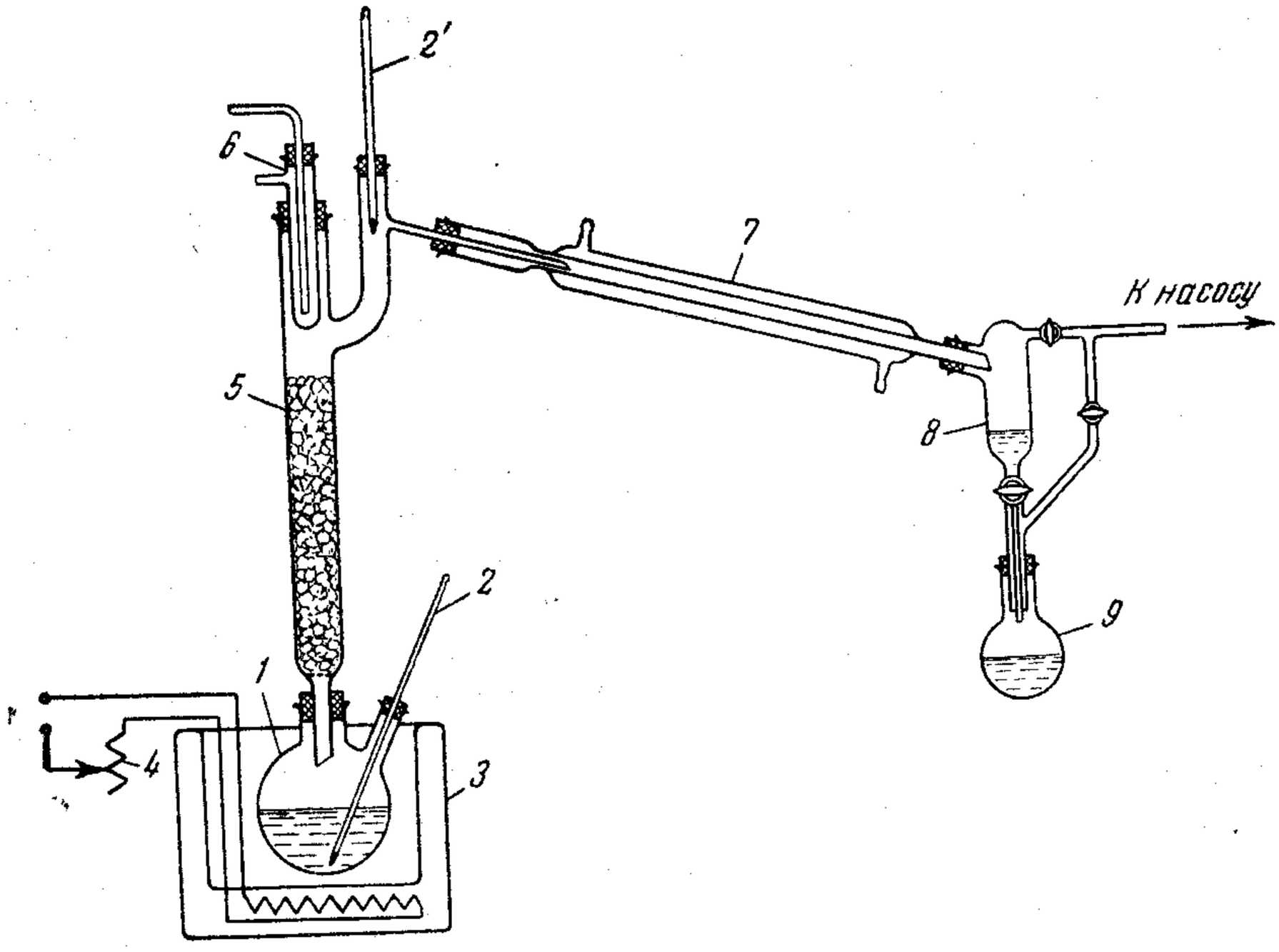


Рис. 137. Типовой прибор для разгонки смеси:
1—перегонная колба; *2*, *2'*—термометры; *3*—нагреватель; *4*—регулятор обогрева; *5*—колонна; *6*—дефлегматор; *7*—холодильник; *8*—приемник Перкина; *9*—колба.

Специальный перегонный прибор с эффективностью около 80 теоретических тарелок

Разделение идеальных смесей веществ с близкими температурами кипения (в пределах 2—3°) требует применения эффективной перегонной колонны и соблюдения условий правильной перегонки, а именно:

1) применения хорошо работающей насадки;

2) создания условий, обеспечивающих адиабатичность процесса (соответствующей степени обогрева изоляционного покрытия);

3) поддержания постоянной скорости перегонки в пределах диапазона оптимальных скоростей, характерного для данной колонны;

4) поддержания постоянной степени дефлегмации;

5) поддержания постоянного давления в приборе.

Указанным условиям отвечает прибор, изображенный на рис. 138. Он состоит из перегонной колонны *4* (снабженной в верхней части термометром T_5) с внутренним диаметром 25 *мм* и высотой насадки 2 *м*; верхний и нижний концы колонны имеют нормальные шлифы.

Насадка колонны состоит из одновитковых спиралей Фенске диаметром 4 *мм* (слой насадки высотой 2 *м* занимает объем около 0,75 *л*). Внутренняя трубка колонны обмотана асбестовым шнуром, образующим слой толщиной 1 *см*. На слой изоляции намотана обмотка *5* из спирали сопротивления толщиной 0,2 *мм*; расстояние между витками 1 *см*. Двухметровую колонну обогревают тремя-четырьмя греющими сегментами мощностью 100—150 *вт*. Концы обмоток отдельных сегментов выводят

наружу. Поверх обмотки накладывают два или три слоя изоляции из асбестового шнура. Для регулировки обогрева греющие сегменты соединяют либо с автотрансформатором, либо с ползунковыми реостатами (каждый сегмент с отдельным реостатом), регулировку обогрева ведут, основываясь на показаниях термопар или термометров T_2, T_3, T_4, шарики которых находятся на половине высоты сегментов под слоем изоляции и непосредственно соприкасаются со стенкой колонны. Сегменты следует нагревать до температуры на 1—2° более низкой сравнительно с температурой, господствующей на той же высоте внутри колонны*. Нижний конец колонны соединяют (на шлифе) с перегонной колбой *1*. В боковой тубус колбы *1* вставляют термометр T_1 для измерения температуры кипящей жидкости. Через другой тубус колбы можно извлекать пипеткой остаток после перегонки или вливать новые порции перегоняемой жидкости. Колбу нагревают электрическим нагревателем *2*, регулируемым реостатом *R*. Нагреватель помещают на винтовой подставке *3*, вращая которую вокруг оси, можно приближать нагреватель к колбе или удалять от нее. С колонной при помощи нормального шлифа соединена головка *6* (одна из изображенных на рис. 139).

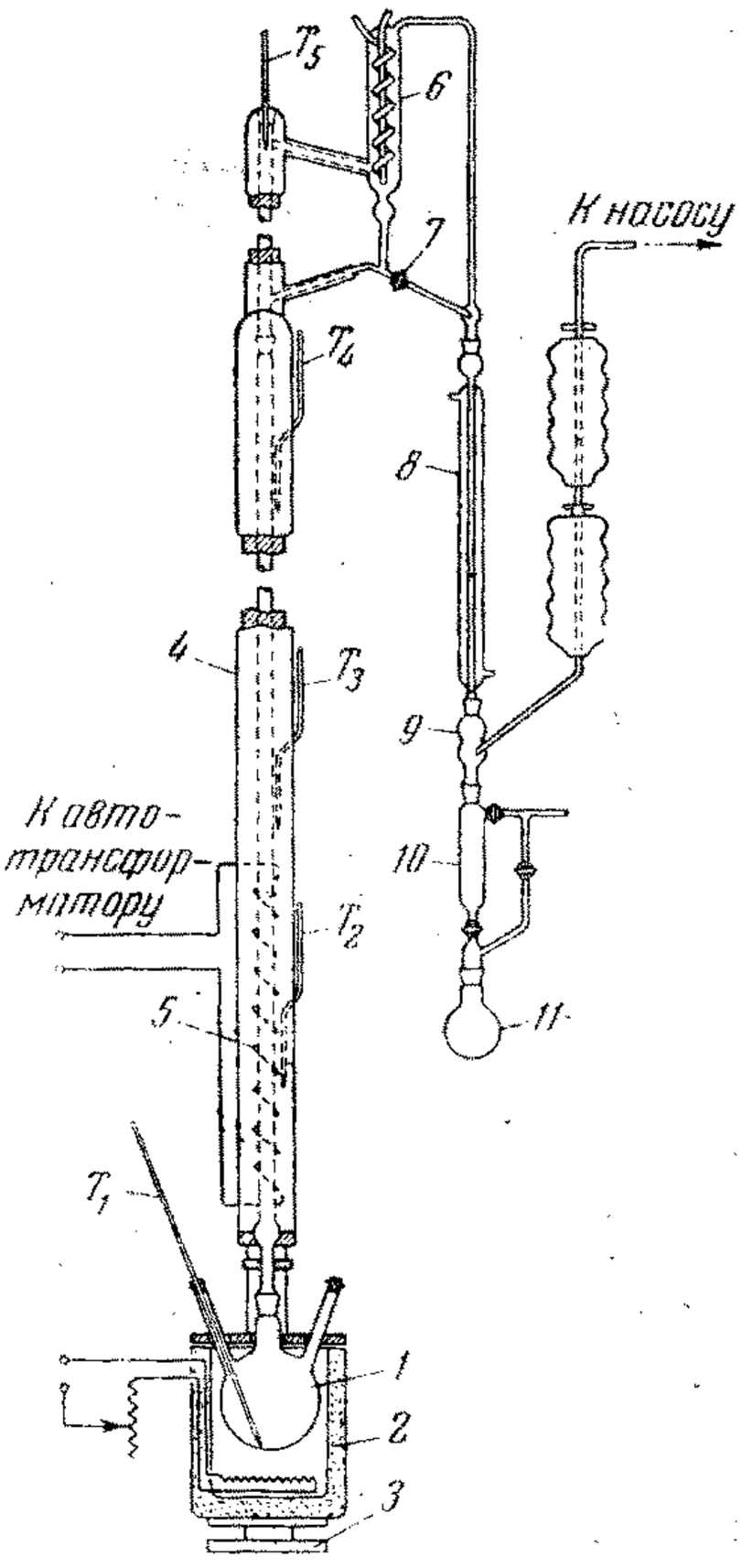


Рис. 138. Специальный перегонный прибор с эффективностью около 80 теоретических тарелок:

1—перегонная колба; *2*—электрический нагреватель; *3*—подставка; *4*—колонна; *5*—обмотка—спираль сопротивления одного из греющих сегментов; *6*—головка; *7*—кран; *8*—холодильник; *9*—воронка; *10*—приемник Перкина; *11*—круглодонная колба; T_1, T_2, T_3, T_4, T_5—термометры.

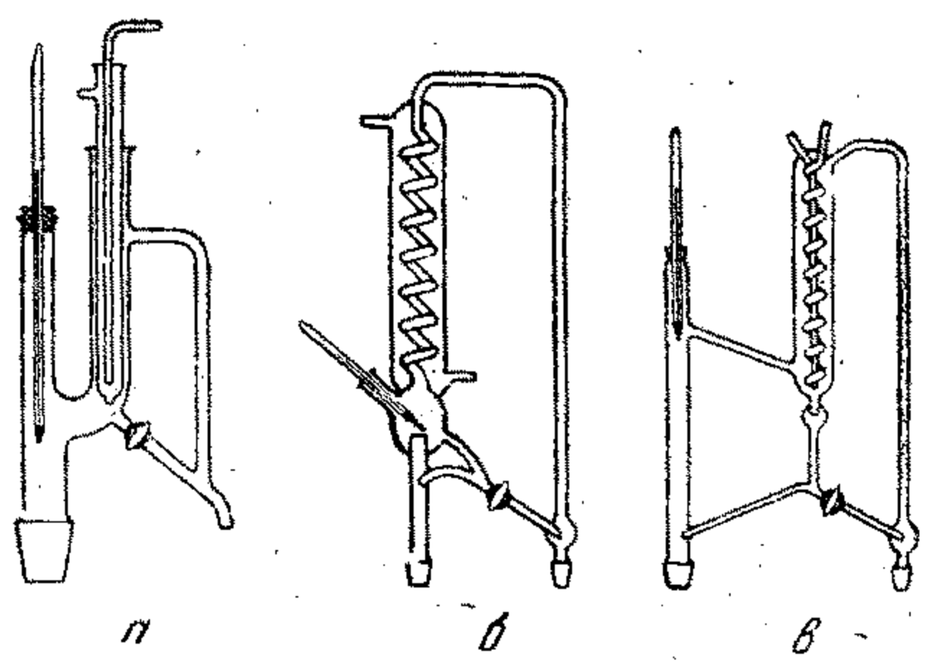


Рис. 139. Различные виды головок для фракционной перегонки.

Для лабораторных целей наиболее удобной является головка, изображенная на рис. 139,*б*.

При помощи крана *7* можно регулировать степень дефлегмации. Дистиллят стекает через холодильник *8* и воронку *9* в приемник Перкина *10*, а из него в колбу *11*. Отводную трубку воронки *9* присоединяют к насосу. Для уменьшения потерь при конденсации воронку помещают в охлаждающую баню, которая охватывает воронку, как муфта.

* Характеристики колонны определяют, перегоняя в ней чистые эталонные растворители, например бензол, толуол, и отмечая показания термометров, укрепленных на сегментах. Затем изоляционный слой подогревают при помощи спиралей сопротивления до температуры кипения перегоняемого вещества, например бензола.

Отдельные детали прибора должны быть соединены на нормальных шлифах. Последние для герметизации покрывают тонким слоем смазки: апьезоновой, каучуковой или приготовленной конденсацией фталевого ангидрида с этиленгликолем.

Прибор монтируют на каркасе из углового железа. Каркас помещают на деревянной подставке или закрепляют наглухо на опорах, вбитых в стену. Вдоль поперечин каркаса прорезают щель, сквозь которую и продевают стержни с гайками. На прикрепленных стержнях монтируют отдельные детали прибора.

Для фракционной перегонки под давлением порядка 20 *мм* рт. ст. можно применять водоструйный насос, питающийся водой от стояка большого сечения, что позволяет поддерживать постоянное давление в пределах $\pm 0{,}5$ *мм* рт. ст. даже при многочасовой перегонке.

После того как установка будет собрана, ее проверяют на герметичность (по всем каучуковым соединениям, стеклянным шлифам, кранам и т. д.). Давление в системе должно длительное время оставаться постоянным. В случае нарушения вакуума следует поочередно проверить все детали установки. Затем при помощи контрольно-измерительных приборов проверяют действие электроаппаратуры и только после этого приступают непосредственно к перегонке. В перегонную колбу *1* (см. рис. 138) вносят кипелки, заливают жидкость, укрепляют пробку с термометром T_1 и создают в системе вакуум. После этого включают электрический нагреватель *2*, который регулируют реостатом *R* так, чтобы скорость перегонки держалась в пределах 150—250 *мл/час*. Вслед за этим включают обогрев колонны (греющие сегменты); температуру контролируют посредством термопар или термометров T_2, T_3, T_4, обогрев сегментов регулируют при помощи автотрансформатора. Наконец, пускают воду в холодильник *8* и головку *6*, причем кран *7*, служащий для регулирования степени дефлегмации, должен быть закрыт. Каждые полчаса отмечают температуру и давление.

Через некоторое время пары дистиллята доходят до головки, конденсируются и возвращаются в колонну в качестве флегмы. Для достижения хорошего фракционирования требуется, чтобы состояние равновесия жидкость—пар установилось в течение 3—4 час. Установив с помощью крана *7* требуемое число орошения, начинают собирать дистиллят.

Следует помнить, что чем больше степень дефлегмации, тем совершеннее разделение смеси. Степень дефлегмации определяют, измеряя отношение числа капель конденсата, стекающего из головки на орошение колонны, к числу капель, стекающих в холодильник *8*.

Дистиллят, стекающий в приемник *10*, можно собирать периодически, безотносительно температуры, когда наберется определенное его количество, например 30 *мл*. Можно также собирать фракции с определенной температурой кипения; когда температура начнет повышаться, фракцию спускают в приемную колбу и начинают собирать переходную фракцию. В то время когда отгоняется промежуточная фракция, следует увеличить степень дефлегмации, чтобы разделение компонентов было более полным, т. е. чтобы количество промежуточной фракции было минимальным.

Во время работы постоянно проверяют все параметры (давление, температуру, степень дефлегмации) и полученные данные записывают каждые полчаса.

Перегонку ведут описываемым образом до тех пор, пока в перегонной колбе не останется лишь небольшое количество жидкости и температура начнет резко возрастать, а скорость перегонки сильно падать. Тогда перегонку прекращают. Последовательно выключают все электри-

ческие нагреватели, прекращают подачу воды и по охлаждении колонны в установку впускают воздух. После удаления неперегоняемого остатка в колбу вливают соответствующий растворитель и промывают прибор. Промывка заключается в перегонке под обычным давлением некоторого количества растворителя, хорошо растворяющего вещество, перегонявшееся перед этим.

При перегонке веществ, затвердевающих при комнатной температуре, не применяют холодильник *8*, а используют только головку, изображенную на рис. 139,*б*. Если дистиллят затвердевает в спирали охлаждающей головки, следует налить в нее теплой воды, а затем, после расплавления массы, вновь включить слабый ток проточной воды.

Алюминиевая насадка неустойчива к действию корродирующих жидкостей, поэтому при их перегонке следует применять одновитковые стеклянные спирали или спирали с несколькими витками, сделанные из нержавеющей стали.

Определение эффективности перегонной колонны

Перегонные установки, обладающие высокой способностью к фракционированию, должны иметь точно определенную эффективность, выражаемую числом теоретических тарелок. Определяют эффективность, перегоняя эталонные двухкомпонентные смеси, например бензол—дихлорэтан.

Прежде чем приступить к определению эффективности, следует найти нужную скорость перегонки путем определения зависимости этой скорости от изменения степени обогрева жидкости в перегонной колбе при адиабатической работе колонны. Прибор должен быть тщательно промыт и высушен (в особенности насадка). Для облегчения работы снимают холодильник *8* (рис. 138) и приемник Перкина *10*, а пробы дистиллята собирают в пробирки непосредственно из головки.

Приготовляют около 300 *мл* эталонной смеси из очень чистых компонентов, имеющих следующие константы:

Компонент	Температура кипения при 760 *мм* рт. ст. °С	n_D^{20}	d_4^{20}
Бензол	80,1	1,5008	0,879
Дихлорэтан	83,7	1,4446	1,260

Смесь должна содержать 5—10% (молярных) бензола. Измерения производят при атмосферном давлении.

В колбу *1* вливают около 300 *мл* эталонной смеси. Нагревание регулируют так, чтобы достигнуть постоянной скорости перегонки, равной, например, 1000 *мл/час*. Затем включают обогрев всех греющих сегментов колонны и пускают воду в головку *6*. Кран *7* головки должен быть при этом закрыт.

Когда дистиллят появится в головке, нагревание колбы не прекращают, а продолжают его еще в течение 4 час., обеспечивая полный возврат конденсата в колонну. Затем одновременно из головки и перегонной колбы берут пробы жидкости (около 1—2 *мл*). Для взятых проб «№ 1 куб» и «№ 1 головка» определяют показатель лучепреломления n_D^{20}. Полученные значения наносят на кривую диаграммы, аналогичной изображенной на рис. 140. Эта диаграмма показывает, какую колонну по числу теоретических тарелок необходимо взять для разделения смеси, обладающей определенным показателем преломления n_D^{20}. Точки проектируют напра-

во на шкалу значений числа теоретических тарелок. Расстояние между точками пересечения на кривой определяет эффективность установки для данной скорости перегонки. Затем скорость перегонки увеличивают до 150 *мл/час* и при этой скорости производят аналогичные измерения. Проводя указанным способом измерения при скоростях перегонки 100, 150, 200, 250, 300, 350 и 400 *мл/час*, устанавливают, что при некоторой скорости проявляется оптимальная способность колонны к фракционированию и что при этой скорости колонна имеет наибольшую эффективность. Поскольку найденная скорость перегонки является оптимальной, ее следует, по мере возможности, всегда и придерживаться. Ясно, что при отборе дистиллята не все количество жидкости возвращается в колонну и эффективность колонны при этом значительно меньше.

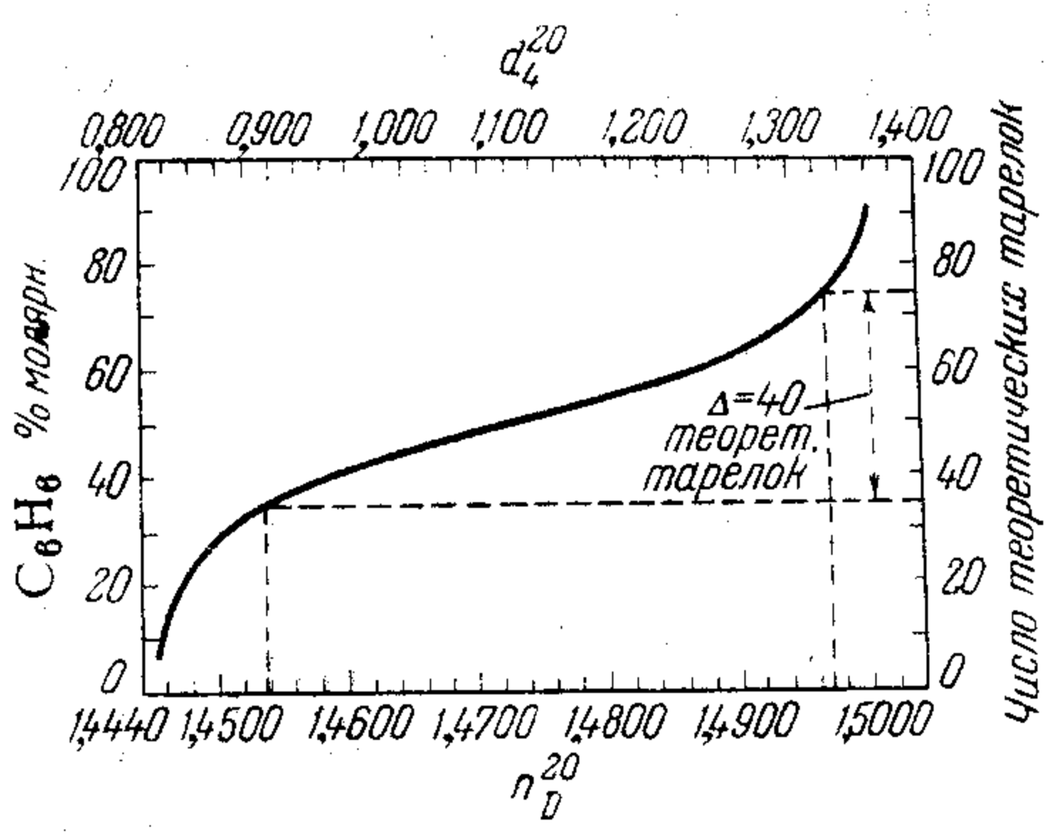


Рис. 140. Диаграмма зависимости числа теоретических тарелок колонны, необходимой для разделения смеси, от показателя лучепреломления этой смеси.

Пример расчета

Скорость перегонки: 100 *мл/час*

Проба № 1: головка—$n_D^{20}=1{,}4963$

куб $n_D^{20}=1{,}4537$

По диаграмме (рис. 140) находим: эффективность колонны равна 40 теоретическим тарелкам.

Молекулярная перегонка

В лабораторной практике часто возникает необходимость очистки высококипящих веществ, разлагающихся при температуре кипения, не прибегая к экстракции, кристаллизации или хроматографированию. Этого можно достигнуть посредством молекулярной перегонки, при которой температура кипения вещества понижается на 200—300°. Молекулярная перегонка является разновидностью перегонки под уменьшенным давлением; она протекает при давлениях не выше 0,001 *мм* рт. ст.

Аппаратура. Для молекулярной перегонки применяют несколько типов приборов, имеющих различным образом развитую поверхность испарения: а) котлообразный испаритель, б) тарельчатый испаритель, в) испаритель со стекающим слоем жидкости, г) вращающийся испаритель. Из перечисленных типов испарителей наиболее часто употребляются типы а и б. Производительность прибора определяется тремя факторами: 1) давлением в аппарате, 2) удаленностью охлаждающей поверхности от поверхности испарения и 3) толщиной слоя перегоняемого вещества. Достаточно низкое давление—порядка 0,001—0,0001 *мм* рт. ст. может быть достигнуто с помощью масляного вакуум-насоса (для создания предварительного вакуума), сопряженного с диффузионным насосом—масляным или ртутным. Вакуум-проводы должны быть большого сечения, смазки должны иметь низкое давление пара; следует применять вымораживание паров дистиллята, паров из диффузионного насоса и т. п., а охлаждающую (конденсирующую) поверхность нужно помещать на расстоянии 1—2 *см* от поверхности испарения.

Низкую температуру охлаждающей поверхности поддерживают при помощи проточной воды со льдом или охлаждающей смеси так, чтобы она была не менее чем на 50° ниже температуры паров перегоняемого вещества.

На рис. 141 изображен аппарат (по Уотбурну) с нормальными шлифами, особенно удобный для перегонки твердых веществ. Шлифы должны быть хорошо смазаны специальной смазкой (апьезоновой или из продукта конденсации этиленгликоля с фталевым ангидридом). Прибор малых размеров (выполненный из стекла), предназначенный для перегонки жидких веществ, изображен на рис. 142.

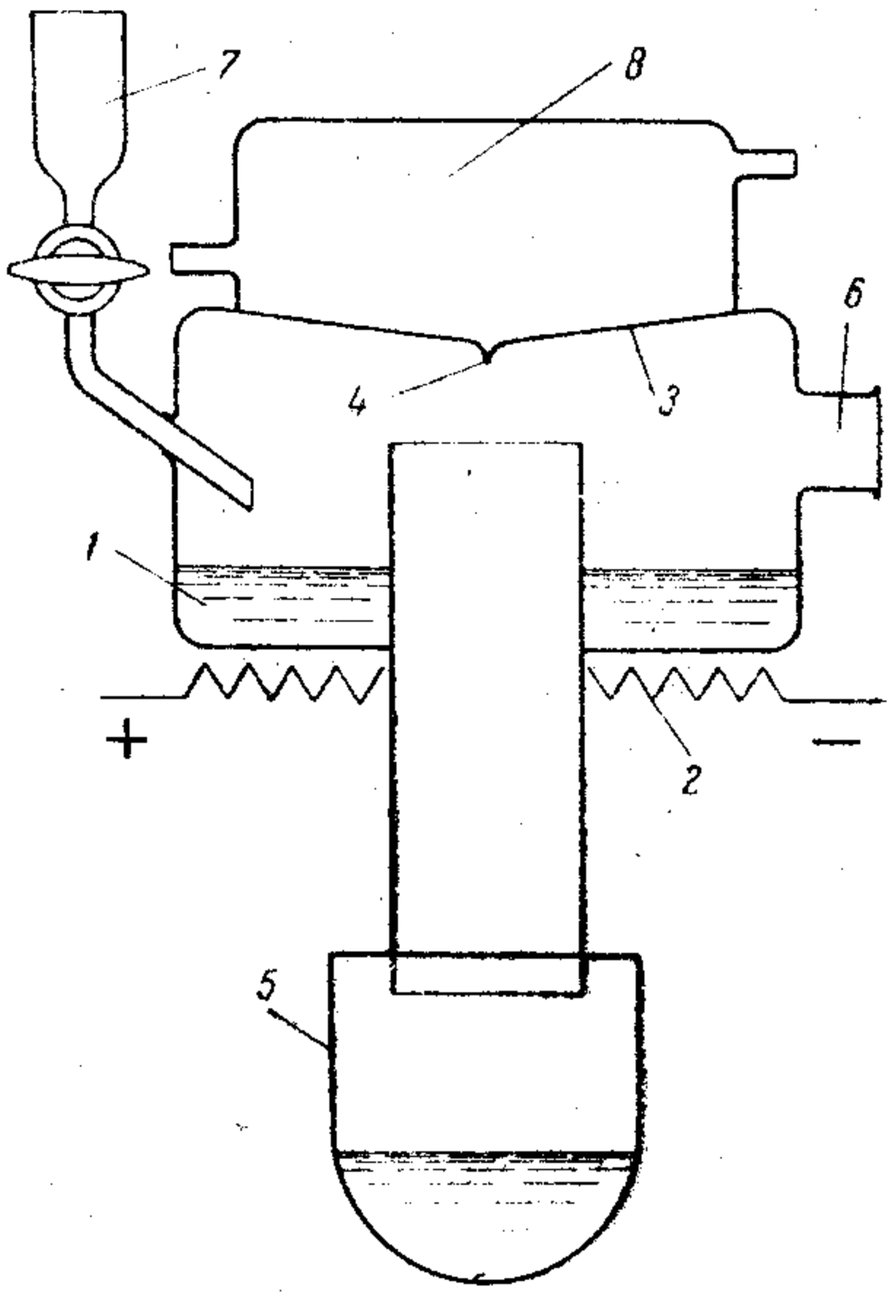


Рис. 141. Аппарат для молекулярной перегонки твердых веществ (по Уотбурну):

1—слой перегоняемого вещества; *2*—спираль сопротивления; *3*—охлаждающая поверхность; *4*—язычок; *5*—приемник; *6*—широкий отвод; *7*—капельная воронка; *8*—сборник для охлаждающей смеси.

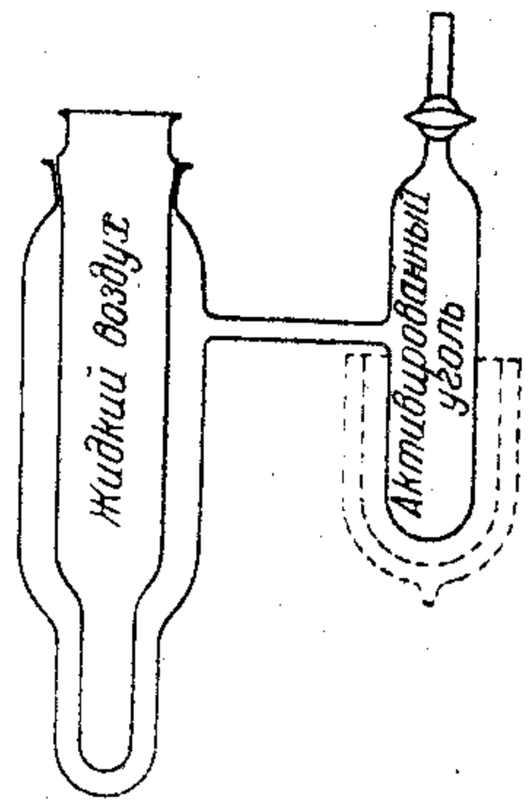


Рис. 142. Прибор для молекулярной перегонки жидких веществ в малых количествах.

Слой перегоняемого вещества *1* (рис. 141) нагревают спиралью сопротивления *2*; охлаждающая поверхность *3*, помещенная над слоем жидкости, имеет такой наклон, чтобы дистиллят легко стекал с язычка *4* в трубку приемника *5*. Охлаждающая поверхность *3* имеет сборник *8* для охлаждающей смеси. Перегоняемую жидкость вносят в аппарат через капельную воронку *7* (твердые вещества можно вводить через трубку *6*). Широкая трубка *6* соединяет аппарат с высоковакуумным насосом.

На рис. 143 изображен прибор, имеющий испаритель со стекающим слоем жидкости. В приборе этого типа можно перегонять значительные количества жидкого вещества. Жидкость медленно стекает из резервуара *1*, протекает через разделитель жидкости *2* и стекает по поверхности испарителя *3*, который изнутри нагревается спиралью сопротивления *4*. Пары дистиллята конденсируются на стенке холодильника *5* и стекают в приемник *6*, тогда как неперегнавшаяся жидкость стекает в приемник *7*. Широкая трубка *8* соединяет аппарат с насосом.

Анализ результатов перегонки. При молекулярной перегонке отсутствует точно определяемая температура кипения. Идентификацию компонентов дистиллята проводят только химическим путем. Можно вычертить так называемую кривую элиминации; эта кривая изображает зависимость концентрации выделяемого компонента от температуры, при которой его собирают. Типовые кривые элиминации изображены

на рис. 144. Вид кривой зависит от перегоняемого вещества; она имеет максимум при определенной температуре. Положение максимума зависит от так называемой дистилляционной способности вещества и продолжительности перегонки. Если сократить время перегонки, то количество вещества, перегоняемое в единицу времени, возрастает, кривая смещается и максимум ее сдвигается в область более низких температур. Для того чтобы охарактеризовать вещество, основываясь на его кривой элиминации, проводят перегонку смеси этого вещества с эталонным красителем в тех же условиях. В отдельных фракциях определяют содержание красителя (колориметрически)

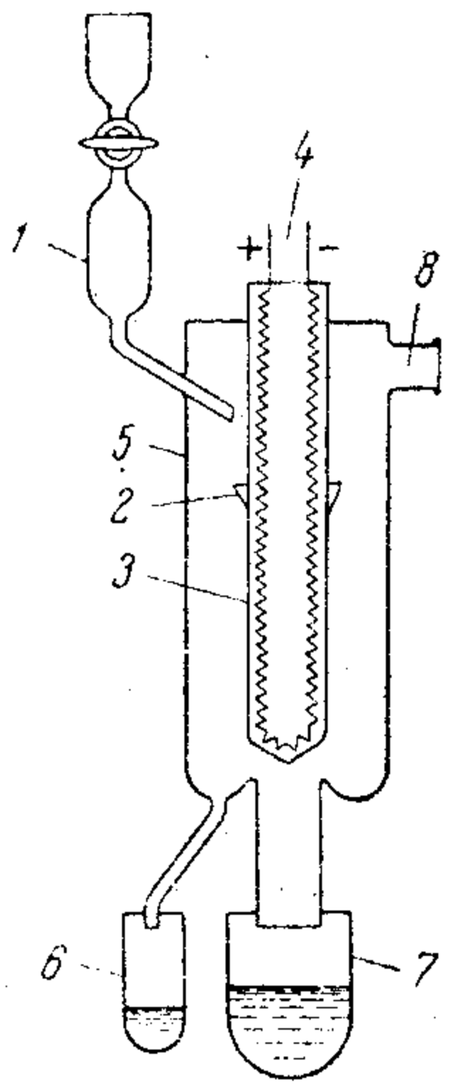


Рис. 143. Прибор для молекулярной перегонки, имеющий испаритель со стекающим слоем жидкости:

1—резервуар; *2*—разделитель жидкости; *3*—испаритель; *4*—спираль сопротивления; *5*—холодильник; *6*—приемник для низкокипящей фракции; *7*—приемник для высококипящей фракции; *8*—отвод.

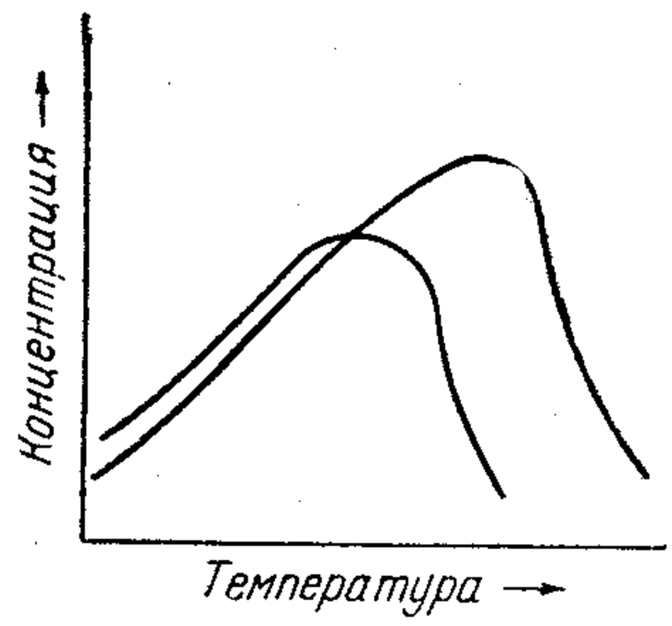


Рис. 144. Типовые кривые элиминации.

и содержание чистого вещества, затем вычерчивают кривые элиминации для обоих компонентов и сравнивают их. Результаты проведенной работы можно сравнить с литературными данными. Вторично проводимая перегонка вещества в идентичных условиях должна дать кривую того же вида и с тем же положением максимума концентрации при температуре, отличающейся на $\pm 1°$ от температуры, полученной в предыдущем опыте.

Г. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ВЕЩЕСТВА

Каждое органическое соединение характеризуется постоянными физическими свойствами, которые чаще всего зависят от давления и температуры. Из этих физических свойств наиболее легко определяются температура плавления, температура кипения, показатель лучепреломления и плотность; поэтому в химической литературе, в учебниках, справочниках и специальных таблицах при описании отдельных соединений всегда приводятся эти характерные физические свойства.

Наиболее простой способ доказательства чистоты данного вещества состоит в определении его физических констант и сравнении их с литературными данными. Чаще всего для выяснения степени чистоты кристаллического вещества достаточно определить температуру его плавления, а для жидкости—определить плотность, температуру кипения и показатель лучепреломления.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

Каждое кристаллическое органическое соединение обладает определенной температурой плавления. Разность между температурой, при которой появляется жидкая фаза, и температурой полного расплавления вещества для чистых веществ не должна превышать 0,5°. Присутствие в данной пробе даже минимальных количеств примесей приводит к тому, что вещество плавится ниже свойственной ему температуры плавления и плавление происходит в более широком интервале температур. Исключение составляют так называемые эвтектические смеси двух или более компонентов. Такие смеси характеризуются «резкой» температурой плавления, сильно отличающейся от температур плавления чистых компонентов.

Рис. 145. Способ крепления на термометре капилляра с веществом при определении температуры плавления.

Определенные смеси веществ, которые образуют твердые растворы, не обладающие максимумом и минимумом температур плавления, можно разделить путем тщательной дробной кристаллизации. При этом нужно определять температуру плавления вещества перед кристаллизацией и после каждой очередной перекристаллизации. Если после двух последовательных кристаллизаций температура плавления вещества остается постоянной, это доказывает, что вещество чистое и однородное.

Определение температуры плавления состоит в постепенном нагревании около 0,001 *г* вещества в капиллярной трубочке, помещенной вместе с термометром в нагревательной бане, до полного расплавления данной пробы. Температурой плавления вещества считают интервал температур с момента появления жидкой фазы в капилляре до момента полного исчезновения твердой фазы.

Капилляры для определения температуры плавления должны иметь приблизительно следующие размеры: длину 40—50 *мм*, внутренний диаметр 1—1,5 *мм*. Их приготовляют из тонкостенных стеклянных трубок диаметром 10—12 *мм*. Трубки, предназначенные для изготовления капилляров, следует хорошо вымыть хромовой смесью и водой и сполоснуть дистиллированной водой. После сушки трубку нагревают (вращая ее пальцами) на горелке с насадкой «ласточкин хвост»; ширина обогреваемого поля должна составлять 5—8 *см*. Когда стекло станет пластичным, трубку вынимают из пламени и медленно, вращая, растягивают до получения капилляра нужного диаметра. После охлаждения стенки трубки осторожно надрезают ножом для резки стекла и разламывают на куски длиной 40—50 *мм*. Более узкий конец капилляра запаивают, нагревая его в слабом пламени горелки. Около 0,1 *г* вещества тщательно растирают в агатовой ступке или на часовом стекле. Открытым концом капилляра набирают в него немного вещества и бросают его запаянным концом вниз в стеклянную трубку длиной 80—90 *см*, поставленную вертикально на лабораторный стол. Эту операцию наполнения капилляра повторяют несколько раз до получения в капилляре хорошо уплотненного столбика вещества высотой около 2 *мм*.

Наполненный таким образом капилляр прикрепляют к термометру так, чтобы столбик вещества приходился на середине ртутного шарика термометра (рис. 145). Наиболее простой способ прикрепления капилляра к термометру в тех приборах, где термометр вместе с капилляром по-

гружают прямо в жидкость, состоит в приклеивании капилляра к термометру капелькой этой жидкости. В тех приборах, в которых термометр не погружается непосредственно в нагревающую жидкость, капилляр прикрепляется к термометру с помощью медной, серебряной или никелевой проволочки. Для этой цели нельзя применять резинку или нитку, так как каучук и волокно при высоких температурах легко разлагается, загрязняя прибор и жидкость, заполняющую баню, продуктами разложения.

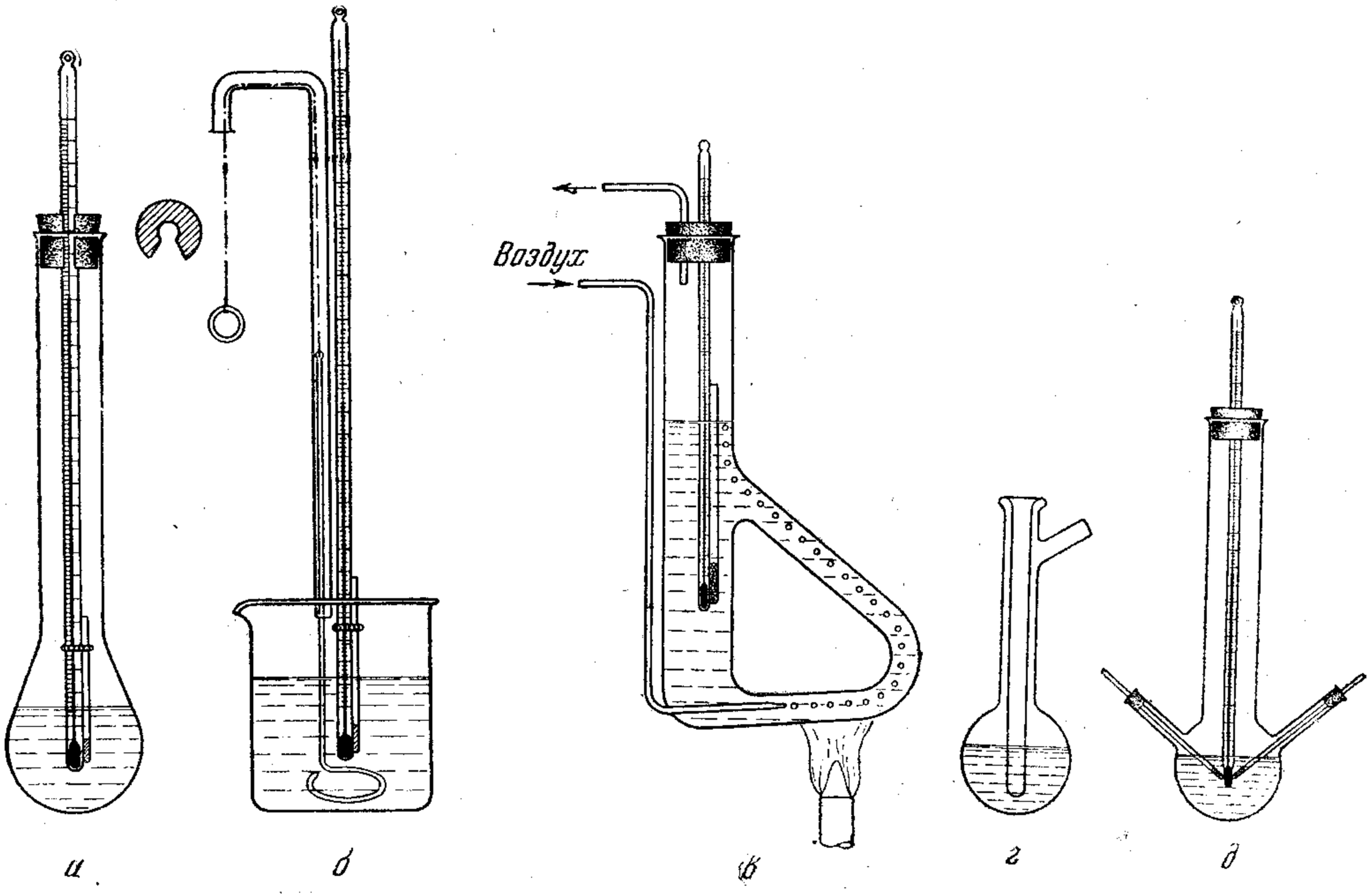


Рис. 146. Различные типы приборов для определения температуры плавления:

а—простейший прибор для нагревания непосредственно в жидкости без перемешивания; *б*—прибор с мешалкой; *в*—прибор с воздухподводящей трубкой для перемешивания жидкости; *г*—прибор для определения температуры плавления при нагревании капилляра в обогреваемой пробирке; *д*—прибор для параллельного определения температуры плавления в двух капиллярах.

При определении температуры плавления существенное значение имеет скорость нагревания. Поэтому определение температуры следует вести в таких условиях, чтобы вблизи точки плавления скорость повышения температуры не превышала 1° в минуту. В обычных стеклянных приборах скорость повышения температуры регулируется высотой пламени горелки. В электрических приборах для определения температуры плавления она регулируется автоматически.

Наиболее простой прибор для определения температуры плавления изображен на рис. 146,*а*. Он состоит из колбы Кьельдаля, заполненной жидкостью. Термометр вместе с капилляром укрепляют в горлышке колбы на пробке, в которой прорезают канал для наблюдения за столбиком ртути термометра. Колбу нагревают на пламени горелки. Простой прибор для определения температуры плавления, представляющий собой стакан с мешалкой, показан на рис. 146,*б*. Другой часто применяемый тип прибора показан на рис. 146,*в*. Термометр с капилляром помещают в широкой трубке прибора. Боковое ответвление трубки нагревают горелкой. Через нагревательную жидкость пропускают медленный ток воздуха.

На рис. 146,*г* изображен прибор, при пользовании которым термометр с капилляром укрепляют на пробке во внутренней пробирке и капилляр в этом случае не соприкасается с нагревательной жидкостью. На рис. 146,*д* изображен прибор для определения температуры плавления в двух капиллярах сразу.

В качестве нагревательной жидкости в приборах для определения температуры плавления чаще всего применяют прозрачное парафиновое масло (температура разложения 220°) или концентрированную серную кислоту (до температуры 230°). Для определения температур плавления свыше 220° применяют смесь 70 частей концентрированной серной кислоты и 30 частей сульфата калия или 55 частей концентрированной серной кислоты и 45 частей бисульфата калия. Такая смесь при комнатной температуре представляет собой вязкую жидкость, выдерживающую нагревание до 350°.

Известно, что температура плавления соединений, содержащих следы примесей, всегда ниже температуры плавления чистого однородного вещества. Это обстоятельство используют также для идентификации соединений. Если при синтезе получается вещество, которое по ходу реакции и по установленной температуре плавления можно считать идентичным с уже известным соединением, то эту идентичность легко доказать. Для этой цели приготовляют хорошо измельченную смесь полученного вещества с равным количеством заведомо чистого соединения и определяют температуру плавления этой смеси. Определение температуры плавления следует проводить одновременно в трех капиллярах, заполненных исследуемым веществом, заведомо чистым веществом и их смесью (рис. 146,*д*). При совпадении этих температур плавления идентичность соединений можно считать доказанной. Исключения встречаются только в случае изоморфных соединений.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ

Макрометод определения температуры кипения

Для идентификации жидких органических соединений и определения их степени чистоты чаще всего служит метод определения температуры кипения. В точных физико-химических исследованиях для этой цели применяют специальные приборы, так называемые эбулиометры, в частности эбулиометры Свентославского. Описание их устройства и применения читатель найдет в соответствующих руководствах по физической химии и монографиях. Для препаративных целей, где не нужна особенно большая точность, можно ограничиться определением температуры кипения в обычных приборах для перегонки.

Для определения температуры кипения жидкость перегоняют обычным способом, применяя соответствующую баню (чтобы избежать сильного перегревания жидкости) и проверенный точный термометр. Разность температур начала и конца кипения для чистых веществ не должна превышать 0,5°. Кипение жидкости в широком интервале свидетельствует о наличии в ней примесей.

Эти измерения не являются очень точными, поскольку трудно избежать перегревания жидкости, ошибок, возникающих в связи с охлаждением горлышка колбы, и т. д. Однако для препаративных целей эта точность вполне достаточна.

При определении температуры кипения следует помнить о поправке на выступающий столбик ртути (в особенности для высококипящих жидкостей 100—350°) и поправке на отклонение от нормального давления.

Микрометоды определения температуры кипения органических веществ

Метод Сиволобова. Исследуемую жидкость в количестве 0,25—0,5 *мл* помещают в трубку длиной 100 *мм* и диаметром 4—5 *мм*. В эту трубку вставляют незапаянный капилляр, применяемый для определения температуры плавления, длиною около 100 *мм*. Трубку прикрепляют к термометру, как это показано на рис. 147. Термометр помещают в прибор для определения температуры плавления. При медленном постепенном нагревании наблюдается вначале слабое, а затем, в определенный момент, бурное выделение пузырьков пара из более узкой капиллярной трубки. Температура, при которой начинается это бурное образование пузырьков, и считается температурой кипения исследуемой жидкости. Ошибки этого метода могут составлять ± 5°, поэтому он применяется только как ориентировочный.

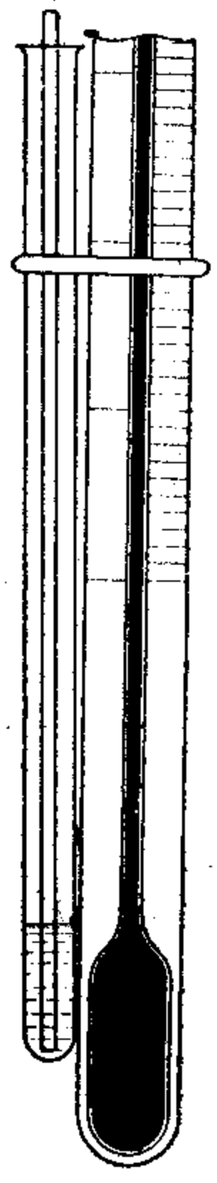


Рис. 147. Способ крепления трубки с веществом к термометру при определении температуры кипения микрометодом.

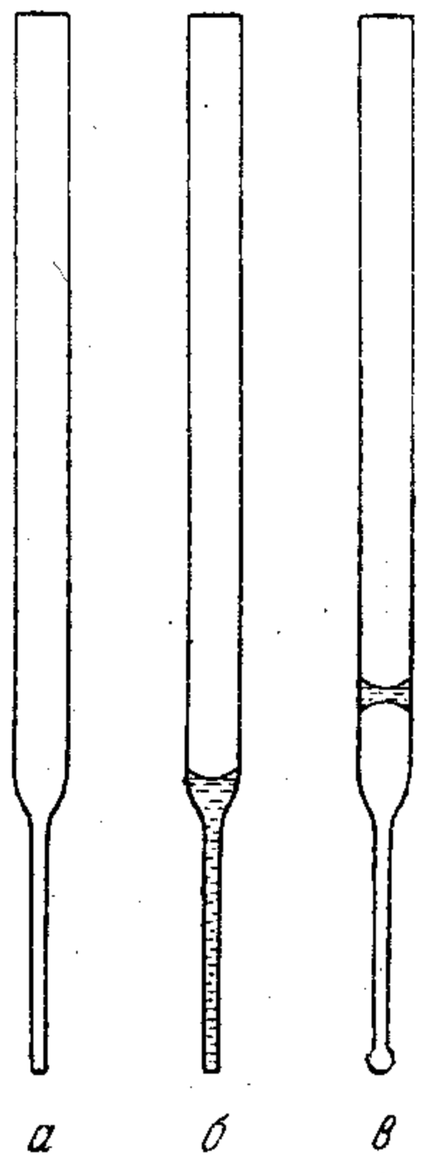


Рис. 148. Капиллярная трубка (*а*) и ее заполнение исследуемым веществом (*б*) для определения температуры кипения по методу Эмиха (*в*).

Метод Эмиха основан на наблюдении за каплей жидкости, помещенной в специальный капилляр (рис. 148). Для заполнения капиллярную трубку диаметром 1 *мм*, длиной 100 *мм* и сильно суженную на протяжении 2 *мм* (рис. 148,*а*) погружают более узким концом в исследуемую жидкость. Под влиянием капиллярных сил жидкость поднимается по трубке (рис. 148,*б*). Конец трубки осторожно запаивают, так, чтобы образовался маленький пузырек. Капилляр прикрепляют к термометру, помещают в прибор для определения температуры плавления и осторожно нагревают. Температура, отсчитанная в момент расширения пузырька воздуха (рис. 148,*в*), практически совпадает с температурой кипения исследуемой жидкости. Этот метод, как и предыдущий, служит только для ориентировки. Как для первого, так и для второго метода точность измерения зависит от скорости нагревания.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЖИДКОСТИ

Измерение плотности жидкости заключается в точном определении отношения массы к объему. Наиболее часто применяют следующие приборы: пикнометры, весы Мора и ареометры.

При определении плотности с помощью пикнометра взвешивают на аналитических весах известный объем жидкости. Различные типы пикнометров изображены на рис. 149. Тарированный сухой пикнометр заполняют исследуемой жидкостью и определяют ее массу, дважды взвешивая пикнометр с жидкостью. Измерения следует производить при одной и той же температуре; объем определяют путем взвешивания пустого и

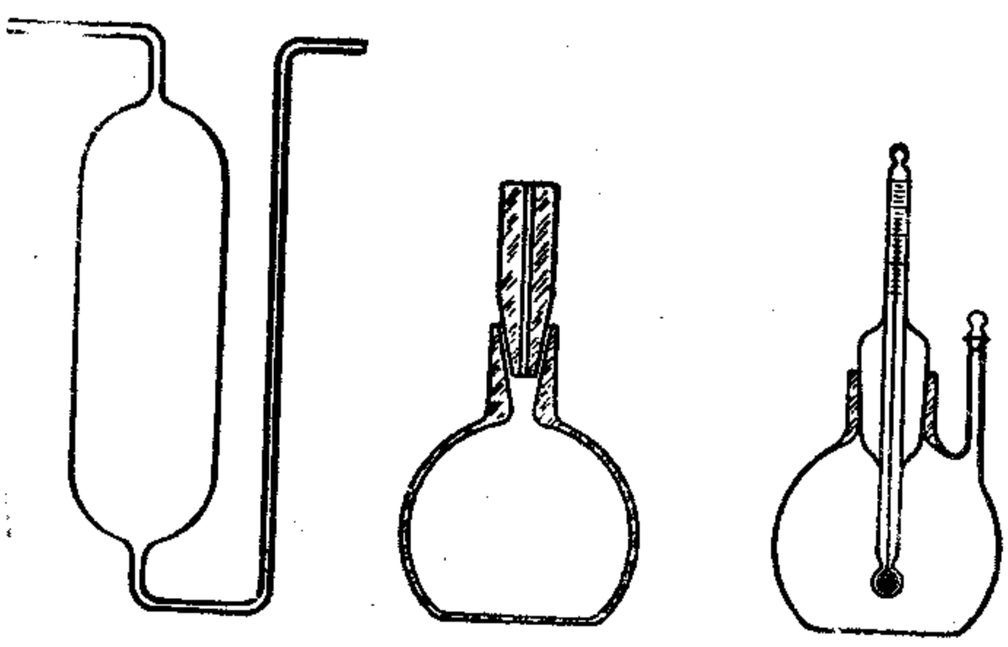


Рис. 149. Различные типы пикнометров.

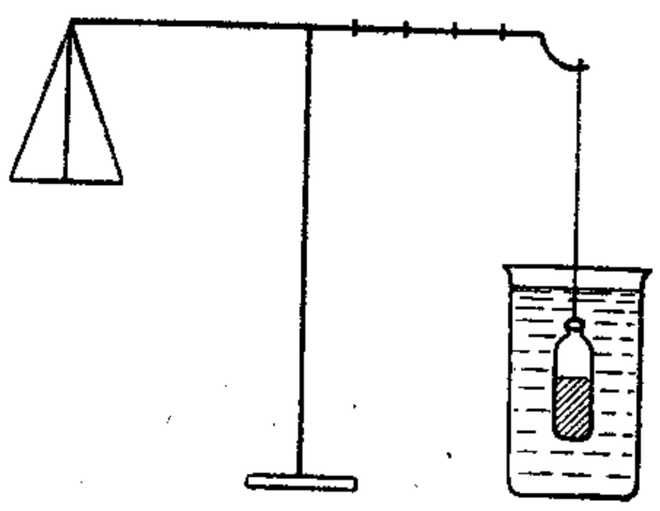


Рис. 150. Схема весов Мора.

Рис. 151. Ареометр.

наполненного водой пикнометра при той же температуре.

На основании вычисленного отношения массы к объему определяют искомую плотность исследуемой жидкости при данной температуре.

Определение плотности при помощи весов Мора (рис. 150) основано на законе Архимеда. Измерение проводят, сравнивая плотность данной жидкости с плотностью дистиллированной воды или другой жидкости, принимаемой за эталон.

На этом же принципе основывается и измерение удельного веса при помощи ареометра (рис. 151). В продаже имеются готовые комплекты ареометров, градуированных при определенной температуре. Сухой ареометр свободно погружают в исследуемую жидкость при температуре, указанной на ареометре, и плотность отсчитывают непосредственно по шкале ареометра.

Методы определения других физических констант органических веществ описаны в руководствах по физической химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Ф. Веселовский, Стеклодувное дело, Изд. АН СССР, 1952.
2. К. В. Чмутов, Техника физико-химического исследования, Госхимиздат, 1954, стр. 101.
3. Э. А. Мортон, Лабораторная техника в органической химии, Госхимиздат, 1941.
4. К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, т. 1, Издатинлит, 1950.
5. А. Я. Берлин, Техника лабораторной работы в органической химии, Госхимиздат, 1952.
6. М. И. Розенгард, Техника лабораторной перегонки и ректификации, Госхимиздат, 1952.

ГЛАВА III

БЕЗОПАСНОСТЬ РАБОТЫ

Работа в химической лаборатории, особенно в лаборатории органической химии, связана с некоторой опасностью, вытекающей из необходимости пользоваться легковоспламеняющимися и взрывоопасными веществами (такими, как эфиры, спирты, сероуглерод и т. п.), а также ядовитыми веществами (такими, как синильная кислота, пиридин, бензол и т. п.). Надо помнить, что большинство несчастных случаев вызывается невниманием или небрежностью работающих. Поэтому опасность при работе в лаборатории можно свести к минимуму, правильно и своевременно применяя все необходимые меры предосторожности.

В каждой лаборатории должна быть организована первая помощь при несчастных случаях, а при серьезных ожогах, порезах или отравлениях независимо от оказанной помощи следует обращаться к врачу.

Несчастные случаи в лабораториях можно подразделить следующим образом:

1) пожары и тепловые ожоги;
2) химические ожоги;
3) порезы и ранения;
4) отравления;
5) взрывы.

ПОЖАРЫ И ТЕПЛОВЫЕ ОЖОГИ

В повседневной жизни мы встречаемся главным образом только с тепловыми ожогами, вызванными соприкосновением кожи с сильно нагретыми телами—твердыми или жидкими—или с пламенем.

Довольно часто при работе в лаборатории бывают легкие тепловые ожоги. Это является следствием невнимательности (при прикосновении к горячему сосуду, треножнику, кольцу или горелке, в которой проскочило пламя).

При легком ожоге (ожог I степени) кожу следует обмыть спиртом и перевязать стерильной марлей, смоченной 5%-ным раствором *п*-аминобензойной кислоты, или смазать тонким слоем борного вазелина.

Могут быть и более тяжелые ожоги, например во время пожаров, особенно при воспламенении одежды, облитой спиртом, эфиром, бензином и т. п.

Причиной пожара может быть непосредственное нагревание на горелке легко воспламеняющихся жидкостей, особенно находящихся в открытых сосудах. Нужно твердо помнить, что легко воспламеняющиеся жидкости можно нагревать только с помощью бань, пары их должны полностью конденсироваться, работу с горючими веществами нужно проводить вдали от огня, лучше в вытяжном шкафу.

Если все же по какой-либо причине одежда воспламенилась, не следует бежать, так как при этом вследствие движения воздуха огонь разгорается еще сильнее. В этом случае лучше всего упасть и, катаясь по полу, загасить огонь. Если в лаборатории, кроме пострадавшего, есть

люди, они должны загасить огонь на горящем человеке, набросив на него брезент, шерстяное одеяло, лабораторный халат или пиджак (в лаборатории шерстяные одеяла должны всегда лежать на видном и доступном месте). Пожар следует ликвидировать в месте его возникновения и в первую очередь ликвидировать источник пожара (погасить горелку, выключить плитку.) Небольшой пожар можно загасить мокрой тряпкой или засыпать песком. Для тушения более крупных пожаров следует применять огнетушители с углекислым газом; не рекомендуется применять огнетушители, наполненные четыреххлористым углеродом, так как при их применении может образоваться очень ядовитый фосген; кроме того, при соприкосновении четыреххлористого углерода с металлическим натрием может произойти взрыв.

Безопасность работы при перегонке органических растворителей

В препаративной органической химии для экстракции и кристаллизации часто применяют огнеопасные растворители, что требует соблюдения соответствующих мер безопасности.

Наиболее часто применяемые растворители можно разделить на три группы по их температурам кипения.

Растворители, кипящие при температурах ниже 50° (диэтиловый эфир, петролейный эфир и сероуглерод). Это легко воспламеняющиеся жидкости, работать с ними нужно вдали (по меньшей мере в трех метрах) от пламени, а также следить за тем, чтобы не создавался ток воздуха в направлении от места работы с растворителем к пламени. Особенно осторожно следует работать с сероуглеродом (т. кип. 46°), который воспламеняется уже от соприкосновения с горячей поверхностью электрической плитки или металлических колец водяной бани. Перечисленные растворители перегоняют на специальных водяных банях, нагреваемых закрытым электрическим греющим элементом. Сероуглерод перегоняют на водяной бане, нагретой до 60—80°. Перед перегонкой долго хранившегося эфира следует проверить, не содержит ли он перекисей (проба с подкисленным раствором иодистого калия и крахмалом: синее окрашивание раствора указывает на наличие перекисей). Дистиллят собирают в приемник, которым может служить обыкновенная колба для отсасывания. На боковой отвод колбы надевают каучуковую трубку, свободно спущенную на пол для отвода в возможно более низкое место несконденсировавшейся части тяжелых паров эфира или отведенную в вентиляционный короб вытяжного шкафа. Приемник погружают в сосуд с холодной водой для дополнительного охлаждения.

Растворители, кипящие при температуре 50—100° (бензол, метиловый и этиловый спирты, диизопропиловый эфир). Эти растворители также следует перегонять осторожно (в условиях, описанных выше) на водяной бане с электрическим или паровым нагревом. Применяя меры предосторожности, их можно перегонять также на водяной бане, нагреваемой газовой горелкой. Перегонку ведут в приборе, изображенном на рис. 152,*а*, или, если затем требуется удалить следы растворителя под уменьшенным давлением, вместо перегонной колбы пользуются колбой Клайзена (рис. 152,*б*).

Полная отгонка растворителей, даже легколетучих, из смесей с высококипящими веществами на водяной или паровой бане невозможна. Остатки этих растворителей отгоняются на воздушной или масляной бане.

Растворители, кипящие при температурах выше 100° (толуол, ксилолы и др.), перегоняются на воздушной или масляной бане. Применять электрические плитки с открытой спиралью не рекомендуется.

Примечание. Для перегонки (регенерации) горючих растворителей должен иметься специальный лабораторный стол. На столе или в шкафах следует всегда иметь готовые смонтированные приборы для перегонки, а также соответствующие бани: водяную, паровую, песчаную, масляную, металлическую и т. п. Поблизости должны находиться противопожарные средства, аптечка и т. п.

а *б*

Рис. 152. Приборы для перегонки растворителей.

ХИМИЧЕСКИЕ ОЖОГИ

В лабораториях чаще тепловых ожогов наблюдаются ожоги химические: кислотами, щелочами и другими едкими веществами, вредно действующими на кожу.

Ожоги кислотами. Из кислот наиболее опасна концентрированная азотная кислота. Кратковременное соприкосновение с ней вызывает желтое окрашивание кожи, а более длительное воздействие кислоты приводит к образованию трещин и очень болезненных, трудно заживающих ран.

Концентрированная серная кислота менее опасна, и если ее быстро стереть тряпкой, остаток тотчас же смыть спиртом, а потом большим количеством воды, то наступит только легкое раздражение кожи. Более длительное воздействие серной кислоты вызывает сперва появление белых пятен, затем коричневых пузырей, а через некоторое время изъязвлений, после заживления которых остаются следы.

Даже серьезные ожоги серной кислотой после тщательного промывания, нейтрализации содой, вторичного промывания водой и осторожного вытирания заживают хорошо, особенно если обожженное место покрыть тонким слоем коллодия.

Уксусная кислота—ледяная и 80%-ная—вызывает ожоги кожи. Соляная кислота не представляет большой опасности для кожи, но очень опасна для глаз и слизистой оболочки.

Ожоги щелочами. Концентрированные, особенно горячие, растворы щелочей также вызывают сильные ожоги. Сначала кожа становится скользкой и гладкой, а после более длительного воздействия щелочей образуются очень глубокие и медленно заживающие раны. Подобным же образом действуют на кожу твердые щелочи даже в случае соприкосновения с ней в течение всего нескольких минут.

Измельчение кусков гидроокисей щелочных металлов следует проводить за защитным стеклом, так как отлетающие мелкие кусочки очень опасны для глаз и волос.

Аммиак почти не действует на кожу, которая при попадании на нее аммиака делается скользкой; при более длительном действии может появиться раздражение. Однако при попадании в глаза аммиак может вызвать сильное повреждение и даже слепоту.

Особенно опасны ожоги пищевода щелочами или кислотами, так как они могут привести к его сужению.

При ожогах кислотами или щелочами обожженные места необходимо прежде всего промыть водой. После этого кислоту следует нейтрализовать раствором бикарбоната натрия, а щелочь—1%-ным раствором уксусной или борной кислоты.

Действие некоторых веществ. Желтый фосфор легко воспламеняется и вызывает трудно заживающие раны. Горящий желтый фосфор гасят на коже 5%-ным раствором медного купороса, содержащим поверхностно-активные вещества (смачиватели), например игепон (игепон можно заменить раствором мыла).

Бром вызывает трудно заживающие раны и сильно действует на слизистую оболочку.

Места, обожженные бромом, нужно тщательно промыть бензином (т. кип. 80—100°) до исчезновения запаха брома, а затем втереть в кожу глицерин. Немедленно после ожога бром можно смыть также бензолом или 10%-ным раствором тиосульфата натрия.

Фенол, его производные и другие едкие органические вещества следует смывать с кожи этиловым спиртом, а затем промывать кожу теплой водой с мылом. После промывания пораженных мест нужно, так же как и при тепловых ожогах, наложить повязку с борным вазелином или из марли, смоченной 5%-ным раствором таннина или бутезина (пикрат бутезина—см. специальную часть, работа 104, стр. 368).

Во многих случаях при легких ожогах (водяным паром, кипятком, химическими реагентами) на обожженное место кладут марлю, смоченную раствором бутезина. Сильно покрасневшие места кожи не следует смазывать мазями, так как это приводит к образованию пузырей. При ожогах 2-й степени применяют ванны или компрессы с раствором бутезина.

За исключением ожогов 1-й степени, во всех случаях больного необходимо направлять к врачу.

Особенно опасны ожоги глаз, так как даже разбавленные растворы кислот и щелочей, безвредные для кожи, могут быть для глаз очень опасны. Если кислота или щелочь попадает в глаза, их надо тотчас же обильно промыть дистиллированной водой, а затем, в случае попадания кислоты,—1%-ным раствором бикарбоната натрия, а в случае попадания щелочи—2%-ным раствором уксусной кислоты или 1%-ным раствором борной кислоты, а затем снова тщательно промыть водой. После каждого промывания глаз раствором кислоты следует промывать их дистиллированной водой, затем 1%-ным раствором бикарбоната натрия и, наконец, накапать в глаза по 1 или 2 капли касторового масла. Даже в самых легких случаях повреждения или ожога глаз необходима немедленная врачебная помощь.

ПОРЕЗЫ И РАНЕНИЯ

Порезы и ранения в лабораториях вызываются чаще всего неосторожным обращением со стеклянными трубками (неумелое изгибание трубок, вставление трубки или термометра в отверстие пробки и т. п.) или разрывом приборов во время работы под уменьшенным давлением.

Перед наложением повязки из раны нужно удалить попавшие в нее куски стекла. Края раны дезинфицируют спиртом. В случае загрязне-

ния раны ее очищают тампоном из стерильной марли, смоченной перекисью водорода. Затем накладывают повязку из марли. В случае обильного кровотечения из раны на конечности следует выше раны наложить давящую повязку (жгут) и вызвать врача. Давящую повязку, особенно на артерии, нельзя держать более 1 часа. Сильное кровотечение из ран на других частях тела останавливают тугим перевязыванием раны стерильной марлей.

ОТРАВЛЕНИЯ

Случаи отравления бывают очень разнообразные. Путями попадания ядовитых веществ в организм могут быть пищеварительный тракт, дыхательные пути и, сравнительно редко, кожа и слизистая оболочка. В химических лабораториях приходится иметь дело обычно с острыми отравлениями, хронические отравления встречаются реже. Большинство химических соединений, особенно органических, более или менее токсично, и перечисление их всех не представляется возможным. Каждый химик должен быть хорошо знаком с токсическими свойствами тех веществ, с которыми он работает.

В лабораториях чаще всего случаются отравления газами.

Окись углерода очень ядовита; она вызывает тяжелые и даже смертельные отравления, если содержание ее в воздухе составляет 0,34%. Светильный газ содержит 7—14% CO; благодаря характерному запаху светильного газа наличие его в воздухе легко может быть обнаружено. Более опасен водяной газ, содержащий 35—40% CO; применение этого газа в лабораториях запрещено. Отравление окисью углерода вызывает головокружение и головные боли, слабость, рвоту, шум в ушах, судороги и потерю сознания.

В случае отравления окисью углерода пострадавшего нужно немедленно вынести на свежий воздух, ослабить тугозатянутые места одежды и применить искусственное дыхание кислородом—чистым или с добавкой 5% CO_2. Искусственное дыхание следует применять длительно, до 4 часов. Отравленного необходимо держать в тепле, завернуть в одеяла и согревать грелками с теплой водой. Следует также немедленно вызвать врача.

Сероводород также очень ядовит; благодаря характерному запаху он может быть легко обнаружен обонянием уже в концентрации 0,0014—0,0028 *мг/л*.

Максимальная допустимая концентрация сероводорода в воздухе (при длительном воздействии) 0,01 *мг/л*. Длительное вдыхание сероводорода, особенно при больших его концентрациях, притупляет обоняние, и поэтому опасаться отравления нужно особенно тогда, когда, несмотря на заведомое присутствие в воздухе сероводорода, перестает ощущаться его запах. Признаки отравления следующие: головокружение и головные боли, тошнота, общая слабость, потеря сознания. В некоторых случаях может наступить внезапная смерть вследствие поражения дыхательных путей. В случае отравления сероводородом, следует обеспечить доступ свежего воздуха, применять искусственное дыхание, дать вдыхать кислород с добавкой 5—7% CO_2.

Окислы азота тем более опасны, что действие их проявляется не сразу, а лишь по истечении некоторого времени. Действуют они прежде всего на слизистую оболочку и дыхательные пути, затем вызывают раздражение глаз, сухость в горле, кашель, иногда тошноту и рвоту. Отравления окислами азота особенно опасны для лиц, страдающих слабостью сердца. Максимально допустимое содержание этого газа в воздухе составляет 0,005 *мг/л*. Концентрация 0,2—0,3 *мг/л* может угрожать жизни пострадавшего. При отравлении необходимо немедленно дать дышать

чистым кислородом, а ввиду возможного отека легких и нарушений кровообращения следует избегать всяких усилий; отравленному нужно обеспечить полный покой. Пострадавшего необходимо содержать в тепле, завернуть в одеяла, применять теплые компрессы. Следует вызвать врача.

Серьезные отравления хлором наблюдаются тогда, когда концентрация хлора составляет 0,2—0,3 *мг/л*. В концентрации 2,8 *мг/л* даже кратковременное его действие вызывает быструю смерть. Максимальное допустимое содержание хлора в воздухе составляет 0,002 *мг/л*. Вдыхание хлора вызывает слезотечение, поражение дыхательных путей, отек легких и ослабление сердечной деятельности. Если концентрация хлора в воздухе велика, появляется сильная боль грудной клетки, прекращается дыхание и может наступить потеря сознания.

Отравление бромом через дыхательные пути подобно отравлению хлором. Бром вызывает еще более сильное, чем хлор, поражение глаз и всех слизистых оболочек.

Первая помощь: отравленного нужно вынести в лежачем положении на свежий воздух и применять искусственное дыхание, иногда до 4 часов. Если пострадавший не потерял сознания, следует применить ингаляцию разбавленным аммиаком и полоскание горла раствором соды.

Фосген действует подобно хлору, но в 15 раз более ядовит, и отравление проявляется не сразу.

Первая помощь та же, что и при отравлениях хлором.

Двуокись серы сильно раздражает слизистую оболочку, вызывая кашель и чихание. Организм быстро привыкает к действию SO_2 в небольших концентрациях. Допустимая концентрация—0,02 *мг/л*. Отравленного следует вынести на свежий воздух и применять ингаляцию раствором соды (вдыхание с паром).

Аммиак сильно действует на слизистую оболочку, а также вызывает слезотечение и воспаление глаз, сильный кашель, жжение в горле, тошноту и приступы одышки. Отравленного нужно вынести на свежий воздух, применить искусственное дыхание, и, если он находится в сознании, применить ингаляцию разбавленной уксусной кислотой.

Синильная кислота образуется при действии сильных кислот на цианиды, а также при действии крепкой серной кислоты на железосинеродистый калий. В случае отравления цианистым водородом требуется немедленная врачебная помощь. Если отравленный потерял сознание, следует применить искусственное дыхание и медицинские средства, поддерживающие деятельность сердца. При отравлении цианидами необходимо вызвать рвоту, а затем дать 250 *мл* воды, содержащей 10 *мл* 3%-ной перекиси водорода. В случае отравления цианидами или синильной кислотой пострадавшему следует дать также раствор тиосульфата натрия или метиленовой сини.

При отравлении кислотами и едкими щелочами нужно немедленно вызвать врача, а до его прихода давать пострадавшему пить большое количество воды, затем дать питье—на стакан теплой воды 1 чайную ложку смеси, состоящей из 2 частей порошкообразного активированного угля, 1 части MgO и 1 части таннина. Это средство является универсальным противоядием. После этого следует давать больному смягчающее питье (молоко, свежий яичный белок, овсяный отвар или даже ложку вазелинового масла).

Если в организм через пищевой тракт попадут ядовитые органические жидкости, как ацетон, формалин, метиловый или амиловый спирт, анилин и т. п., необходимо вызвать рвоту, а затем дать молоко и белок куриного яйца

Отравления твердыми ядовитыми веществами (солями мышьяка, ртути, свинца, бария и др.) сравнительно редки*. В случае такого отравления следует дать рвотного и вызвать врача, который сделает промывание желудка. При отравлении солями тяжелых металлов для вызывания рвоты нужно дать молоко или куриный белок. В случае отравления соединениями мышьяка или ртути после рвоты следует дать чайную ложку горчицы или столовую ложку поваренной соли или же сернокислого цинка, размешав их в теплой воде.

В каждой лаборатории на видном и легко доступном месте должна находиться аптечка, содержащая следующие средства: бинты, стерилизованную марлю, вату, клейкий пластырь, ножницы, пинцеты, медицинские пипетки, вазелин, касторовое масло, оливковое масло, борную кислоту, бикарбонат натрия, таннин, универсальное противоядие, мазь из рыбьего жира, игепон, бутезин, 1%-ную уксусную кислоту, 1%-ную борную кислоту, насыщенный раствор бикарбоната натрия, 1%-ный раствор бикарбоната натрия, этиловый спирт, 5%-ный салициловый спирт, глицерин, легкий бензин (т. кип. 80—100°), эфир, валериановые капли, кардиамин.

---

* При отравлении фосфором и его соединениями нельзя давать больному в пищу молоко, яйца и жиры. (*Примечание редактора.*)

ГЛАВА IV

ОЧИСТКА И ПОЛУЧЕНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ ПРЕПАРАТОВ

А. ОЧИСТКА И ВЫСУШИВАНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

ЭФИР

Технический продукт содержит воду и спирт, а кроме того, в зависимости от длительности хранения и рода упаковки, бо́льшее или меньшее количество перекисей. Качественно установить наличие перекисей можно, встряхивая несколько миллилитров эфира с равным количеством 2%-ного раствора иодистого натрия (или иодистого калия), подкисленного несколькими каплями соляной кислоты. Появление через некоторое время коричневого окрашивания указывает на присутствие перекисей в испытываемой пробе эфира. Для удаления перекисей эфир встряхивают с раствором какой-либо соли двухвалентного железа. Для промывания одного литра эфира достаточно 10—20 *мл* раствора, приготовленного растворением 30 *г* сульфата двухвалентного железа в 55 *мл* воды с добавкой серной кислоты (из расчета 3 *г* концентрированной H_2SO_4 на 100 *мл* воды). Перекиси можно также удалять, встряхивая эфир с насыщенным раствором сульфита натрия или тиосульфата натрия. После промывания указанными восстановителями эфир встряхивают с 0,5%-ным раствором перманганата калия для превращения образовавшейся примеси ацетальдегида в уксусную кислоту. Затем эфир промывают 5%-ным раствором едкого натра и водой. Промытый водой эфир сушат в течение 24 часов гранулированным хлористым кальцием, вводя его в количестве 150—200 *г* на 1 *л* эфира. После этого хлористый кальций отфильтровывают через складчатый фильтр, а профильтрованный эфир собирают в склянку из темного стекла. В высушенный таким образом эфир вносят, выдавливая из специального пресса (рис. 153), натрий в виде тонкой проволоки*. На 1 *л* эфира берут около 5 *г* натрия. Пресс перед употреблением должен быть тщательно вытерт. После внесения всего нужного количества натрия склянку закрывают пробкой со вставленной в нее хлоркальциевой трубкой. Пресс тотчас же после употребления следует тщательно промыть спиртом, чтобы удалить остатки натрия. Эфир над первой порцией натрия хранят до тех пор, пока не перестанут выделяться пузырьки водорода (около 24 часов). Затем добавляют еще 2,5 *г* натрия и через 12 час. эфир вместе с натрием переливают в колбу Вюрца или просто круглодонную колбу и перегоняют эфир над натрием. Приемник должен быть защищен от доступа влаги. Простой прибор для перегонки низкокипящих безводных растворителей изображен на рис. 154.

---

* Можно натрий нарезать ножом на мелкие кусочки, предварительно тщательно удалив с его поверхности керосин путем промокания фильтровальной бумагой и срезав окисленную пленку металла.

Перегонка больших количеств эфира над натрием проводится по соображениям безопасности на водяной бане или на закрытой паровой бане в специальном помещении. Дистиллят собирают в склянку из темного стекла, которую после внесения 1 *г* натриевой проволоки закрывают корковой пробкой с хлоркальциевой трубкой и хранят в холодном и темном месте. Приготовленный таким образом эфир является абсолютно безводным.

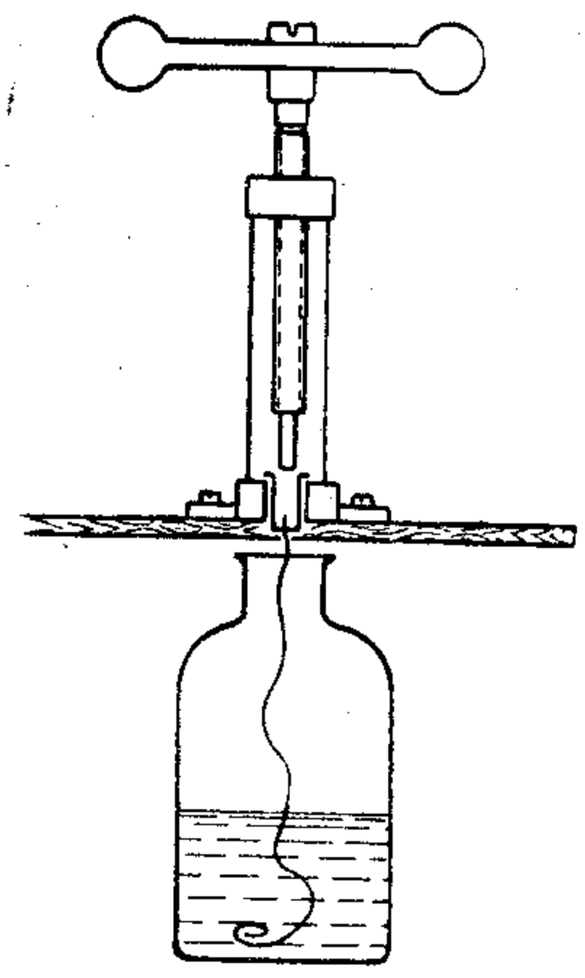


Рис. 153. Пресс для выжимания натриевой проволоки.

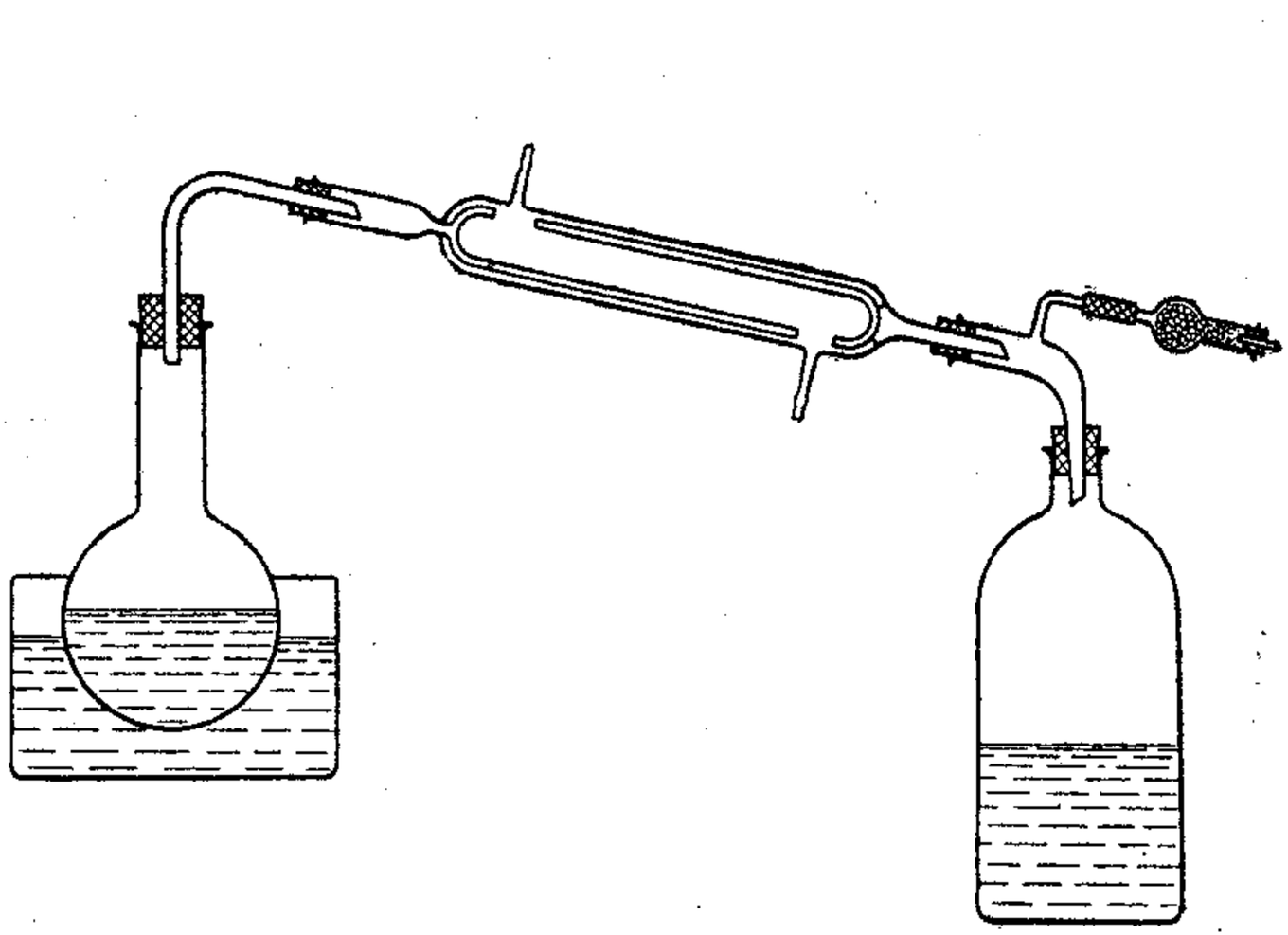


Рис. 154. Прибор для перегонки безводных низкокипящих растворителей.

Следует помнить, что во время хранения чистого эфира и эфирных экстрактов при действии света образуется перекись состава $(C_2H_5)_2O_2$, легко воспламеняющаяся и сильно взрывоопасная. Поэтому надо всегда остерегаться перегонки больших количеств эфира без предварительной очистки его одним из описанных выше методов. Подобные же свойства характерны для всех алифатических эфиров, но легкость образования перекиси уменьшается с возрастанием числа атомов углерода в углеводородных радикалах эфира.

ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ

Обычный спирт—ректификат содержит 95,6% этанола и 4,4% воды. Этот состав характеризует азеотропную смесь, получаемую при отгонке на перегонной колонне. Дальнейшее обезвоживание производится специальными методами (см. также стр. 67). Поступающий в продажу абсолютный спирт, полученный азеотропной перегонкой с бензолом, содержит в качестве примеси бензол (допустимая норма 0,05% вес.).

В лаборатории обезвоживание ректификата можно производить несколькими способами. 99,5%-ный этиловый спирт готовят длительным (до 10 часов) кипячением с окисью кальция. Техническую окись кальция предварительно прокаливают 1—2 часа в электрической печи или на горелке в железном сосуде. На 1 *л* 95,6%-ного спирта, залитого в медную или стеклянную колбу емкостью 2 *л*, берут 250 *г* окиси кальция. Смесь нагревают 6 часов с обратным холодильником, закрытым трубкой с окисью кальция. После охлаждения спирт отгоняют на приборе для перегонки безводных растворителей (см. рис. 154), причем в отгоне получается 99,5%-ный спирт.

Дальнейшее обезвоживание можно проводить несколькими методами.

Обезвоживание с помощью магния. Метод основан на реакции между магнием и спиртом. Образовавшийся при этом алкоголят магния гидролизуется, связывая воду, содержащуюся в спирте:

$$Mg + 2C_2H_5OH \longrightarrow Mg(OC_2H_5)_2 + H_2$$
$$Mg(OC_2H_5)_2 + 2H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2C_2H_5OH$$

В круглодонную колбу емкостью 1,5 *л*, соединенную с обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой, наливают 75—100 *мл* 99,5%-ного этилового спирта, вносят 5 *г* измельченной магниевой стружки и 0,5 *г* иода. Водород начинает выделяться уже на холоду или при легком нагревании. Смесь нагревают до полного растворения магния. Реакцию можно ускорить введением дополнительно 0,5 *г* иода, однако общее количество введенного иода не должно превышать 1 *г*. После растворения всего введенного магния в колбу через обратный холодильник заливают 900 *мл* 99,5%-ного этилового спирта и кипятят смесь в течение получаса; затем отгоняют спирт. При этом следует помнить, что приемник должен быть закрыт трубкой с $CaCl_2$. Первые 25 *мл* отгона нужно отбросить. Указанным методом можно получить 99,95%-ный спирт.

Обезвоживание натрием и диэтиловым эфиром щавелевой кислоты.

$$(COOC_2H_5)_2 + 2C_2H_5ONa + 2H_2O \longrightarrow (COONa)_2 + 4C_2H_5OH$$

В круглодонную колбу емкостью 1,5 *л*, соединенную с обратным холодильником, вливают 1 *л* 99,5%-ного этилового спирта, затем понемногу вносят 7 *г* натрия и обратный холодильник закрывают хлоркальциевой трубкой. По окончании реакции с натрием к смеси добавляют 25 *г* сухого диэтилового эфира щавелевой кислоты, нагревают смесь при кипении в течение 2 часов и отгоняют спирт. В дистилляте содержание воды не превышает 0,05%.

99,95%-ный спирт очень гигроскопичен.

МЕТИЛОВЫЙ СПИРТ

Поступающий в продажу очищенный метиловый спирт содержит 0,02% ацетона и 0,1% воды. В техническом метиловом спирте содержание этих примесей может достигать 0,6% и даже 1%.

Ввиду малого содержания воды в метиловом спирте его не обезвоживают окисью кальция.

Для получения 99,95%-ного метилового спирта его перегоняют с дефлегматором, собирая фракцию, кипящую при 64°/760 *мм* рт. ст., и обезвоживают кипячением с магнием (так же, как при получении абсолютного этилового спирта).

Предварительную очистку от незначительной примеси ацетона можно осуществить следующим способом: смесь 500 *мл* метилового спирта, 25 *мл* фурфурола и 60 *мл* 10%-ного раствора едкого натра нагревают с обратным холодильником от 6 до 12 часов, а затем отгоняют метиловый спирт на эффективной колонне. В колбе остается смола, образовавшаяся из фурфурола и ацетона.

АЦЕТОН

Технический продукт загрязнен метанолом и водой. Очистить его можно несколькими способами.

Метод 1. К 700 *мл* ацетона в колбе емкостью 1 *л* приливают раствор 3 *г* азотнокислого серебра в 20 *мл* воды и 20 *мл* 1 н. раствора едкого нат-

ра; полученную смесь встряхивают в течение 10 минут. Осадок отфильтровывают, а фильтрат сушат сульфатом кальция. Ацетон после высушивания перегоняют с дефлегматором. Чистый ацетон кипит при 56,2°/760 *мм* рт. ст.

Метод 2. Этот метод применяют для очистки больших количеств ацетона. Он заключается в нагревании (с обратным холодильником) ацетона с порошкообразным перманганатом калия, который вводят порциями до неисчезающего фиолетового окрашивания жидкости. Затем добавляют безводный карбонат натрия или сульфат кальция, фильтруют и фильтрат перегоняют на эффективной колонне.

Метод 3. 100 *г* чистого порошкообразного иодистого натрия растворяют в 400 *мл* горячего ацетона и раствор быстро охлаждают до —3°, погружая сосуд в смесь льда с солью. Закристаллизовавшийся твердый продукт присоединения иодистого натрия к ацетону, имеющий состав $NaJ \cdot 3C_3H_6O$, отфильтровывают и переносят в перегонную колбу. При легком нагревании продукт присоединения разлагается, и чистый ацетон отгоняется в приемник. Регенерированный иодистый натрий может быть вновь применен для этой же реакции.

БЕНЗОЛ

Технический бензол содержит незначительную примесь воды (до 0,02%), немного тиофена, а также другие примеси. Тиофен (т. кип. 84°) не может быть отделен от бензола ни фракционной перегонкой, ни кристаллизацией (вымораживанием). Качественно наличие тиофена открывается реакцией с изатином: 3 *мл* бензола встряхивают с раствором 10 *мг* изатина в 10 *мл* концентрированной серной кислоты. Появление через некоторое время сине-зеленой окраски указывает на наличие тиофена. Самый простой метод удаления тиофена из бензола заключается во встряхивании бензола с концентрированной серной кислотой. На 1 *л* бензола требуется 100—150 *мл* кислоты. Бензол промывают кислотой до тех пор, пока взятая проба не даст отрицательной реакции на тиофен. После отделения слоя кислоты бензол промывают водой, 10%-ным раствором соды и вновь водой. Затем его сушат хлористым кальцием и, после фильтрования, перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 80°/760 *мм* рт. ст. Очищенный бензол хранят над металлическим натрием.

ПЕТРОЛЕЙНЫЙ ЭФИР

Петролейный эфир кипит при 40—60°. Высшие фракции, кипящие при 60—130°, называются бензином, а фракции, кипящие при 130—200°,—лигроином. Каждая фракция является смесью алифатических углеводородов. Низшие углеводороды—бутан и пентан—содержатся главным образом во фракции, кипящей при 20—40°, редко применяемой ввиду низкой температуры ее кипения.

Технический петролейный эфир содержит примеси ненасыщенных углеводородов. Очищают его, так же как и бензол, встряхиванием с концентрированной серной кислотой. После отделения кислоты петролейный эфир промывают насыщенным раствором перманганата калия в 10%-ной серной кислоте до неисчезающего фиолетового окрашивания водного слоя. Затем петролейный эфир промывают водой, сушат хлористым кальцием, перегоняют и хранят над металлическим натрием.

ЭТИЛАЦЕТАТ

Технический продукт содержит, кроме воды, значительные количества спирта и уксусной кислоты. Его очищают, встряхивая с равным объемом 5%-ного раствора бикарбоната натрия. Затем, для удаления

примеси спирта, его встряхивают в делительной воронке с насыщенным раствором хлористого кальция, сушат гранулированным хлористым кальцием или сернокислым магнием и после фильтрации перегоняют. Чистый этилацетат кипит при 77°/760 *мм* рт. ст.

Полностью обезвоженный этилацетат можно получить, перегоняя его над пятиокисью фосфора.

СЕРОУГЛЕРОД

Применение сероуглерода в качестве растворителя сопряжено с большой опасностью. Он действует, как сильный яд, на нервную и кровеносную систему. Кроме того, сероуглерод является наиболее легко воспламеняющимся из всех известных растворителей. Пары его дают взрывчатые смеси с воздухом в очень широких пределах. Применение этого растворителя в лабораториях следует по возможности ограничивать.

Имеющийся в продаже сероуглерод всегда требует очистки.

Технический сероуглерод встряхивают с тремя порциями 0,5%-ного раствора перманганата калия в течение 3 часов. Затем его два раза встряхивают со ртутью (в общей сложности 6 часов) и, наконец, промывают 0,25%-ным раствором сернокислой ртути. После промывания сушат хлористым кальцием и перегоняют на водяной бане. Температура кипения сероуглерода 46,5°.

ПИРИДИН

Технический пиридин, получаемый из каменноугольной смолы, содержит, кроме воды, еще ряд примесей. Лучшим методом очистки, рентабельным только при работе в заводском масштабе, является азеотропная перегонка с добавкой бензола.

Совершенно безводный пиридин можно получить только при перегонке на ректификационной колонне. Сухой пиридин столь сильно гигроскопичен, что притягивает воду из слегка увлажненного хлористого кальция. Хранить безводный пиридин следует в хорошо запарафиненных или запаянных сосудах.

Лабораторный метод очистки технического пиридина заключается в выделении продукта присоединения его к хлористому цинку с последующим разложением этого продукта. В смесь, приготовленную из раствора 424 *г* хлористого цинка в 365 *мл* воды, 173 *мл* концентрированной серной кислоты и 345 *мл* 95,6%-ного спирта, вносят 500 *мл* свежеперегнанного пиридина. Через некоторое время из раствора выкристаллизовывается продукт состава $2C_5H_5N \cdot ZnCl_2$. Этот осадок отфильтровывают и дважды перекристаллизовывают из абсолютного спирта. Свободный пиридин получают, разлагая соль раствором едкого натра. Пиридин отфильтровывают и сушат твердым едким кали или окисью бария. Фракционная перегонка дает довольно сухой продукт с т. кип. 115,5°, не содержащий примесей. В качестве предгона собирают азеотроп пиридина с водой.

НИТРОБЕНЗОЛ

Нитробензол является очень хорошим растворителем для многих трудно растворимых органических соединений, однако проявляет слабые окислительные свойства. Технический продукт может содержать динитробензол. Нитробензол очищают перегонкой с водяным паром. Отделенный от воды дистиллят сушат хлористым кальцием и перегоняют. Чистое вещество кипит при 210,9°/760 *мм* рт. ст.

СИММЕТРИЧНЫЙ ТЕТРАХЛОРЭТАН

Тетрахлорэтан применяют для кристаллизации веществ, очень трудно растворимых в других растворителях. Его преимуществом является отсутствие окислительных свойств, которыми обладает нитробензол.

Технический продукт очищают нагреванием с концентрированной серной кислотой на водяной бане. На 100 *мл* тетрахлорэтана берут 8—10 *мл* концентрированной серной кислоты. Для лучшего промывания применяют механическое перемешивание. После декантации сливают верхний слой тетрахлорэтана; эту операцию повторяют до тех пор, пока кислотный слой не станет бесцветным или почти бесцветным. Затем тетрахлорэтан перегоняют с водяным паром, сушат хлористым кальцием или прокаленным карбонатом калия и перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 145—147°.

ХЛОРОФОРМ

Поступающий в продажу хлороформ всегда содержит около 1% этилового спирта, который добавляют к нему в качестве стабилизатора.

Хлороформ очищают от спирта, встряхивая его несколько раз с вдвое меньшим объемом воды. После отделения нижнего слоя его сушат хлористым кальцием 24 часа и перегоняют.

Другой метод очистки состоит в двух- или трехкратном встряхивании с малым количеством концентрированной серной кислоты. На 100 *мл* хлороформа берут 5 *мл* концентрированной серной кислоты. Хлороформ после отделения кислотного слоя промывают водой, сушат и перегоняют. Чистое вещество кипит при 61,2°/760 *мм* рт. ст.

Продукт, свободный от спирта, следует хранить в склянках из темного стекла, так как свет катализирует реакцию образования фосгена.

ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ УГЛЕРОД

Технический продукт содержит до 4% сероуглерода. Для очистки 1 *л* четыреххлористого углерода встряхивают 0,5 часа при 50—60° с раствором 60 *г* едкого кали в 60 *мл* воды и 100 *мл* спирта. После промывания водой очистку повторяют, но уменьшив вдвое количество раствора едкого кали. Остатки спирта из четыреххлористого углерода удаляются хлористым кальцием. Четыреххлористый углерод сушат над хлористым кальцием, фильтруют и перегоняют. Чистый продукт кипит при 76,7°/760 *мм* рт. ст.

ДИОКСАН

Поступающий в продажу диоксан всегда содержит, кроме воды, незначительные примеси ацетальдегида и ацеталя гликоля.

Метод очистки диоксана заключается в разложении ацеталя соляной кислотой. К 1 *л* технического диоксана приливают раствор 14 *мл* концентрированной соляной кислоты в 100 *мл* воды. Смесь нагревают 6—10 часов с обратным холодильником. Во время нагревания через прибор медленно пропускают ток азота для удаления образовавшегося уксусного альдегида. По охлаждении в раствор вводят твердое едкое кали до прекращения растворения. Водный слой отделяют и диоксан сушат едким кали 24 часа. После этой предварительной осушки жидкость нагревают 6—12 часов с натрием (обратный холодильник). Чистый диоксан перегоняют над натрием; т. кип. 101°, т. пл. 12°. Очищенный диоксан следует предохранить от соприкосновения с воздухом.

Б. ПОЛУЧЕНИЕ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

ХЛОРИСТЫЙ ВОДОРОД

Метод 1. Хлористый водород можно получить в аппарате Киппа из кускового нашатыря (хлористого аммония) и концентрированной серной кислоты. Полученный хлористый водород для очистки пропускают через промывалку с концентрированной серной кислотой.

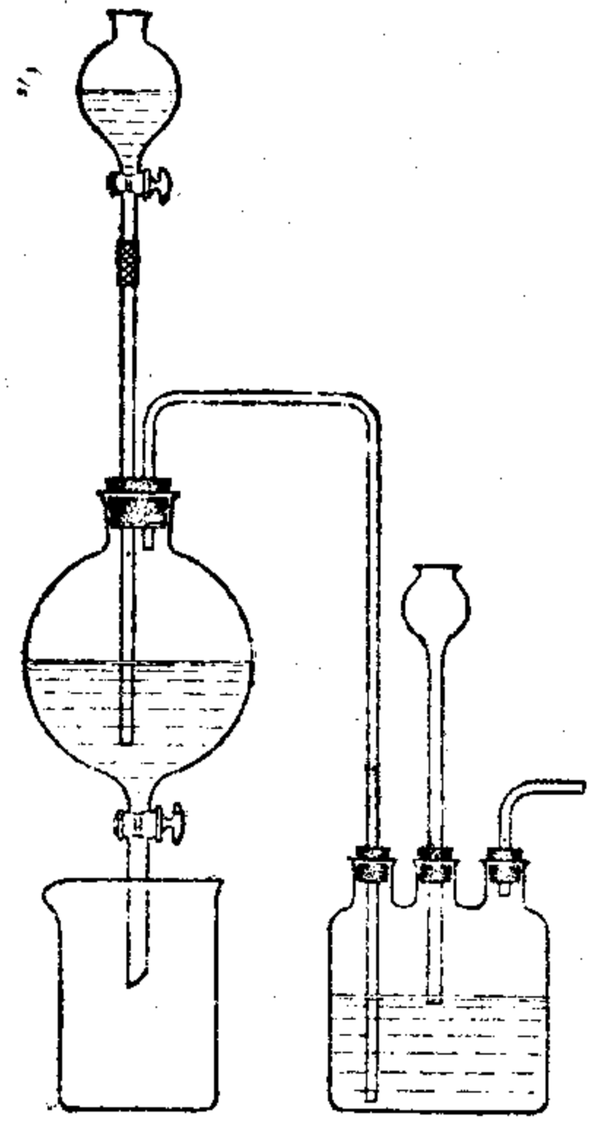


Рис. 155. Прибор для получения хлористого водорода взаимодействием соляной и серной кислот.

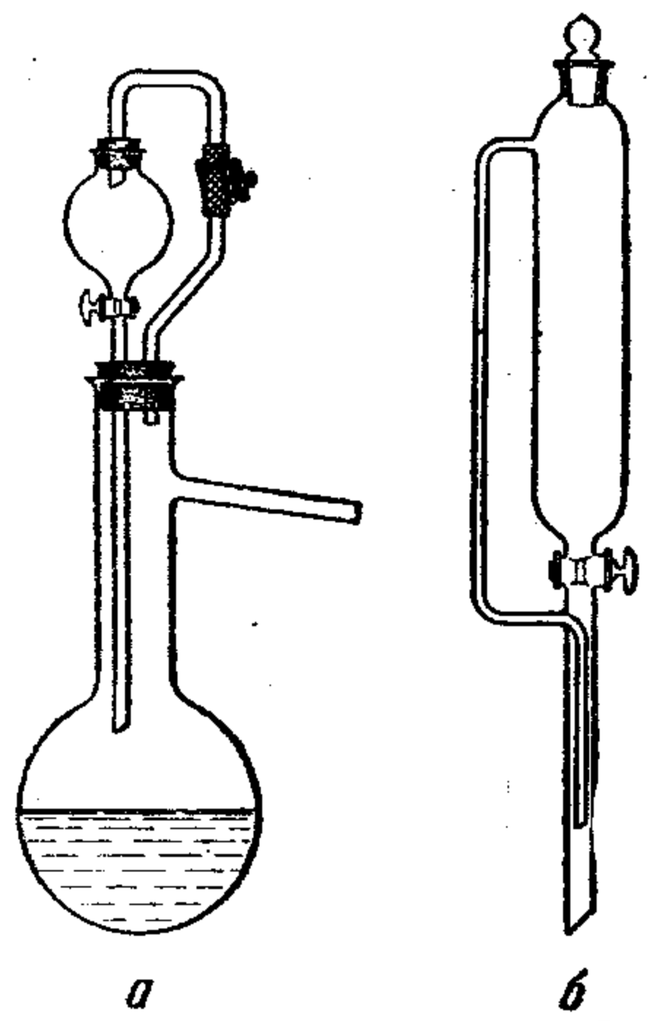


Рис. 156. Прибор для получения хлористого водорода из хлористого натрия и концентрированной серной кислоты (*а*) и специальная воронка для подачи серной кислоты в колбу (*б*).

Метод 2. Хлористый водород из концентрированной соляной и серной кислот получают в приборе, изображенном на рис. 155. Делительную воронку емкостью 500 *мл* до половины наполняют концентрированной серной кислотой ($d=1{,}84$) и закрывают резиновой пробкой с двумя отверстиями. В одно из них вставляют капельную воронку (емкостью 100 *мл*) с длинной отводной трубкой, наполненную соляной кислотой ($d=1{,}19$). Через второе отверстие пробки проходит стеклянная трубка, соединяющая делительную воронку с промывалкой, заполненной концентрированной серной кислотой. Прибор нужно собрать таким образом, чтобы отводная трубка меньшей капельной воронки была заполнена соляной кислотой. Скорость выделения хлористого водорода регулируют скоростью прибавления соляной кислоты к серной кислоте. Выход—30—33 *г* хлористого водорода из 100 *мл* соляной кислоты.

Метод 3. Хлористый водород можно также получать из хлористого натрия и концентрированной серной кислоты. В колбу Вюрца емкостью 500 *мл* помещают 500 *г* поваренной соли и смачивают концентрированной соляной кислотой. Отводную трубку колбы соединяют с промывалкой, наполненной серной кислотой. Колбу закрывают резиновой пробкой с двумя отверстиями. Через одно отверстие проходит отводная трубка капельной воронки, из которой поступает концентрированная серная кислота, через второе отверстие—трубка, соединяющая колбу с капельной воронкой (рис. 156,*а*). Более удобна специальная капельная ворон-

ка, изображенная на рис. 156,*б*. Перегонную колбу нагревают на асбестовой сетке. При открывании крана капельной воронки серная кислота поступает в колбу, из которой тотчас же выделяется хлористый водород. Выход—около 30 *г* хлористого водорода из 60 *г* поваренной соли.

БРОМИСТЫЙ ВОДОРОД

Метод 1. Бромистый водород можно получать непосредственно из элементов, пропуская смесь водорода и паров брома через нагретую трубку, заполненную кусками пористого фарфора. Необходимая для этого установка изображена на рис. 157.

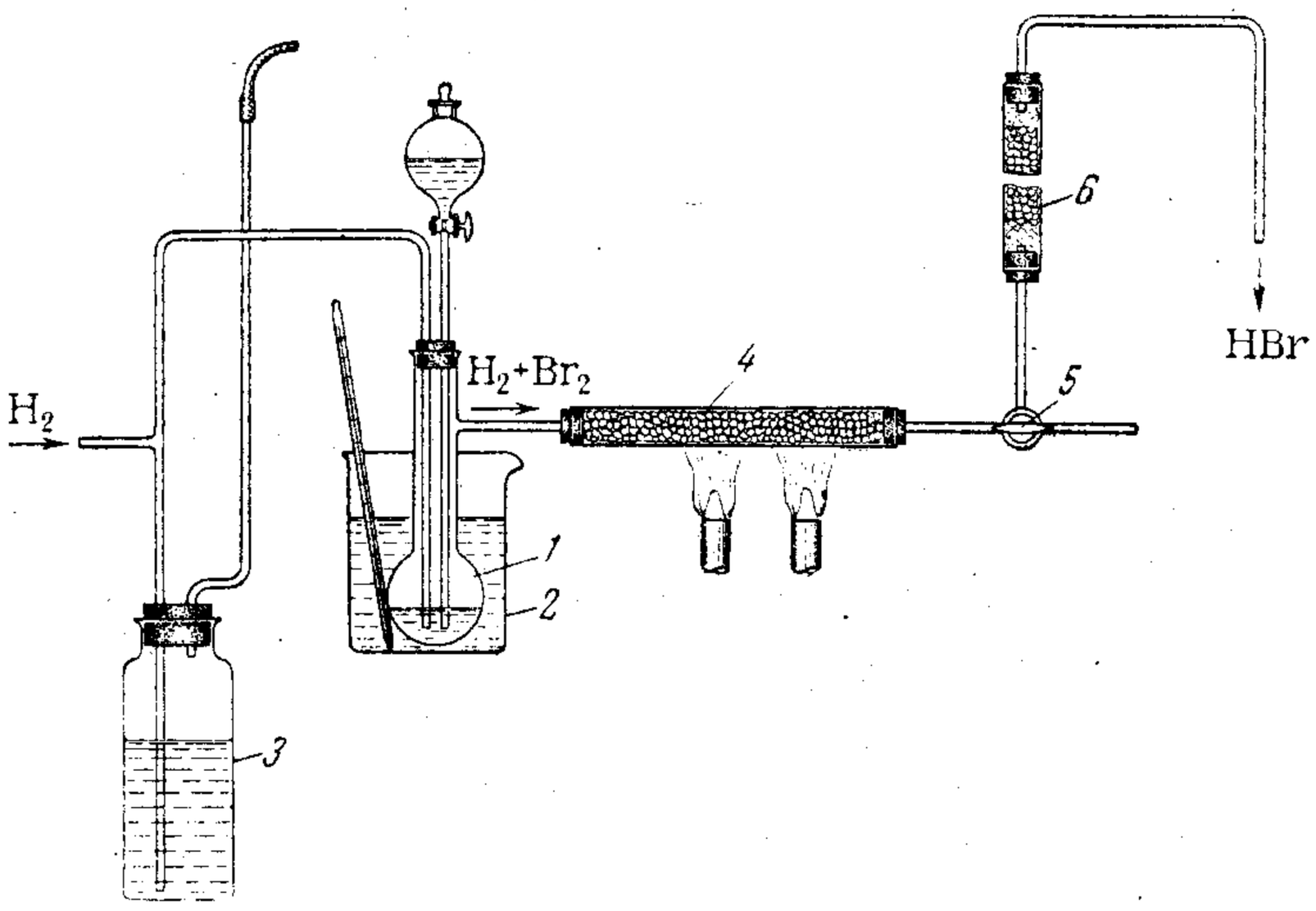


Рис. 157. Прибор для получения бромистого водорода:
1—перегонная колба; *2*—водяная баня; *3*—склянка; *4*—трубка из тугоплавкого стекла; *5*—кран; *6*—толстостенная трубка.

Перегонную колбу *1* емкостью 100 *мл*, с прямой боковой отводной трубкой, помещают в водяную баню *2*. В горло колбы на резиновой пробке вставляют капельную воронку емкостью 50 *мл*, трубка которой доходит почти до дна колбы *1*. Колбу соединяют со склянкой *3*, заполненной водой. Соединительная трубка имеет боковой отвод для подачи в систему водорода из аппарата Киппа или газометра. Склянка снабжена предохранительной трубкой, на которую надевают резиновую трубку, выведенную в хорошо действующий вытяжной шкаф. К отводной трубке колбы *1* присоединяют трубку *4* из тугоплавкого стекла диаметром 20 *мм* длиной 30—40 *см*, заполненную кусками пористого фарфора. Трубку *4* при помощи трехходового крана *5* соединяют с толстостенной трубкой *6* диаметром 20 *мм*, длиной 60 *см*, заполненной кусочками меди. Между пробками и медью прокладывают с обеих сторон стеклянную вату. К трубке *6* на пробке присоединяют трубку для отвода бромистого водорода. Через смонтированный таким образом прибор пропускают ток водорода, для того чтобы полностью вытеснить из него воздух, затем прекращают доступ водорода и из капельной воронки начинают вводить бром в колбу *1*, нагретую на водяной бане до 38°; начинают обогревать трубку *4* и возобновляют подачу водорода.

Бром и водород, проходя через нагретую трубку *4* с фарфором, реагируют между собой. Образующийся бромистый водород с избытком брома поступает в трубку *6* с кусками меди, где и поглощается бром. Скорость

выделения бромистого водорода регулируют скоростью пропускания водорода через колбу *1*.

Пользуясь описанным аппаратом, можно получить до 300 *г* газа в час. По истечении определенного времени нужно сменить медь в поглотителе *6*. Вместо медного поглотителя можно употреблять склянку с раствором фенола в четыреххлористом углероде.

Метод 2. Бромистый водород можно получать при взаимодействии брома, фосфора и воды. Для этого в перегонную колбу помещают 1 вес. ч. красного фосфора, 2 ч. воды и осторожно, при одновременном встряхивании, вводят по каплям 10 *мл* брома (1 *мл*=3,12 *г* Br_2). Выделяющийся бромистый водород пропускают через U-образную трубку, заполненную кусками асбеста и красного фосфора, освобожденного от воды. Реакцию можно проводить при легком подогревании колбы.

БРОМИСТОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА

Бромистоводородную кислоту получают действием концентрированной серной кислоты на бромистый калий. В литровую колбу, охлаждаемую в бане со смесью льда и соли, помещают раствор 240 *г* KBr в 400 *мл* воды. Через капельную воронку в колбу очень медленно вливают 150 *мл* концентрированной серной кислоты. Температура реакционной смеси не должна превышать 75°. По окончании реакции смесь фильтруют через асбест или стеклянную вату для отделения сульфата калия и фильтрат подвергают фракционной перегонке, собирая фракцию с температурой кипения 124—127°. Дистиллят содержит следы серной кислоты. Повторной фракционной перегонкой освобождаются от примеси брома. Собранная при температуре 126° азеотропная смесь содержит 46—48% чистого бромистого водорода. При перегонке бромистоводородной кислоты следует применять прибор на шлифах или парафинированных пробках.

ИОДИСТЫЙ ВОДОРОД

Метод 1. Иодистый водород получают из иода и водорода по способу, описанному для бромистого водорода. Маленькую перегонную колбочку закрывают корковой пробкой, через которую пропущена стеклянная трубка, достигающая почти дна колбы. Второй конец трубки соединяют через две промывалки, заполненные концентрированной серной кислотой, с источником водорода (газометром или аппаратом Киппа). В колбочку помещают необходимое количество иода. Отводную трубку колбочки соединяют с трубкой из тугоплавкого стекла диаметром 20 *мм* и длиной около 70 *см*. Трубку до половины заполняют платинированным асбестом и второй конец ее присоединяют к U-образной трубке, свободно заполненной слоями асбеста вперемежку с кусками красного фосфора, смоченного водой. Ко второму отводу U-образной трубки присоединяют трубку, отводящую газ в реакционный сосуд. Вначале через аппарат пропускают водород до полного вытеснения воздуха, затем трубку с асбестом подогревают широким пламенем горелки (с насадкой «ласточкин хвост»). Колбу с иодом подогревают на водяной бане. Непрореагировавший иод осаждается в холодной части трубки, заполненной платинированным асбестом, а остатки его—в U-образной трубке. Выделяющийся иодистый водород можно поглощать водой или вводить его в реакцию в газообразном состоянии.

Метод 2. Газообразный иодистый водород можно также получить при медленном добавлении из капельной воронки раствора 2 вес. ч. иода в 1 ч. иодистоводородной кислоты (d=1,70) к избытку красного фосфора,

смоченного водой. Иодистый водород выделяется на холоду. Скорость выделения иодистого водорода можно повысить путем слабого подогревания.

ИОДИСТОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА

В трехгорлую круглодонную колбу на 1,5 *л*, снабженную мешалкой с ртутным затвором, помещают 480 *г* иода и 600 *мл* воды. В одно из боковых отверстий колбы вставляют пробку, через которую пропускают трубку, доходящую до дна колбы. Второй конец трубки соединяют с промывной склянкой, заполненной водой, через которую из аппарата Киппа поступает сероводород. Второе отверстие реакционной колбы с помощью стеклянной трубки соединяют с сосудом, заполненным 5%-ным раствором едкого натра. В смесь, при перемешивании, быстро пропускают струю сероводорода. После нескольких часов пропускания сероводорода раствор приобретает желтую окраску или полностью обесцвечивается. Выпавшую серу отфильтровывают через воронку со стеклянной ватой. Фильтрат нагревают до полного удаления сероводорода [проба с $(CH_3COO)_2Pb$] и перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 125,5—126,5°. Азеотропная смесь содержит 57% иодистого водорода. Выход—785 *г* (80% от теоретического). При перегонке иодистоводородной кислоты следует применять прибор на шлифах или парафинированных пробках. Иодистоводородную кислоту следует хранить в темных склянках с пришлифованными пробками.

ЦИАНИСТЫЙ ВОДОРОД

Цианистый водород—один из наиболее *сильно ядовитых газов*. При получении его необходимо соблюдать *крайнюю осторожность*. В перегонную колбу помещают раствор 101,5 *г* технического 96%-ного цианистого натрия в 250 *мл* воды. В горло колбы с помощью резиновой пробки вставляют маленькую капельную воронку с 50%-ной серной кислотой. Отводную трубку колбы соединяют с U-образной трубкой, заполненной твердым хлористым кальцием и погруженной в водяную баню с температурой 30—40°. Второй конец U-образной трубки соединяют с трубкой, отводящей газ в реакционный сосуд. Серную кислоту следует прибавлять очень медленно, при одновременном подогревании колбы на водяной бане. Цианистый водород легко можно сконденсировать (т. кип. 26°) в стеклянном змеевике, охлаждаемом льдом с солью.

ХЛОР

Метод 1. При употреблении хлора из баллона необходимо пользоваться специальными бронзовыми редукторами. Технический хлор необходимо очищать, пропуская его через промывалку с водой и промывалку с концентрированной серной кислотой.

Метод 2. В небольших количествах хлор можно получать в приборе, изображенном на рис. 158, действуя концентрированной соляной кислотой на твердый перманганат калия. При использовании 1 *г* перманганата калия и 6,2 *мл* соляной кислоты получается 1,12 *г* хлора. Выделяющийся хлор пропускают через промывалки с водой и концентрированной серной кислотой. К последней промывалке присоединяют предохранительную склянку, как это показано на рисунке. Колбу нужно время от времени встряхивать и после добавления кислоты слегка подогревать. Хлор *очень ядовит*, и поэтому *прибор для его получения должен находиться под хорошо действующей тягой*.

АММИАК

Небольшие количества газообразного аммиака получают в приборе, изображенном на рис. 159, путем нагревания 25%-ного продажного водного раствора аммиака. Выделяющийся при этом аммиак через холодильник поступает в колонку, заполненную натронной известью или окисью кальция, а затем в пустую предохранительную склянку. В случае слишком сильного нагревания колбы и слабой адсорбции паров воды в осушающей колонке водяные пары могут попадать и в предохранительную склянку. В этом случае необходимо уменьшить нагревание и сменить использованное заполнение колонки.

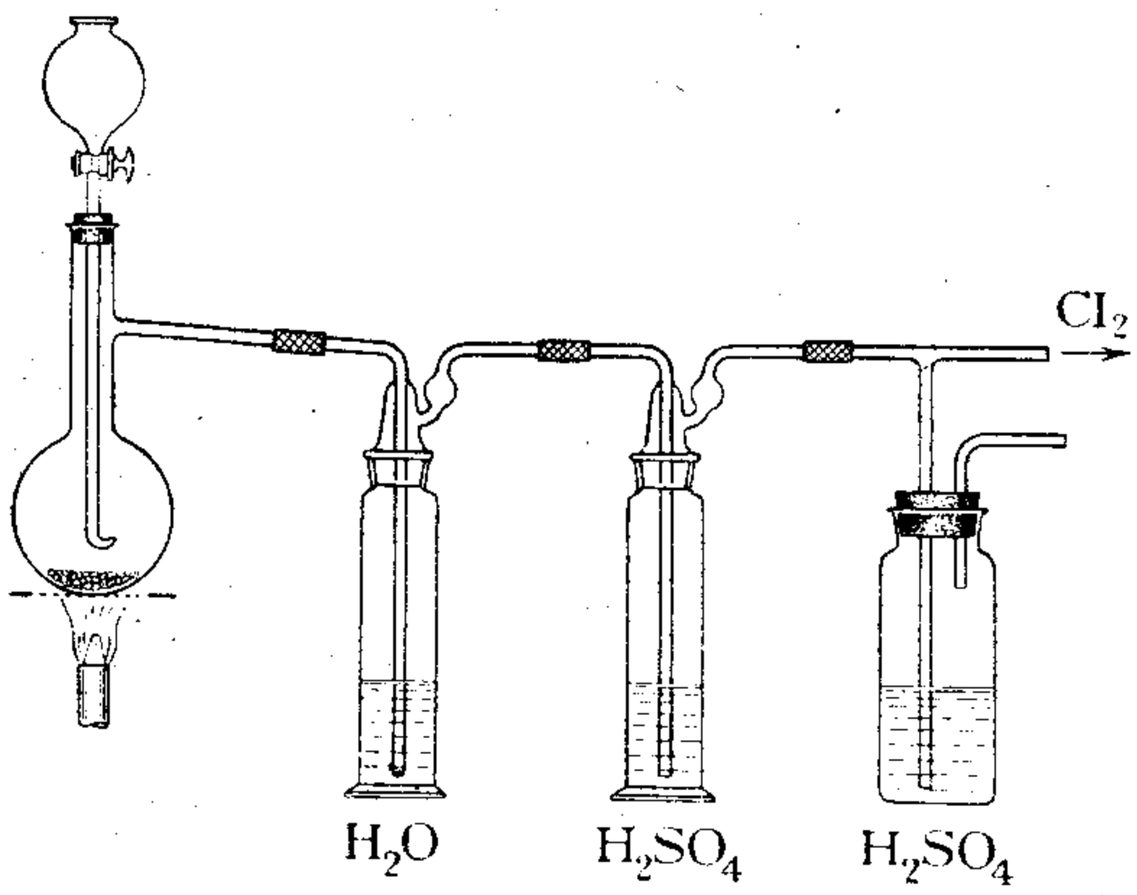


Рис. 158. Прибор для получения хлора.

В продажу газообразный аммиак поступает в стальных баллонах. Редуктор для аммиачных баллонов должен быть стальной или железный, но не бронзовый или латунный. Для очистки такой аммиак пропускают через склянки, заполненные раствором едкого кали или едкого натра (0,2 *г* едкого кали в 12 *мл* воды).

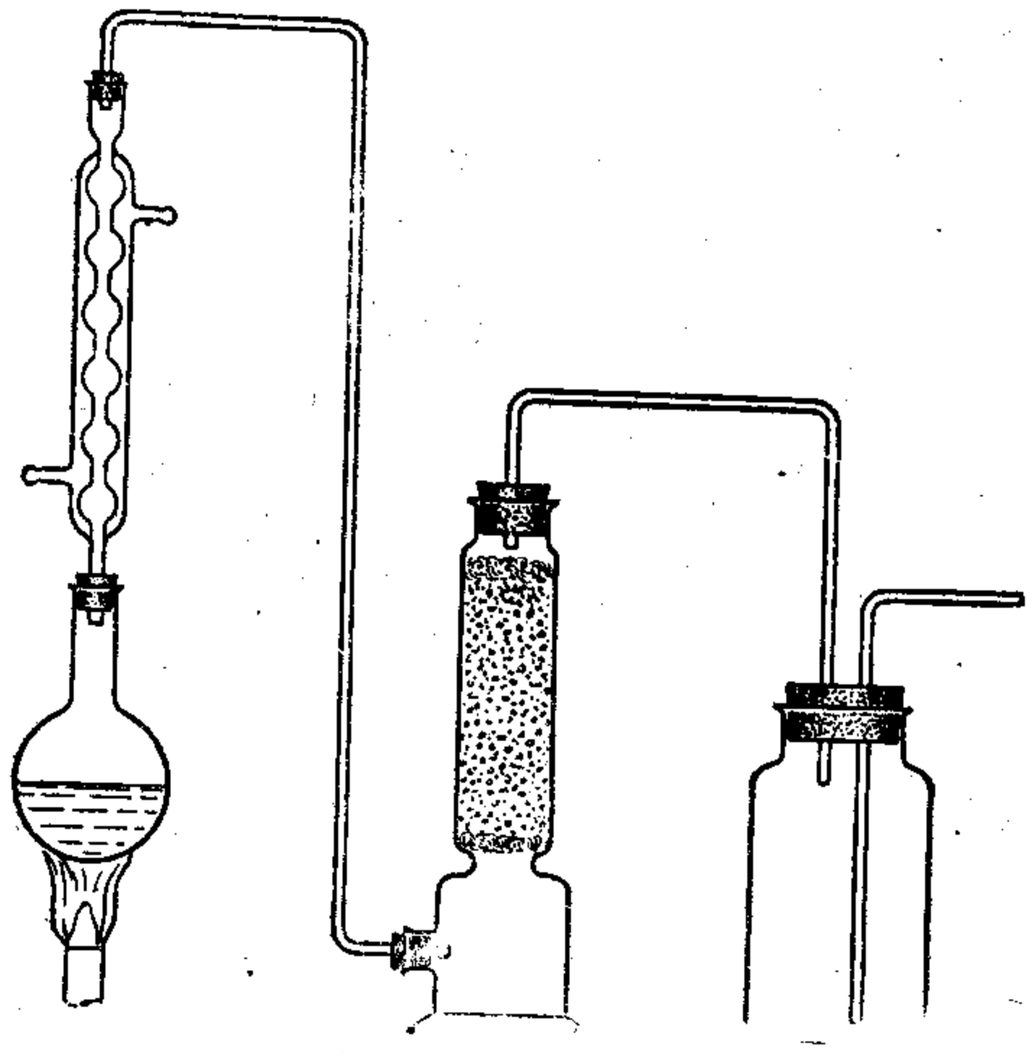


Рис. 159. Прибор для получения аммиака.

ДВУОКИСЬ УГЛЕРОДА

В лаборатории CO_2 чаще всего получают в аппарате Киппа, заполненном кусочками мрамора и разбавленной (1 : 1) соляной кислотой. Выделяющийся газ пропускают через промывалку с водой или раствором карбоната натрия и сушат, пропуская через склянку с концентрированной серной кислотой.

Большие количества двуокиси углерода лучше всего брать из баллонов. Технический газ нужно очищать, пропуская через две склянки с концентрированной серной кислотой. Двуокись углерода в баллонах всегда содержит небольшую примесь воздуха и для некоторых целей не годится (например, для количественного определения азота, в качестве инертного газа при некоторых реакциях и т. д.). Иногда двуокись углерода применяют в твердом состоянии, в виде так называемого «сухого льда» (например, при реакции Гриньяра, в охлаждающих банях и т. д.). В продаже «сухой лед» находится в виде прессованных брусков.

ОКИСЬ УГЛЕРОДА

Этот газ удобнее всего получать действием концентрированной серной кислоты на 90%-ную муравьиную кислоту. Простой прибор, служащий для этой цели, изображен на рис. 156,*а* (стр. 162).

В перегонную колбу на 500 *мл*, помещенную в водяную баню, наливают 125 *г* концентрированной серной кислоты, а в капельную воронку—85 *г* 90%-ной муравьиной кислоты. Колбу соединяют с двумя промывалками, наполненными концентрированной серной кислотой. Колбу нагревают до 70—80° и по каплям приливают муравьиную кислоту. Выделяющаяся окись углерода содержит, кроме воды, SO_2 и CO_2. Для более тщательной очистки необходимо после промывных склянок с концентрированной серной кислотой ставить колонку, наполненную твердым едким натром или едким кали. *Окись углерода—бесцветный, очень ядовитый газ. Приборы для его получения и применения должны находиться в хорошо действующем вытяжном шкафу.*

СЕРНИСТЫЙ ГАЗ

Сернистый газ получают, приливая по каплям разбавленную серную кислоту к кислому или нейтральному сульфиту натрия.

Небольшое количество сернистого газа можно получать путем восстановления серной кислоты углем. Широкогорлую перегонную колбу из тугоплавкого стекла наполняют до половины концентрированной серной кислотой и добавляют крупно измельченный древесный уголь. Отводную трубку колбы соединяют со склянкой, наполненной водой, затем с промывной склянкой, наполненной концентрированной серной кислотой. Горлышко колбы тщательно закрывают пробкой и колбу осторожно подогревают на воздушной бане. Скорость выделения сернистого газа регулируют высотой пламени горелки. В продажу сернистый газ поступает в стальных баллонах; технический газ необходимо сушить, пропуская через промывные склянки с концентрированной серной кислотой.

СЕРОВОДОРОД

Сероводород получают в аппарате Киппа действием разбавленной соляной кислоты (1 : 3) на техническое сернистое железо. Для очистки от хлористого водорода сероводород пропускают через промывалку с водой. Полученный таким образом сероводород всегда содержит значительное количество водорода, образующегося в результате действия соляной кислоты на железо, присутствующее в техническом сернистом железе. Освобождение от водорода очень сложно, и, кроме того, присутствие его в сероводороде, применяемом для препаративных целей, не имеет существенного значения.

Сероводород очень ядовит, и поэтому аппарат Киппа, предназначенный для его получения, должен всегда находиться в хорошо действующем вытяжном шкафу.

ФОСГЕН

В продаже фосген имеется или в стальных баллонах или в виде 12,5%-ного раствора в толуоле. В связи с *очень сильной ядовитостью фосгена применение его для препаративных целей требует соблюдения специальных мер предосторожности.* Избыток газа, выходящего из реакционного сосуда, необходимо поглощать, пропуская его через промывные склянки, заполненные 20%-ным раствором едкого натра.

Небольшие количества фосгена можно получить действием концентрированной серной кислоты на четыреххлористый углерод. В круглодонную колбу наливают 100%-ную серную кислоту. Колбу соединяют с шариковым холодильником, закрытым корковой пробкой с двумя отверстиями. В одно из них вставляют капельную воронку, во второе—газоотводную трубку, соединенную с охлаждаемым сосудом, наполненным толуолом. К серной кислоте прибавляют кизельгур в количестве 2% от веса кислоты. Колбу нагревают на масляной бане до 120—130° и начинают медленно приливать из капельной воронки четыреххлористый углерод. Выделяющийся фосген полностью растворяется в толуоле.

АЗОТ

Технический азот, доставляемый в стальных баллонах, всегда содержит около 3% кислорода. Так как азот применяют в качестве инертной среды для реакций с реагентами, чувствительными к действию кислорода, последний из технического азота необходимо удалить. Для этого азот пропускают через промывалки с соответствующими поглотителями. Простейшим абсорбентом для кислорода является щелочной раствор пирогаллола (15 *г* пирогаллола в 100 *мл* 50%-ного раствора едкого натра) или раствор 20 *г* едкого кали в 100 *мл* воды, содержащий 2 *г* натриевой соли антрахинон-β-сульфокислоты и 15 *г* технического гидросульфита натрия (гидросернистокислый натрий).

Однако лучшим поглотителем является медь, погруженная в аммиачный раствор углекислого аммония. Растворяют 50 *г* углекислого аммония в 50 *мл* воды и добавляют 100 *мл* 25%-ного раствора аммиака. В этот раствор бросают куски медной сетки или толстой медной проволоки. В присутствии кислорода образуется окрашенный в голубой цвет золь комплекса двухвалентной меди. Реактив регенерируется самопроизвольно—двухвалентная медь под действием меди восстанавливается до одновалентной. Содержимое поглотительной склянки перед началом поглощения кислорода должно быть бесцветным.

ВОДОРОД

Технический газ из баллонов всегда содержит следы кислорода, который можно удалить, пропуская газ через нагретую трубку, заполненную платинированным асбестом, или через соответственно приготовленный раствор гидросульфита (см. «Азот»). Применение жидких адсорбентов требует дополнительной осушки водорода, для чего его пропускают через промывную склянку с концентрированной серной кислотой.

Для получения небольших количеств водорода пользуются аппаратом Киппа. Водород получают действием 2 н. серной кислоты на металлический цинк. Для очистки и сушки полученного таким образом газа ставят промывные склянки с водой и концентрированной серной кислотой.

ХЛОРСУЛЬФОНОВАЯ КИСЛОТА

Свежеперегнанный 40%-ный олеум помещают в перегонную колбу из тугоплавкого стекла, погруженную в охладительную смесь. Через трубку, доходящую до дна колбы, пропускают струю хорошо высушенного газообразного хлористого водорода до прекращения поглощения его олеумом. Полученную реакционную смесь разгоняют и собирают фракцию, кипящую в интервале 145—155°. Слабо окрашенный дистиллят очищают повторной перегонкой, собирая фракцию в интервале 149—151°. Выход составляет 95—98% от теоретического.

Хлорсульфоновая кислота является одной из сильнейших кислот. Она разъедает корковые и резиновые пробки, и для ее приготовления следует применять прибор на шлифах.

ХЛОРИСТЫЙ ТИОНИЛ

В круглодонную колбу вставляют (на пробке) обратный холодильник и стеклянную трубку, доходящую до дна колбы, а затем вносят пятихлористый фосфор. Второй конец стеклянной трубки соединяют с прибором для получения сернистого газа, который для осушения пропускают через две промывные склянки с концентрированной серной кислотой. При поступлении сернистого газа в колбу с PCl_5 начинается экзотермическая реакция. По мере течения реакции твердое содержимое колбы становится жидким. В конце реакции колбу слегка встряхивают и подогревают до тех пор, пока вся реакционная смесь не станет жидкой.

Хлористый тионил отгоняют (т. кип. 79°) от остающейся в реакционной колбе хлорокиси фосфора (т. кип. 107°) и очищают путем повторной перегонки с применением дефлегматора. Выход хлористого тионила—около 50% от теоретического.

Хлористый тионил—вещество, легко разлагающееся в присутствии воды или водяных паров. На воздухе он «дымит». Прибор для его получения и сушки должен быть тщательно высушен. Рекомендуется применять приборы на шлифах.

ХЛОРИСТЫЙ СУЛЬФУРИЛ

Для получения этого соединения можно использовать своеобразное каталитическое действие камфары.

В небольшую круглодонную колбу помещают 10 *г* измельченной камфары. Колбу закрывают корковой пробкой с двумя отверстиями; через одно из них вставляют стеклянную трубку, доходящую до дна сосуда, а через второе—обратный холодильник, который соединяют с хорошо действующим вакуум-насосом. Через стеклянную трубку постепенно пропускают струю сухого сернистого газа, который почти полностью адсорбируется камфарой. Камфара по мере поглощения сернистого газа переходит в жидкое состояние. После поглощения сернистого газа (1 ч. камфары при давлении 760 *мм* рт. ст. поглощает около 0,88 вес. ч. SO_2) через ту же трубку пропускают струю хлора, который моментально поглощается. По насыщении смеси хлором вновь пропускают сернистый газ, а затем снова хлор. Полученную реакционную смесь разгоняют, собирая фракцию, кипящую при температуре 68—70°. Препарат всегда содержит следы камфары, от которых можно избавиться путем повторной перегонки.

КОНЦЕНТРИРОВАННАЯ АЗОТНАЯ КИСЛОТА

Обычная концентрированная азотная кислота ($d=1{,}42$) является азеотропной смесью, содержащей 68% HNO_3 и 32% H_2O (т. кип. 120,5°).

Дымящая азотная кислота ($d=1{,}5$) содержит около 95% свободной HNO_3. Ее можно получить путем перегонки смеси равных объемов концентрированной азотной и концентрированной серной кислот в стеклянном приборе на шлифах.

СЕРНАЯ КИСЛОТА

Концентрированная серная кислота ($d=1{,}84$) содержит 98% H_2SO_4 (т. кип. азеотропной смеси 338°). Так называемый моногидрит, т. е. 100%-ная серная кислота, получается при смешивании соответствующих количеств серной кислоты $d=1{,}84$ и олеума.

Олеумом называется раствор серного ангидрида в безводной серной кислоте. Олеум, содержащий от 0 до 40% SO_3,—жидкость, от 40 до 60% SO_3—твердое вещество, от 60 до 70% SO_3—жидкость, а свыше 70% SO_3—твердое вещество. Чаще всего употребляется 25%-ный олеум. Олеум следует хранить в склянках с пришлифованными пробками; его можно разбавлять безводной или концентрированной серной кислотой, вливая олеум в кислоту, но ни в коем случае не в воду.

ОДНОХЛОРИСТАЯ МЕДЬ

125 *г* кристаллического сульфата меди и 325 *г* хлористого натрия растворяют в 400 *мл* кипящей воды. К горячему раствору при встряхивании в течение 5 минут приливают заранее приготовленный раствор 26,5 *г* бисульфита натрия (или эквивалентное количество сульфита натрия) и 17,5 *г* едкого натра в 200 *мл* воды. Смесь должна быть совершенно бесцветной. Выделившийся по охлаждении бесцветный осадок однохлористой меди отделяют декантацией и несколько раз промывают водой, содержащей небольшое количество серной кислоты (также посредством декантации). Однохлористую медь чаще всего применяют в виде раствора, для получения которого ее растворяют в 200 *мл* концентрированной соляной кислоты. Приготовленный таким образом раствор неустойчив и не может сохраниться более 24 часов. Сухую однохлористую медь получают из сырого продукта путем многократного промывания разбавленной серной кислотой, небольшим количеством ледяной уксусной кислоты и сушкой при 100—120°. Выход почти теоретический.

Как сухую однохлористую медь, так и ее растворы следует хранить в плотно закрытых стеклянных банках.

ОДНОБРОМИСТАЯ МЕДЬ

Метод 1. 150 *г* кристаллического сульфата меди и 87,5 *г* бромистого натрия ($NaBr \cdot 2H_2O$) растворяют в 500 *мл* кипящей воды. К горячему раствору, при перемешивании, в течение 5—10 минут прибавляют 38 *г* тщательно измельченного сульфита натрия. Признаком окончания реакции является полное обесцвечивание раствора. По охлаждении раствора выделяется осадок однобромистой меди, который отфильтровывают, промывают на фильтре водой с добавкой серной кислоты и сушат при температуре 100—120°. Выход—около 80 *г*.

Метод 2. Раствор однобромистой меди получают путем растворения сухой соли в бромистоводородной кислоте или непосредственно растворением в последней сульфата меди. С этой целью смесь 63 *г* сульфата меди, 20 *г* медных стружек, 154 *г* бромистого натрия, 16,3 *мл* концентрированной серной кислоты и 1000 *мл* воды нагревают в колбе с обратным холодильником в течение 3—4 часов. В случае, если реакция не заканчивается (что заметно по сохранению голубой окраски раствора), следует прибавить несколько граммов сульфита натрия.

ЦИАНИСТАЯ МЕДЬ

Метод 1. 500 *г* растертого в порошок кристаллического сульфата меди помещают в стакан или в круглодонную колбу емкостью 3 *л* и растворяют в 1600 *мл* воды при температуре 40—60°. Затем приготовляют раствор 140 *г* цианистого калия (яд!) в 400 *мл* воды и 140 *г* бисульфита натрия в 400 *мл* воды; оба раствора нагревают до 60°. К подкисленному по бумаге конго раствору сульфата меди, при механическом перемешивании, в течение 1—2 минут приливают раствор бисульфита, затем к смеси быстро приливают раствор цианистого калия. Смесь оставляют на 10 минут и фильтруют горячей. Полученную цианистую медь несколько

раз промывают горячей водой, затем спиртом и сушат при температуре 100—110° в течение 24—36 часов. Выход составляет 165—167 *г*. Преимуществом этого метода является то, что во время реакции не выделяется ни дициан, ни цианистый водород.

Метод 2. Этот метод применяют чаще, но при этом требуется *применять очень хорошую вытяжку*, так как во время реакции *может выделяться очень ядовитый газообразный дициан*.

В круглодонную трехгорлую колбу (емкостью 3 *л*) с мешалкой, капельной воронкой и газоотводной трубкой, соединенной с вентиляцией, вносят насыщенный раствор 325 *г* кристаллического сульфата меди. Раствор нагревают до 80° и, при перемешивании, в течение 30 минут по каплям добавляют раствор 178 *г* технического цианистого калия в 325 *мл* воды. Смесь нагревают еще 5—10 минут до прекращения выделения дициана.

По охлаждении выделившийся осадок цианистой меди отфильтровывают, промывают горячей водой (500 *мм*), спиртом (250 *мл*), эфиром (150 *мл*) и сушат при температуре 105—110° в течение 36 час. Выход составляет 105—110 *г*.

Метод 3. Раствор цианистой меди можно получить растворением 1 моля твердой цианистой меди в растворе 2,5 моля технического цианистого натрия в 600 *мл* воды. Раствор цианистой меди можно также приготовить из однохлористой меди. Однохлористую медь, полученную из 125 *г* сульфата меди, переносят в литровую колбу с механической мешалкой, вливают туда же 200 *мл* воды и, при перемешивании, по каплям приливают раствор 65 *г* цианистого натрия в 100 *мл* воды.

ЦИАНИСТЫЙ ЦИНК

К насыщенному раствору 150 *г* безводного хлористого цинка в 50%-ном спирте быстро, при энергичном перемешивании, приливают раствор 100 *г* цианистого натрия в 125 *мл* воды. В этой реакции следует избегать избытка цианистого натрия по отношению к хлористому цинку.

Выделившийся цианистый цинк отсасывают, промывают спиртом, эфиром и сушат при температуре 50° или в эксикаторе. Выход почти теоретический.

Продукт содержит 95—98% цианистого цинка. Дальнейшая очистка цианистого цинка, в случае применения его в качестве катализатора в реакции Адамса, снижает его активность.

МЕДНЫЙ ПОРОШОК

100 *г* перекристаллизованного технического сульфата меди растворяют в 350 *мл* горячей воды, охлаждают до комнатной температуры и, при перемешивании, вносят в раствор малыми порциями 35 *г* (или больше, если это необходимо) цинковой пыли до полного обесцвечивания раствора. Выпавший медный порошок промывают водой и затем 5%-ной соляной кислотой до прекращения выделения водорода. Затем продукт отсасывают, промывают водой и сохраняют в виде пасты.

АМАЛЬГАМА АЛЮМИНИЯ*

100 *г* алюминиевой фольги толщиной 0,05 *мм*, разрезанной на узкие полоски, помещают в большую колбу и нагревают колбу на водяной бане с 10%-ным раствором едкого натра до тех пор, пока не начнется энергичное выделение водорода, которое продолжается несколько минут;

---

* Получение амальгамы натрия и амальгамы цинка описано на стр. 500.

при этом следует соблюдать все меры предосторожности, необходимые при работе с водородом.

Раствора едкого натра берут такое количество, чтобы только полностью покрыть алюминиевую фольгу. Затем раствор щелочи сливают и фольгу очень тщательно промывают водой и спиртом. Протравленную фольгу обливают 2%-ным раствором хлорной ртути и выдерживают в нем около 2 минут. После этого раствор сливают, а полученную амальгаму промывают водой, спиртом и влажным эфиром. Сохраняют ее под влажным эфиром.

ДВУОКИСЬ СВИНЦА

Раствор 20 *г* едкого натра в 180 *мл* воды медленно, при непрерывном перемешивании, приливают к раствору 40 *г* диацетата свинца в 100 *мл* воды. 28 *г* хлорной извести встряхивают несколько минут с 400 *мл* воды, отсасывают и фильтрат при перемешивании приливают к щелочному раствору ацетата свинца. Смесь кипятят несколько минут, выпавшую двуокись свинца отсасывают, а фильтрат проверяют на полноту окисления, добавляя к его пробе несколько капель раствора гипохлорита кальция. Если полнота окисления не достигнута, к фильтрату прибавляют несколько миллилитров раствора гипохлорита и снова кипятят. Осаждение повторяют до окисления всего растворенного ацетата свинца. Осадок двуокиси свинца промывают несколько раз водой декантацией, а затем приливают 100 *мл* 6 н. азотной кислоты и энергично перемешивают несколько минут. После растворения примеси гидроокиси свинца и плюмбита кальция в азотной кислоте очищенную двуокись свинца вновь промывают водой методом декантации, отсасывают и сушат. Выход—почти количественный.

БЕЗВОДНЫЙ АЦЕТАТ НАТРИЯ

Кристаллический ацетат натрия ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$) помещают в железную или никелевую чашку и нагревают на слабом пламени горелки. После полного расплавления оводненного ацетата и испарения значительной части кристаллизационной воды ацетат натрия снова затвердевает. Тогда увеличивают пламя горелки и затвердевший продукт плавят снова; затем осторожно нагревают еще несколько минут, не допуская разложения и осмоления соли. По прекращении сплавления горячую соль быстро измельчают в фарфоровой ступке и пересыпают в банку с притертой пробкой.

БЕЗВОДНЫЙ СУЛЬФАТ МЕДИ

Кристаллический сульфат меди ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) прокаливают в фарфоровом или никелевом тигле до полного обесцвечивания при температуре не выше 220°. После измельчения безводную белую соль хранят в сухой плотно закрытой банке.

БЕЗВОДНЫЙ ХЛОРИСТЫЙ АЛЮМИНИЙ

Горизонтальную широкую трубку (d=3—5 *см*, длиной 80—100 *см*) из тугоплавкого стекла или кварца помещают в печь для сожжения или в электрический нагреватель. Один конец трубки вставляют на резиновой пробке в коническую колбу так, чтобы трубка из пробки не выступала за пробку в колбу. Через второе отверстие в пробке вставляют тонкую стеклянную трубку, доходящую до середины конической колбы. Наружный конец трубки отгибают вверх. Второй конец тугоплавкой трубки закрывают резиновой пробкой, через которую проходит трубка, соединен-

ная с прибором для получения хлористого водорода (хлористый водород осушают в двух промывных склянках с концентрированной серной кислотой). Для защиты пробок от действия высокой температуры недалеко от них на тугоплавкую трубку надевают два плотно прилегающих куска асбеста. В тугоплавкую трубку на $^1/_3$ ее диаметра насыпают слой мелких алюминиевых опилок. Конец слоя алюминиевых опилок должен быть отдален от конической колбы на 6—8 *см*. Все части прибора должны быть совершенно сухими.

Перед нагреванием через прибор пропускают сильный ток хлористого водорода для вытеснения из него воздуха. Затем нагревают ту часть трубки, в которой помещены алюминиевые опилки, и в течение часа через прибор пропускают ток хлористого водорода. Пары образующегося хлористого алюминия конденсируются на стенках конической колбы. Нагревание и пропускание хлористого водорода продолжают до тех пор, пока не прохлорируются все опилки. Реакцию следует проводить в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу. Выход хлористого алюминия почти теоретический (из 27 *г* Al получается 130 *г* $AlCl_3$). Разобрав прибор, хлористый алюминий как можно быстрее пересыпают в банку с притертой пробкой. Для проведения реакции Фриделя—Крафтса большие куски сублимированного хлористого алюминия следует измельчать в фарфоровой ступке под слоем безводного бензола. Для длительного хранения безводный хлористый алюминий следует запаивать в ампулах.

ГЛАВА V

НЕПОСРЕДСТВЕННОЕ ВВЕДЕНИЕ ГАЛОИДОВ В ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ*

Галоид может быть введен в органические соединения путем замещения им атома водорода, путем присоединения галоида или галоидоводорода по кратной связи ненасыщенного соединения и, наконец, путем замещения галоидом гидроксильной группы в спирте. Кроме этих основных типов реакций галоидирования, существует еще несколько методов, имеющих меньшее значение; некоторые из них также будут рассмотрены ниже.

В связи с тем, что при работе с фтором и его органическими производными требуется особая осторожность, в настоящем руководстве не рассматриваются способы получения фторорганических соединений. Необходимые указания по этому вопросу читатель найдет в литературе[1]. Присоединение галоидов и галоидоводородов к ненасыщенным соединениям описано в главе, посвященной реакциям присоединения. В данной главе рассматриваются реакции замещения водорода или гидроксильной группы галоидами, а также реакции замещения атома галоида другим галоидом.

Свободные галоиды непосредственно взаимодействуют с алифатическими соединениями, замещая один или несколько атомов водорода, причем в качестве побочного продукта реакции образуется галоидоводород. Если соединение содержит кратные связи, то вначале происходит присоединение галоида к этим связям и только затем замещение атомов водорода галоидом.

В ароматических соединениях замещение водорода галоидом происходит только в присутствии катализаторов. В отсутствие катализаторов может произойти присоединение галоидов к кратным связям.

Способность разных галоидов к реакциям с органическими соединениями различна. Неразбавленный фтор полностью разрушает молекулы органических соединений с образованием четырехфтористого углерода. Хлор в аналогичных условиях также может разрушить молекулу органического соединения. Этой способностью не обладают бром и иод, которые вообще не всегда способны к непосредственному замещению атомов водорода. Действие хлора на органические соединения отличается от действия на них брома еще и тем, что хлор замещает атомы водорода сначала у одного атома углерода, в то время как бром при образовании полигалоидных производных замещает атомы водорода у различных атомов углерода алифатической цепи. Например, продукт хлорирования пропана представляет собой трудно разделимую смесь изомерных хлорпропанов с небольшим содержанием 1,2,3-трихлорпропана, в то время как продукт бромирования этого углеводорода дает почти исключительно 1,2,3-трибромпропан.

---

* Обработала M. Trenkner.

Если органическое соединение имеет функциональные группы, введение галоидов в его состав часто облегчается. К таким функциональным группам относятся группы CO и COOH, которые, вместе с тем, оказывают решающее влияние и на место введения галоида (см. разделы, посвященные галоидированию альдегидов и кислот, стр. 176, 177).

Катализаторы (переносчики). Переносчиками хлора и брома в реакциях непосредственного галоидирования являются главным образом железо, соли железа или сурьмы, алюминий и его соли, хлориды иода и серы. Эти соединения оказывают также ориентирующие влияния на место введения галоидов в молекулу. Роль фосфора в реакциях галоидирования карбоновых кислот описана в связи с галоидированием этих кислот (стр. 176).

Влияние температуры и света. Повышение температуры, естественно, ускоряет процесс замещения водорода галоидом как в ароматическом ядре (в присутствии переносчика), так и в боковых цепях. Свет ускоряет процесс замещения водорода галоидом в боковых цепях, а также присоединение галоида по месту двойных связей в ядре. Интересно влияние высокой температуры (500°) на реакцию хлорирования пропилена: в этих условиях хлор вместо присоединения по месту двойной связи замещает атом водорода метильной группы, причем образуется хлористый аллил с выходом 85% от теоретического. При обычной температуре идет реакция присоединения хлора по месту двойной связи пропилена. Отсюда можно сделать вывод, что при высокой температуре этиленовые связи устойчивы против воздействия галоидов, подобно двойным связям ароматических систем[2].

Подбором соответствующего катализатора, температуры и света можно создать такие условия реакции, при которых в преобладающем количестве будет получаться желаемый продукт.

Однако следует помнить, что непосредственное галоидирование углеводородов, особенно алифатических с длинной цепью (свыше C_4), всегда приводит к образованию смеси изомерных продуктов моно- и полигалоидирования. Поэтому для получения индивидуальных монохлоралканов пользуются реакцией замещения гидроксильной группы в соответствующем спирте на галоид.

ХЛОРИРОВАНИЕ И БРОМИРОВАНИЕ

При хлорировании обычно пользуются хлором из баллонов, где он содержится сжатым до 6,6 *am* при 20°. (О получении и сушке хлора в лабораторных условиях см. стр. 165.) Хлор сушат концентрированной серной кислотой или пятиокисью фосфора. Бром можно сушить концентрированной серной кислотой, безводным бромистым кальцием и пятиокисью фосфора, однако неосушенный бром часто действует лучше.

Газы хлорируют непосредственно путем смешивания с хлором, жидкости—путем пропускания через них тока хлора, а твердые тела мелко измельчают и оставляют на длительное время в атмосфере хлора. Некоторые вещества можно хлорировать или бромировать неразбавленным галоидом. Однако при хлорировании чаще всего применяют следующие растворители: CCl_4 (устойчив), $CHCl_3$ (при освещении хлорируется до CCl_4), другие галоидоалканы (например, $Cl_2CHCHCl_2$), ледяную уксусную кислоту, хлорокись фосфора, нитробензол, серную кислоту и воду. При бромировании, кроме перечисленных растворителей, можно применять также CS_2 (устойчив), этиловый эфир (устойчив при низких температурах, около 0°), спирт (не очень устойчив), пиридин (действует как катализатор) и бромистоводородную кислоту.

В некоторых случаях рекомендуется разбавлять хлор двуокисью углерода или воздухом. Иногда также применяют хлор в момент его выделения (in statu nascendi); однако при этом, несмотря на то, что реакция идет более энергично, не получаются продукты с более высоким содержанием хлора.

Избыток хлора или брома удаляют из реакционной смеси при помощи тока воздуха, двуокиси углерода или водяного пара, а также химическими средствами при помощи сернистой кислоты, бисульфита натрия или ртути ($HgBr_2$, растворяется в эфире). Не вошедший в реакцию хлор, увлекаемый продуктами реакции, поглощают известковым молоком.

Галоидоводород, особенно HBr и HJ, выделяющийся при галоидировании спирта, лучше всего поглощать водой. Если присутствие галоидоводорода в реакционной смеси нежелательно, то для замедленного связывания галоидоводорода следует добавлять углекислый кальций. Поскольку взвешивание хлора затруднительно, для реакции следует брать соответствующее количество реагентов, из которых образуется рассчитанное количество хлора, или контролировать количество связанного хлора путем взвешивания сосуда с реакционной смесью, или же, наконец, следить за течением и концом реакции по изменению физических свойств реакционной массы, например по изменению окраски или по появлению осадка.

Вдыхание хлора грозит смертельным отравлением; так же опасен *бром*, пары которого *сильно действуют на слизистую оболочку; жидкий бром при попадании на кожу тяжело поражает ее*. Поэтому *хлорирование и бромирование следует проводить осторожно и в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу* (см. гл. III, стр. 154).

Хлорирование и бромирование ароматических углеводородов

Для введения галоида в ароматическое ядро нужно нагревать реакционную смесь до температуры 80° в присутствии катализатора.

В этих условиях бромирования бензола (в присутствии $FeBr_3$) получится бромбензол наряду с небольшим количеством дибромбензола. Хлорбензол можно получить из бромбензола, пропуская через него ток хлора[3], а также непосредственно хлорируя бензол в присутствии Fe и $FeCl_3$.

Галоидирование толуола в присутствии катализаторов на солнечном свету приводит к образованию смеси *о-* и *п*-хлортолуолов, хлорирование же толуола избытком хлора на свету, но без катализаторов дает смесь хлористого бензила, хлористого бензилидена и бензотрихлорида. С лучшим выходом получается хлористый бензил и бензотрихлорид. Хлористый бензилиден всегда загрязнен бензотрихлоридом[4].

Галоидирование нафталина. При хлорировании нафталина в отсутствие катализаторов хлор присоединяется ступенчато—вначале образуются дихлорнафталины, а затем 1,2,3,4-тетрахлорнафталин (при хлорировании в этих условиях бензола присоединяется сразу 6 атомов хлора). В присутствии катализаторов при нагревании сначала образуется α-хлорнафталин, при дальнейшем хлорировании может быть получен перхлорнафталин $C_{10}Cl_8$. α-Бромнафталин при нагревании его с $AlCl_3$ частично подвергается перегруппировке в β-бромнафталин[5].

Антрацен при хлорировании ведет себя так же, как и нафталин.

Хлорирование и бромирование карбоновых кислот

Галоидопроизводные карбоновых кислот обычно получают действием галоидов на кислоты в присутствии красного фосфора. Сначала из галоида и фосфора образуется трехгалоидное соединение фосфора, при

взаимодействии которого с кислотой образуется галоидангидрид кислоты, и только в последнем происходит замещение водорода галоидом[6]. Например, хлоруксусная кислота получается с количественным выходом при пропускании в темноте хлора в течение двух часов в нагретую смесь ледяной уксусной кислоты и PCl_5 или красного фосфора в присутствии иода[7]. На практике чаще приготовляют бромкарбоновые кислоты (чем хлоркарбоновые) ввиду их большего препаративного значения.

Присутствие в молекуле кислоты карбоксильной группы облегчает введение брома в α-положение; при продолжительном бромировании входят два атома брома и образуется α,α'-дибромкарбоновая кислота. Напротив, хлор может замещать водород у углеродных атомов, значительно отдаленных от карбоксильной группы. Однако непосредственное хлорирование карбоновых кислот всегда приводит к смеси изомеров. Поэтому α-хлоркислоты лучше всего получать из α-оксикислот действием треххлористого фосфора или через соответствующий алкилмалоновый эфир, в котором водород при третичном углеродном атоме замещают хлором, а затем полученный хлороэфир гидролизуют и дикарбоновую кислоту декарбоксилируют в требуемую α-галоидкислоту[8].

Если в гомологах уксусной кислоты с разветвленной цепью в α-положении к COOH-группе находится вторичный атом углерода, то связанный с ним атом водорода легко замещается галоидом при непосредственном галоидировании. Например, из изомасляной кислоты легко получается α-хлоризомасляная кислота.

Галоидопроизводные кислот с большим молекулярным весом можно получать по методу, описанному выше. Эфиры карбоновых кислот галоидируются так же, как и кислоты.

Малоновая кислота и ее эфиры легко обмениваются водород метиленовой группы на галоид. То же относится и к алкилмалоновым кислотам и их эфирам[9].

Высшие двухосновные кислоты галоидируются с трудом; так, глутаровую и адипиновую кислоты можно превратить в их α,α'-дибромпроизводные, только бромируя их ангидриды.

Метод непосредственного галоидирования не применим для получения трихлор- или трибромуксусных кислот (получаемых обычно из хлораля или бромаля), а также для получения полихлорированных кислот, содержащих атомы хлора у различных атомов углерода. Такие производные лучше всего получать методом присоединения хлора к ненасыщенным кислотам.

Ароматические карбоновые кислоты в обычных условиях не галоидируются. Например, *м*-хлорбензойная кислота получается хлорированием при температуре 150° и повышенном давлении[10].

Хлорирование и бромирование альдегидов и кетонов

В зависимости от условий альдегиды хлорируются хлором с замещением водорода алкильной или альдегидной группы; так, например, из уксусного альдегида в водном растворе образуется дихлоруксусный альдегид или хлоральгидрат, а в безводной среде—хлористый ацетил. Ароматические альдегиды при хлорировании[11] также могут давать хлорангидриды ароматических кислот.

У кетонов атом водорода замещается хлором легче, чем у кислот. При хлорировании кетонов всегда получается смесь продуктов, у которых атомы галоида находятся при различных атомах углерода, или смесь полигалоидных продуктов. Однако подбором условий реакции можно получить желаемый хлоркетон в преобладающем количестве. Моно-

хлорацетон получается из ацетона и хлора по методу Фрича[12]. Монобромацетон образуется подобным же образом из ацетона и брома по методу Шолля[13]. Бромированные по метильной группе арилметилкетоны очень легко получаются при взаимодействии стехиометрических количеств кетона и галоида в растворе сероуглерода, хлороформа или эфира. У ароматических кетонов галоидирование в ядро не наблюдается.

Галоидирование простых эфиров

Простые эфиры реагируют с галоидами очень энергично уже при обычной температуре, однако этиловый эфир может служить в качестве растворителя для реакции бромирования, проводимой при температуре около 0°.

Хлор реагирует с эфирами легче, чем бром. Анизол в парообразном состоянии хлорируется хлором по метильной группе при температуре 220—225°[14].

Хлорирование и бромирование фенолов и аминов

Раствор фенола в сероуглероде бромируется при низкой температуре с образованием *п*-бромфенола, а при температуре 150—180°—*о*-бромфенола. *п*-Хлорфенол можно получить путем непосредственного хлорирования фенола или взаимодействием фенола с хлористым сульфурилом в молярном соотношении 1 : 1[15].

Чистые *о*-хлор и *о*-бромфенолы можно получить в лабораторных условиях из соответствующих *о*-галоидоанилинов диазотированием их и гидролизом диазониевых солей или путем галоидирования сульфокислот фенола с отщеплением от продуктов хлорирования сульфогруппы. Этим путем из фенол-2,4-дисульфокислоты был получен 2-хлорфенол[16].

Первичные свободные или ацилированные ароматические амины очень легко реагируют с галоидами, причем замещается не один, а два или более атома водорода. Поэтому получение моногалоидоароматических аминов прямым галоидированием затруднительно (низкие выходы).

Действия гипогалоидных кислот и их солей

Действуя на ацетилен водным раствором гипохлорита или гипобромита натрия, можно заменить водород на хлор или на бром и получить дихлор- или дибромацетилен; свободные же гипогалоидные кислоты непосредственно присоединяются к ацетилену. Подобным же образом реагируют с гипохлоритом и другие соединения, содержащие атомы водорода, способные замещаться металлом, как, например, циклопентадиен, пропиоловая кислота, фенилацетилен[17].

Водный раствор HBrO с успехом применяется для бромирования ароматических соединений в ядро[18]. Получают его следующим образом: 102 *г* брома и 300 *г* окиси ртути добавляют поочередно (порциями по 10 *г* Br_2 и 30 *г* HgO), при постоянном перемешивании, к 1 *л* воды, после чего встряхивают 10 мин., быстро отсасывают от избытка HgO и образовавшегося $Hg(OBr)_2$ и получают окрашенный в соломенно-желтый цвет раствор, не содержащий следов Br_2.

Приготовленный таким образом раствор HBrO при взаимодействии с ароматическими соединениями дает с очень хорошими выходами монобромпроизводные, например бромбензол, бромтолуол, бромбензойную кислоту.

Галоформная реакция. Действие солей гипогалоидных кислот (хлорноватистой, бромноватистой и иодноватистой) в водно-щелочных растворах на соединения, содержащие группы CH_3CO, CH_2OH и CH_3CHOH (например, ацетон, этиловый спирт, уксусный альдегид, молочная кислота), как правило, приводит к образованию так называемых галоформов, т. е. хлороформа, бромоформа и иодоформа. Эта так называемая реакция галоформирования идет с количественным выходом и поэтому применяется в органическом анализе для качественного или количественного определения, например ацетона, этилового спирта и молочной кислоты. Для получения раствора гипобромита, гипохлорита или гипоиодита нужно хлорную воду, бромную воду или раствор иода в водном растворе иодистого калия подщелочить, например NaOH. Эти растворы можно получать непосредственно во время реакции, действуя, например, раствором едкого натра на смесь льда, брома и ацетона. Хранить такие растворы нельзя, потому что они быстро разлагаются.

Реакция галоформирования идет ступенчато: в первой стадии происходит окисление соединения с образованием карбонильной группы, связанной с метильной группой; во второй—замещение водородного атома метильной группы галоидом и в третьей—расщепление соединения под действием едкого натра с образованием галоформа и карбоновой кислоты. Для альдегидов и кетонов, содержащих готовые группировки CH_3CO (например, ацетона), реакция галоформирования происходит значительно быстрее (уже на холоду), так как отпадает ее первая стадия.

ИОДИРОВАНИЕ

Возникающий во время реакции иодирования иодистый водород восстанавливает образующееся иодпроизводное, причем иод, введенный в молекулу, вновь замещается водородом. Чтобы избежать этого, реакцию иодирования необходимо проводить или в присутствии окислителей или в присутствии веществ, связывающих иодистый водород, если само иодируемое вещество не содержит таких групп (например, при иодировании анилина образующийся иодистый водород может присоединяться к NH_2-группе с образованием иодгидрата анилина)[19].

В качестве окислителей применяют: иодноватую кислоту, дымящую серную кислоту, азотную кислоту и перхлорат серебра. В качестве веществ, связывающих иодистоводородную кислоту с образованием соли, применяют окись ртути, щелочи, калиевые соли слабых кислот и буру. Иод применяют главным образом в виде растворов в метиловом или этиловом спирте или в водном растворе иодистого калия. Для удаления избытка иода из реакционной смеси используют водный раствор иодистого калия, щелочь или ртуть. Избыток иодистого водорода можно окислить в иод перекисью водорода, а затем удалить иод одним из описанных выше способов или отогнать его с водяным паром[20]. Описание общих методов непосредственного иодирования см.[21]. Органическое соединение, подлежащее иодированию, растворяют в эфире или бензоле и действуют смесью иода и перхлората серебра; последнее служит для связывания иодистого водорода. Этот метод дает хорошие результаты даже при низких температурах. Для связывания выделяющейся хлорной кислоты применяют карбонаты кальция или магния. По этому методу из толуола в темноте и при низкой температуре получают иодтолуол, на свету же иод вступает в боковую цепь.

Иод, растворенный в водном растворе иодистого калия, в присутствии едкого натра особенно легко реагирует с фенолами, замещая не-

сколько атомов водорода[22]. Например, из фенола образуется трииодфенол, из крезола—трииодкрезол. В определенных условиях реакция проходит количественно и может применяться для количественного определения фенолов[23] и β-нафтолов[24].

Специфических переносчиков иода нет. В качестве одного из переносчиков можно применять хлористый иод JCl. Действие его заключается прежде всего в хлорировании органического соединения, из которого затем иод вытесняет хлор. Эта реакция протекает с соединениями, которые легко замещают водородные атомы, например с фенолами, аминами и ацетоном[25].

Другой метод получения органических соединений иода состоит в замещении атома галоида в хлор- или бромсодержащих органических соединениях на иод

$$RX + J^- \longrightarrow RJ + X^-$$

где X=Cl или Br.

Подобным же образом можно заменить хлор бромом. Эта реакция универсальна и очень проста в выполнении, если только данное соединение реагирует с KJ или MeJ (Me обозначает щелочной металл).

Действие иодидов щелочных металлов вообще более надежно, чем действие иодистого водорода, так как при применении последнего всегда возможна побочная реакция восстановления. Присутствие иодидов фосфора способствует реакции. Иодиды щелочных металлов применяются в виде растворов в воде, метиловом и этиловом спирте, ацетоне или ледяной уксусной кислоте.

Наиболее удобны для применения и наиболее устойчивы растворы иодистого натрия в ацетоне (растворимость 15%). Если такой раствор смешать с ацетоновым раствором хлор- или броморганического соединения, то немедленно начинается реакция с образованием иодорганического соединения и хлористого или бромистого натрия. Этот метод очень удобен для получения иодистых алкилов, главным образом первичных α-иодкетонов и α-иодкислот. Вторичные иодалкилы, и в особенности третичные иодалкилы, получаются значительно труднее. Этим методом с помощью концентрированного водного раствора иодистого калия, применяя в качестве растворителя метиловый спирт, можно количественно получить иодацетон из хлорацетона. Из α-хлор- и α-бромкарбоновых кислот с помощью KJ получают α-иодкарбоновые кислоты, например α-иодуксусную кислоту[37].

Бром легче, чем хлор, способен замещаться иодом. Замещение идет легче, если галоид находится у первичного атома углерода, и наиболее трудно, если он находится у третичного атома углерода.

Из бромистых или хлористых алкил- или арилмагниевых соединений, действуя на них раствором иода в эфире, можно получить соответствующие иодистые алкилы или иодистые арилы. Например, из бромистого фенилмагния этим путем можно получить иодбензол с выходом 90% от теории[28].

Один из новых методов иодирования ароматических соединений состоит в действии иода на ртутьароматические соединения:

$$2ArHgCl + 2J_2 \longrightarrow 2ArJ + HgCl_2 + HgJ_2$$

Достигаемые по этому методу выходы продуктов реакции не уступают достигаемым по методу Зандмейера.

1. ХЛОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА*

$$CH_3COOH + Cl_2 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} CH_2ClCOOH + HCl \quad (см.^{29})$$

Реактивы

Хлор (из баллона)
Уксусная кислота, ледяная 300 *г*
Уксусный ангидрид 35 *г*

Аппаратура

Склянка Вульфа
Колба цилиндрическая трехгорлая (примечание 1) емк. 500 *мл*
Барботер с пористой пластинкой (примечание 2)
Холодильник обратный (длинный)
Баня масляная (примечание 3)
Поглотительная склянка для поглощения HCl
Трубка хлоркальциевая

Прибор для хлорирования изображен на рис. 160. В трехгорлую колбу емкостью 500 *мл* помещают смесь 300 *г* (5 молей) ледяной уксусной кислоты и 15 *г* (0,14 моля) уксусного ангидрида и нагревают на масляной бане. По достижении температуры 105° начинают постепенно вводить хлор, поддерживая температуру масляной бани в течение всего периода хлорирования в пределах 108—112°. Через несколько минут после начала введения хлора начинается реакция; желтая (от растворенного хлора) окраска уксусной кислоты исчезает и выделяется хлористый водород. С этого момента следует значительно увеличить скорость пропускания хлора, регулируя, однако, ее таким образом, чтобы из колбы не выходили желтые пары хлора. Хлорирование продолжают около 10 часов (примечание 4). Каждые 2 часа к хлорируемой смеси добавляют по 5 *г* уксусного ангидрида. Конец хлорирования определяют по значительному уменьшению количества выделяющегося хлористого водорода или путем определения температуры плавления отбираемой пробы. Хлорирование прекращают, когда проба сырой хлоруксусной кислоты будет плавиться при температуре 45—50°. Расплавленный продукт реакции переносят в перегонную колбу и после отгонки небольшого количества предгона собирают фракцию хлоруксусной кислоты, кипящую при температуре 186—188°; при застывании образуются кристаллы с резким запахом. Выход (примечание 5)—425 *г* (90% от теоретического).

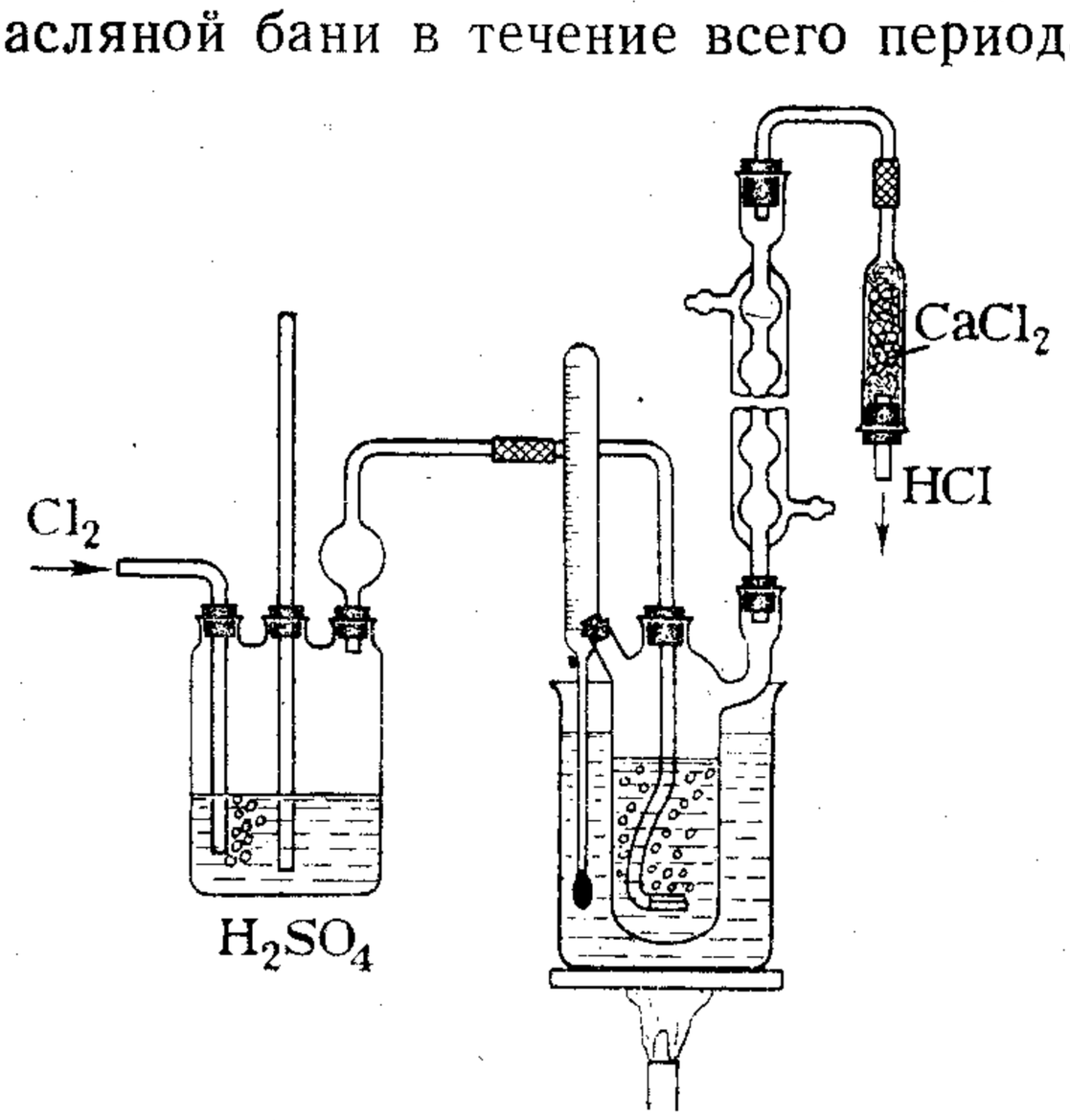


Рис. 160. Прибор для хлорирования.

Примечания

1. По мере возможности хлорирование следует проводить в приборе на шлифах; можно также применять хорошие корковые пробки; не рекомендуется применять резиновые пробки.

---

* Проверил J. Michalski.

2. Для распыления газа в жидкости применяют барботеры с пористыми пластинками (пластинка № 2). Для проведения хлорирования очень удобна модифицированная (путем припаивания вводной трубки к трубке тубуса для обратного холодильника) склянка Келикера с пористым дном.

3. В качестве масляной бани применяют довольно высокий сосуд емкостью 1 *л*, наполненный вазелиновым маслом.

4. Хлорирование можно прерывать, оставляя раствор на ночь.

5. Описанный способ успешно применяют для получения хлоруксусной кислоты в больших количествах.

Другие методы получения

Хлоруксусную кислоту получают путем хлорирования уксусной кислоты на свету[30] или в присутствии таких катализаторов, как сера[31], красный фосфор и иод[32] или хлористый ацетил[29]. Хлорирование уксусной кислоты можно также проводить при помощи хлористого сульфурила[33]. В лабораторных и промышленных условиях хлоруксусную кислоту можно получать гидролизом трихлорэтилена в присутствии серной кислоты[34].

2. ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР α-БРОМИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ*

$$(CH_3)_2CHCOOH + 2Br_2 \xrightarrow{P} (CH_3)_2CBrCOBr + 2HBr$$

$$(CH_3)_2CBrCOBr + C_2H_5OH \rightarrow (CH_3)_2CBrCOOC_2H_5 + HBr \quad (см.^{35,36})$$

Реактивы

Изомасляная кислота	88 *г*
Бром	352 *г* (112 *мл*)
Красный фосфор	10 *г*
Этиловый спирт	240 *г*
Карбонат натрия, 5%-ный раствор	400 *мл*
Сульфат натрия, безводный	20 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная (со шлифом)	емк. 500 *мл*
Холодильник обратный (со шлифом)	
Воронка капельная	емк. 250 *мл*
Насадка для перегонки (со шлифом)	
Колба коническая	емк. 1 *л*
Воронка делительная	емк. 1 *л*
Прибор для фракционной перегонки	
Колонка перегонная длиной около 40 *см*	
Колба круглодонная	емк. 250 *мл*

А. Бромангидрид α-бромизомасляной кислоты

В круглодонную со шлифом колбу емкостью 500 *мл* помещают 88 *г* (1 моль) изомасляной кислоты (примечание 1) и 10 *г* (около 0,3 моля) красного фосфора. Колбу соединяют с обратным холодильником и капельной воронкой емкостью 250 *мл*. В воронку помещают 352 *г* (2,2 моля) брома. Колбу охлаждают в водяной бане и начинают постепенно, по каплям, прибавлять бром. Реакция экзотермична, поэтому скорость приливания брома регулируют таким образом, чтобы реакционная смесь равномерно кипела и попадающие в холодильник пары имели бледно-желтую, но не бурую окраску. После прибавления всего количества брома, что продолжается около двух часов, колбу нагревают в течение 1 часа на кипящей водяной бане. Затем обратный холодильник быстро заменяют насадкой для перегонки и отгоняют из реакционной массы избыток брома. Остающийся в колбе сырой бромангидрид α-бромизомасляной кислоты перерабатывают в этиловый эфир без дальнейшей очистки

* Проверил Cz. Belżecki.

Б. Этиловый эфир α-бромизомасляной кислоты

Остаток реакционной массы после отгонки избытка брома охлаждают до комнатной температуры и выливают тонкой струей, при хорошем перемешивании, в 300 *мл* (около 5 молей) безводного этилового спирта. Происходит бурная экзотермическая реакция этерификации, причем появляется характерный запах, напоминающий запах камфары. После охлаждения к реакционной смеси добавляют 500 *мл* воды; при этом эфир отделяется в виде тяжелого оранжевого масла. Его отделяют, дважды промывают 5%-ным раствором карбоната натрия (по 200 *мл*) и два раза водой, тщательно отделяют от воды и сушат над 20 *г* безводного сульфата натрия или магния. Прозрачный желто-оранжевый эфир перегоняют при обычном давлении или в вакууме. Т. кип. 162—164°/760 *мм*, 92—94°/74 *мм*, 70°/20 *мм* рт. ст. Выход составляет 150—155 *г* (80% от теоретического).

Примечание

1. Изомасляную кислоту получают из изобутилового спирта путем каталитического дегидрирования до альдегида и каталитического окисления в кислоту или окислением избутилового спирта перманганатом калия.

Другие методы получения

Этиловый эфир α-бромизомасляной кислоты можно получить путем насыщения газообразным хлористым водородом спиртового раствора α-бромизомасляной кислоты[37].

3. ХЛОРОФОРМ*

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow{\text{хлорная известь}} (CCl_3COCH_3) \longrightarrow CHCl_3 + (CH_3COO)_2Ca \quad (\text{см.}^{38})$$

Реактивы

Ацетон	25 *г*
Хлорная известь	200 *г*
Едкий натр	
Хлористый кальций, безводный	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 2 *л*
Воронка капельная	емк. 100 *мл*
Холодильник Либиха	
Колба Бунзена	емк. 300 *мл*
Воронка делительная	емк. 150 *мл*
Колба перегонная	емк. 100 *мл*
Колба плоскодонная	
Ступка	
Баня водяная	

Прибор для получения хлороформа собирают следующим образом. Круглодонную колбу емкостью 2 *л* закрывают пробкой с двумя отверстиями. В одно отверстие вставляют капельную воронку емкостью 100 *мл*. Конец капельной воронки должен быть ниже уровня жидкости в колбе. В капельную воронку наливают 65 *мл* (0,45 моля) 50%-ного водного раствора ацетона.

Во второе отверстие пробки вставляют форштос холодильника Либиха. Противоположный конец форштоса холодильника соединяют с колбой Бунзена, служащей сборником; в колбу Бунзена заливают 30 *мл* воды, слой которой предохраняет отогнанный хлороформ от испарения.

200 *г* (около 0,5 моля) хлорной извести тщательно растирают в ступке с 500 *мл* воды (примечание 1) и помещают в реакционную колбу. Затем из капельной воронки в колбу по каплям приливают около 5 *мл* раство-

* Проверила A. Chodkowska.

ра ацетона и осторожно нагревают колбу на асбестовой сетке. Содержимое колбы начинает пениться, и в приемник отгоняется хлороформ. Если реакция идет слишком бурно и грозит перебросом реакционной смеси из колбы в сборник, следует прекратить нагревание и охладить колбу, погружая ее в заранее приготовленную баню с холодной водой.

Следующие порции ацетона приливают по мере отгонки образовавшегося хлороформа. По добавлении всего количества ацетона колбу нагревают до тех пор, пока отгоняющийся дистиллят не станет прозрачным (т. е. уже не будет содержать хлороформа).

Хлороформ (нижний слой) отделяют от воды в делительной воронке, промывают 2%-ным раствором едкого натра, затем водой (примечание 2), сушат над хлористым кальцием и перегоняют. Выход—около 30 *г* хлороформа (60% от теоретического).

Хлороформ кипит при температуре 61,2°, имеет характерный сладковатый запах и сладковатый вкус; плотность жидкого хлороформа $d^{20}=1{,}489$; $n_D^{20}=1{,}4457$; смешивается в любом отношении со спиртом, ацетоном и эфиром; не смешивается с водой.

Примечания

1. Продажная хлорная известь должна содержать около 35% вес. активного хлора; перед употреблением ее смешивают с таким количеством воды, чтобы смесь содержала около 10% вес. активного хлора. Следует обращать внимание на тщательность растирания хлорной извести.

2. Объемы раствора едкого натра и воды для промывания должны быть приблизительно равны объему хлороформа.

Другие методы получения

Хлороформ получают действием хлорной извести также и на спирт[39]. Хлороформ можно получить восстановлением четыреххлористого углерода цинком или железными опилками в кислой среде[40], а также электролизом спиртового раствора хлората калия или хлорной извести[41].

4. ИОДОФОРМ*

$$CH_3COCH_3 + 3KJ + 3NaOCl \longrightarrow (CJ_3COCH_3 + 3NaOH + 3KCl) \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CHJ_3 + CH_3COONa + 2NaOH + 3KCl \quad (\text{см.}^{42})$$

Реактивы

Ацетон	8 *г* (10 *мл*)
Иодистый калий	30 *г*
Гипохлорит натрия	25 *г*
Этиловый спирт	300 *мл*

Аппаратура

Колба круглодонная с механической мешалкой	емк. 1,5 *л*
Колба круглодонная	емк. 750 *мл*
Холодильник обратный	
Нагреватель для воронки	
Воронка Бюхнера	
Колба плоскодонная	

К раствору 30 *г* (0,19 моля) иодистого калия в 100 *мл* воды, помещенному в круглодонную колбу емк. 1,5 *л*, снабженную мешалкой, приливают 10 *мл* (8 *г*—0,13 моля) ацетона и, при перемешивании, небольшими порциями, около 300 *мл* 5%-ного водного раствора гипохлорита натрия. Конец реакции заметен по прекращению выделения желтого осадка иодоформа. Обычно он наступает после прибавления немного больше 300 *мл* раствора гипохлорита. Мешалку выключают, дают отстояться 0,5 часа, отсасывают иодоформ на воронке Бюхнера и осадок тщательно промывают водой. Высушенный иодоформ перекристаллизовывают из

* Проверила A. Chodkowska.

этилового спирта (около 300 *мл*) и получают его в виде желтых кристаллов (т. пл. 119°) с характерным запахом. Выход—17,5 *г* (35% от теоретического).

Иодоформ растворяется в метиловом и этиловом спирте, ацетоне, эфире и хлороформе; в воде не растворяется, перегоняется с водяным паром. Под действием воздуха и света иодоформ постепенно разлагается.

Другие методы получения

Иодоформ получают действием на ацетон иодистого калия в присутствии иода[43], а также действием на этиловый спирт, изопропиловый спирт или ацетон иодистого калия и окислителей, таких, как гипохлориты или дихлорамины в щелочной среде[44, 45]. Электрохимический метод получения иодоформа заключается в электролизе раствора иодистого калия, содержащего карбонат натрия, в присутствии этилового спирта[46].

5. ХЛОРИСТЫЙ БЕНЗИЛ*

Хлорирование толуола в жидкой фазе

$$C_6H_5CH_3 + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2Cl + HCl \quad (см.^{47})$$

Реактивы		Аппаратура	
Толуол	92 *г*	Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 500 *мл*
Хлор из баллона		4 промывные склянки	
Серная кислота (для промывных склянок)		Кварцевая лампа	
Едкий натр, 10%-ный раствор		Холодильник обратный	
		Трубка хлоркальциевая	
		Прибор для перегонки в вакууме	

Реакцию ведут в круглодонной трехгорлой колбе емкостью 500 *мл*, снабженной термометром на 250°, конец которого должен находиться на расстоянии 2 *см* от дна колбы, обратным холодильником и согнутой под прямым углом трубкой для ввода хлора, доходящей почти до дна колбы. Наружный конец этой трубки соединяют с двумя промывными склянками; первую из них соединяют непосредственно с источником хлора и заполняют до половины объема концентрированной серной кислотой, а вторую оставляют пустой; она служит предохранительной склянкой. Конец холодильника через хлоркальциевую трубку соединяют с двумя поглотительными склянками, одну из которых наполняют водой, а вторую—10%-ным раствором едкого натра. Трубки промывных склянок должны находиться над уровнем жидкости, но не быть погружены в нее (примечание 1).

В колбу помещают 92 *г* (1 моль) сухого толуола и несколько кусочков пористого фарфора. Поддерживая жидкость в состоянии легкого кипения, в нее вводят довольно сильный ток хлора. Температура кипения жидкости постепенно повышается и, когда достигает 156°, хлорирование можно считать оконченным. Реакцию следует вести на солнечном свету или при освещении кварцевой лампой. Хорошие результаты получаются также при освещении электрической лампой на 200 ватт. Реакционную смесь переносят в колбу Клайзена и, при обычном давлении, отгоняют непрореагировавший толуол, затем в вакууме перегоняют хлористый бензил, который собирают в виде фракции, с т. кип. 64—69°/12 *мм* рт. ст. (примечание 2). После повторной перегонки продукт кипит при 63—65°/12 *мм* рт. ст. Выход—90 *г* (70% от теоретического, считая на взятый толуол).

В остатке после перегонки находятся небольшие количества хлористого бензилидена и бензотрихлорида.

---

* Проверил J. Kulesza.

Примечания

1. Хлорирование лучше всего проводить в приборе на шлифах Однако части прибора можно соединять и при помощи старых резиновых пробок и трубок.

Во избежание быстрого разбухания каучуковых трубок от действия хлора стеклянные трубки прибора следует соединять в стык.

2. Хлористый бензил можно выделять перегонкой при обычном давлении, собирая фракцию, кипящую при температуре 165—185°. При повторной перегонке собирают фракцию, кипящую при 178—182° (чистый хлористый бензил кипит при температуре 179°).

Другие методы получения

Хлористый бензил получают путем хлорметилирования бензола параформальдегидом или формалином[48, 49], хлорметиловым или дихлорметиловым эфиром в присутствии хлористого водорода[50], путем хлорирования толуола хлористым сульфурилом[51], из бензилового спирта действием хлористого водорода[52], треххлористого фосфора[53] или хлористого тионила[54].

6. ХЛОРИСТЫЙ БЕНЗИЛ*

Хлорирование толуола в газовой фазе**

$$C_6H_5CH_3 + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2Cl + HCl$$

Реактивы		Аппаратура	
Толуол	200 *г*	Шар стеклянный с четырьмя отверстиями (см. рис. 161)	⌀120 *мм*
Хлор из баллона		Холодильник обратный	дл. 80 *см*
		Колба круглодонная	емк. 750 *мл*
		Дефлегматор	
		Холодильник Либиха	
		Термометр на 360°	
		Баня масляная	

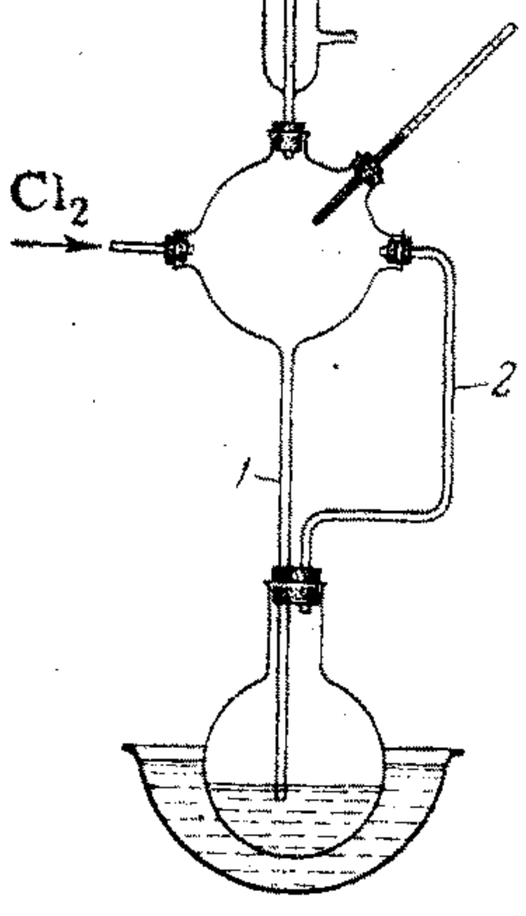


Рис. 161. Прибор для хлорирования толуола:

1—трубка для стекания конденсата в реакционную колбу; *2*—пароотводная трубка.

Прибор для хлорирования толуола изображен на рис. 161; его помещают у окна таким образом, чтобы солнечные лучи падали непосредственно на шар прибора. Хлорирование толуола можно вести также при освещении кварцевой лампой.

Конец обратного холодильника соединяют при помощи трубки с прибором для поглощения хлористого водорода. В колбу помещают 200 *г* (около 2 молей) толуола и нагревают его на масляной бане до кипения. Пары толуола поступают через трубку *2* в шар, где перемешиваются с хлором (примечание 1). Образующийся хлористый бензил конденсируется и стекает через трубку *1* обратно в колбу. Непрореагировавший толуол конденсируется в обратном холодильнике и возвращается в колбу.

По мере образования хлористого бензила температура кипения жидкости в колбе возрастает, поэтому температуру масляной бани следует постепенно поднимать, чтобы из обратного холодильника толуол стекал сильной струей. Хлорирование

* Проверил J. Ciechanowski.

** Другие методы получения хлористого бензила см. предыдущий параграф, а также[55].

считают оконченным, когда температура масляной бани достигнет 170—180° и из обратного холодильника перестанет стекать толуол.

Колбу отключают от прибора, присоединяют к ней дефлегматор и холодильник Либиха и перегоняют сырой хлористый бензил (**под тягой!**). Вначале отгоняется непрореагировавший толуол, затем фракция, кипящая в интервале 158—188° и состоящая главным образом из хлористого бензила. Выше температуры 188° перегоняется небольшое количество продуктов более глубокого хлорирования. Фракцию, кипящую при температуре 158—188°, перегоняют вторично, собирая хлористый бензил, кипящий при температуре 176—181° (примечание 2). Выход—около 200 *г* (72% от теоретического).

Хлористый бензил—бесцветная жидкость с очень резким запахом; пары его раздражают слизистые оболочки и вызывают слезотечение; т. кип. 179°. В холодной воде не растворяется, горячей водой разлагается, растворяется в любых отношениях в спирте и эфире.

Примечания

1. Хлор, выходящий из баллона, не нуждается в осушке, так как хлорирование лучше идет с немного влажным хлором, чем с сухим.

2. *Следует остерегаться попадания хлористого бензила в глаза, избегать загрязнения им рук или носового платка.*

7.* α-ХЛОРЭТИЛБЕНЗОЛ*

$$C_6H_5CH_2CH_3 + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5CHClCH_3 + HCl^{**}$$

Реактивы

Этилбензол (см. работу 65, стр. 302)	101,5 *г*
Хлор из баллона	
Серная кислота, техническая	150 *г*
Хлористый кальций, безводный	30 *г*

Аппаратура

Пробирка из увиолевого стекла	емк. 200 *мл*
Холодильник обратный	
Кварцевая лампа	
2 промывные склянки	
Колба Клайзена	емк. 250 *мл*
Холодильник Либиха	дл. 40 *см*
Форштос двурогий	

В пробирку из увиолевого стекла (примечание 1) емк. 200 *мл* помещают 101,5 *г* (0,5 моля) этилбензола и погружают ее до $^1/_4$ высоты в водяную баню. Отверстие пробирки закрывают корковой пробкой, в которую вставляют обратный холодильник, термометр и барботер для хлора. После нагревания содержимого пробирки до 70° включают освещение кварцевой лампой (примечание 2) и начинают медленно пропускать хлор из баллона (примечание 3), осушая его в двух промывных склянках с концентрированной серной кислотой. Между промывной склянкой с серной кислотой и барботером помещают пустую предохранительную склянку.

После поглощения 15,8 *г* хлора (примечание 4) реакционную смесь охлаждают и промывают водой в делительной воронке. Затем продукт реакции сушат над безводным хлористым кальцием и перегоняют в вакууме из колбы Клайзена емк. 200 *мл*, собирая фракцию, кипящую при температуре 84—94°/20—25 *мм* рт. ст. Выход этой фракции, состоящей главным образом из α-хлорэтилбензола с небольшой примесью β-хлорэтилбензола, составляет 120 *г* (90% от теоретического), считая на этилбензол.

---

* Проверил St. Porejko.

** Предлагаемый способ является модификацией общепринятого метода хлорирования этилбензола[56, 57].

α-Хлорэтилбензол и β-хлорэтилбензол—бесцветные жидкости, которые разлагаются при кипячении под обычным давлением. α-Хлорэтилбензол кипит при температуре 86°/20 *мм* рт. ст., β-хлорэтилбензол—при температуре на 5° выше. Оба соединения применяются для получения стирола.

Примечания

1. Для хлорирования лучше всего применять высокие узкие сосуды, желательно из увиолевого стекла. В приборах из обычного стекла образуется значительно больше продуктов полихлорирования (полихлорэтилбензолов).

2. Кварцевую лампу следует устанавливать на расстоянии 30 *см* от реакционного сосуда.

3. Хлор следует пропускать с такой скоростью, чтобы жидкость в пробирке в свете кварцевой лампы была слабо-зеленого цвета. Интенсивная зеленая окраска свидетельствует об избытке хлора, что приводит к получению продуктов полихлорирования.

4. Следует приготовить подвесной хомут или подставку, чтобы иметь возможность взвешивать реакционный сосуд на технических весах. Пробирку с этилбензолом тарируют перед началом реакции, затем пропускают хлор с постоянной скоростью и взвешивают пробирку по истечении получаса. По привесу вычисляют время пропускания хлора, необходимое для введения всего количества хлора. По окончании хлорирования проверяют привес. Обременительного взвешивания можно избежать, если употреблять реометр, градуированный по хлору.

8. ХЛОРИСТЫЙ БЕНЗИЛИДЕН*

$$C_6H_5CH_3 + 2Cl_2 \longrightarrow C_6H_5CHCl_2 + 2HCl \quad (см.^{58})$$

Реактивы

Толуол	50 *г*
Хлор из баллона	40 *г*
Хлористый кальций	
Серная кислота концентрированная	

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 100 *мл*
Холодильник обратный	
Баня песочная	
Трубка U-образная	
Поглотитель для хлористого водорода	
Склянка промывная с серной кислотой	
Склянка Вульфа	
Колба перегонная	
Дефлегматор	
Холодильник воздушный	
Колба коническая	

Прибор для получения хлористого бензилидена изображен на рис. 162; собирают его в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу. Хлорирование ведут в трехгорлой колбе *1*, снабженной термометром, трубкой для ввода хлора *2* (диаметром около 7 *мм*) и обратным холодильником. Конец термометра должен быть погружен в жидкость и находиться на расстоянии 2 *см* от дна колбы. Трубка *2* для введения хлора должна доходить почти до дна колбы; второй конец трубки соединяют через склянку Вульфа *3*, содержащую концентрированную серную кислоту, и обычную промывную склянку *4*, наполненную до половины серной кислотой, с хлорным баллоном или аппаратом для получения хлора. Конец обратного холодильника соединяют через U-образную трубку, наполненную хлористым кальцием, с поглотителем *5* для хлористого водорода (примечание 1).

* Проверили J. Beer, St. Lewak.

В колбу *1* помещают 50 *г* (58 *мл*—0,54 моля) толуола и несколько кусочков пористого фарфора, взвешивают колбу (примечание 2), присоединяют ее к прибору и нагревают на песочной бане. Когда толуол закипит (при 110°), начинают пропускать хлор. Ток газа должен быть достаточно энергичным, однако не настолько сильным, чтобы хлор проскакивал наружу и увлекал с собой капельки толуола. Температуру песочной бани нужно поддерживать таким образом, чтобы реакционная смесь находилась в состоянии равномерного кипения. По мере хода реакции температура поднимается, а также возрастает вес колбы (примечание 3). По достижении температуры 187° и увеличении веса колбы на 37 *г* (0,52 моля хлора) реакцию можно считать оконченной. Продукт реакции перегоняют с применением дефлегматора. Собирают фракцию с т. кип. 204—208° (примечание 4). Чистый хлористый бензилиден кипит при температуре 206°.

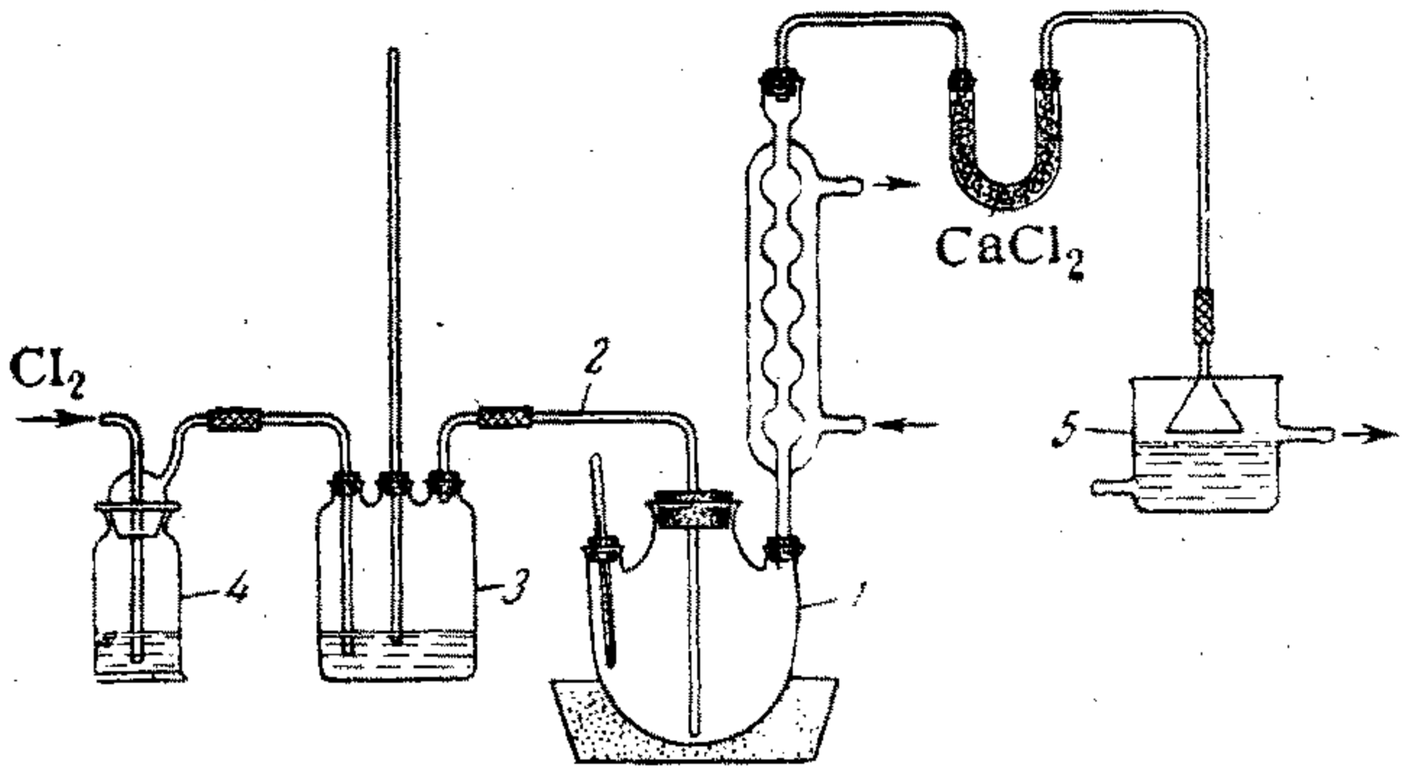


Рис. 162. Прибор для получения хлористого бензилидена:
1—реакционная колба; *2*—хлорподводящая трубка; *3*, *4*—склянки; *5*—поглотитель.

Выход—73 *г* (84% от теоретического).

Примечания

1. Поглотитель для хлористого водорода состоит из воронки диаметром около 5 *см* и сливной склянки емкостью 250 *мл* (с припаянными у дна и на половине высоты тубусами). Во время работы через склянку пропускают сильный ток холодной воды. Вместо склянки с тубусами можно применять большой стакан с водой и время от времени менять воду.

2. Взвешивание реакционного сосуда перед началом реакции необходимо для контроля количества поглощенного хлора.

3. Известное влияние на ход реакции оказывает свет. В солнечный день или при применении освещения кварцевой лампой реакция проходит в течение 3—5 часов. Слабое освещение способствует увеличению продолжительности реакции.

4. Хлористый бензилиден, перегнанный при обычном давлении, слегка окрашен благодаря присутствию продуктов разложения. При тщательной перегонке в вакууме удается получить совершенно чистый продукт.

Другие методы получения

Хлористый бензилиден можно получить также реакцией бензальдегида с пятихлористым фосфором[59] или хлористым тионилом[60, 61]. Реакция толуола с хлористым тионилом дает хлористый бензилиден и бензотрихлорид[62].

9. БЕНЗОТРИХЛОРИД*

(фенилхлороформ)

$$C_6H_5CH_3 + 3Cl_2 \xrightarrow{PCl_3} C_6H_5CCl_3 + 3HCl \quad (см.^{63})$$

Реактивы

Толуол	50 *г*
Хлор	около 60 *г*
Треххлористый (или пятихлористый) фосфор	2 *г*
Хлористый кальций	

Аппаратура

Колба трехгорлая	емк. 100 *мл*
Холодильник обратный	
Баня песочная	
Трубка U-образная	
Воронка стеклянная	
Склянка промывная с серной кислотой	
Склянка Вульфа	
Колба Клайзена	
Холодильник Либиха	
Форштос двурогий	

Бензотрихлорид получается в приборе, аналогичном прибору, описанному при получении хлористого бензилидена (см. рис. 162 и примечания к описанию получения хлористого бензилидена, стр. 189).

В трехгорлую колбу емкостью 100 *мл* помещают 50 *г* (58 *мл*, 0,54 моля) толуола и 2 *г* треххлористого или пятихлористого фосфора. (Треххлористый и пятихлористый фосфор являются катализаторами, направляющими хлор в боковую цепь.) Толуол нагревают до кипения на песочной бане, а затем через него начинают пропускать довольно сильный ток хлора.

Течение реакции время от времени контролируют, взвешивая реакционный сосуд. При хорошем освещении (см. примечание 3 к работе 8, стр. 189) реакция заканчивается в течение 15—20 часов. Хлорирование прекращают, когда температура кипения жидкости достигнет 215°, а привес реакционной массы за счет поглощенного хлора составит 54 *г* (0,76 моля хлора). Жидкость переносят в колбу Клайзена и перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при температуре 97—98°/12 *мм* рт. ст. Температура кипения бензотрихлорида при обычном давлении равна 214,5—215° (с частичным разложением).

Выход—94 *г* (90% от теоретического).

Другие методы получения

Бензотрихлорид получают действием пятихлористого фосфора на хлористый бензоил[64] или действием хлористого тионила на толуол, причем получается смесь хлористого бензилидина и бензотрихлорида[62].

10. БРОМБЕНЗОЛ**

$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{Fe} C_6H_5Br + HBr$$

$$C_6H_5Br + Br_2 \xrightarrow{Fe} n\text{-}C_6H_4Br_2 + HBr$$

Реактивы

Бензол	78 *г* (90 *мл*)
Железные опилки (примечание 1)	2 *г*
Бром	160 *г* (53 *мл*)
Хлористый кальций	30 *г*
Метиловый спирт	100 *мл*

Аппаратура

Колба для бромирования	емк. 500 *мл*
Воронка капельная	емк. 100 *мл*
Холодильник Либиха	
Стакан	емк. 1 *л*
Воронка стеклянная	
Колба круглодонная	емк. 750 *мл*
Колба коническая	емк. 250 *мл*
Колба перегонная	емк. 150 *мл*

---

* Проверили J. Beer, St. Lewak.

** Проверила J. Niebojewska.

Прибор для бромирования состоит из круглодонной колбы емкостью 500 *мл*, горло которой снабжено припаянной широкой, направленной вверх боковой трубкой; боковую трубку при помощи пробки соединяют с холодильником Либиха. В горло колбы вставляют капельную воронку (примечание 2), а в верхний конец холодильника—стеклянную трубку, второй конец которой соединяют при помощи резиновой трубки с опрокинутой стеклянной воронкой, установленной в стакане, над поверхностью холодной воды, служащей для поглощения бромистого водорода. Воронка должна находиться на расстоянии 1 *см* от поверхности воды.

В колбу помещают 90 *мл* (1 моль) бензола (предварительно высушенного над хлористым кальцием) и 2 *г* крупных железных опилок. Из капельной воронки медленно приливают бром. Обычно спустя 15 мин. начинается реакция—смесь начинает слабо кипеть. Скорость приливания брома регулируют таким образом, чтобы поддерживать слабое кипение; не следует охлаждать колбу, так как при этом трудно избежать излишней задержки реакции. После добавления всего количества брома реакционную смесь нагревают в течение 1 часа на водяной бане при температуре 20—30° и затем 45 минут при температуре 60° до тех пор, пока не исчезнут бурые пары брома.

Затем реакционную смесь отделяют от железных опилок, промывают водой в делительной воронке и перегоняют бромбензол с водяным паром. При появлении в холодильнике белых кристаллов *п*-дибромбензола меняют приемник и продолжают перегонку до тех пор, пока не будет конденсироваться только одна вода. Перегнанный в первой фракции бромбензол отделяют в делительной воронке от воды, сушат над хлористым кальцием в течение одного часа и перегоняют. Фракция с температурой кипения до 140° содержит остатки непрореагировавшего бензола, а основное количество бромбензола перегоняется в интервале 150—170°. Остаток после перегонки горячим переливают в фарфоровую чашку и, по застывании, присоединяют к *п*-дибромбензолу, полученному перегонкой с водяным паром. Фракцию, кипящую при 150—170°, перегоняют вторично, с отбором фракции, кипящей в интервале 152—158°.

Выход бромбензола—около 80 *г* (50% от теоретического). Осадок *п*-дибромбензола высушивают на пористой тарелке и перекристаллизовывают из метилового спирта с добавлением активированного угля. На каждый грамм *п*-дибромбензола требуется около 5 *мл* метилового спирта.

Выход *п*-дибромбензола—около 24 *г* (около 10% от теоретического).

Бромбензол—жидкость с плотностью 1,499, перегоняется с водяным паром; слабо растворим в воде, хорошо—в спирте и эфире.

п-Дибромбензол при обычных условиях—твердое вещество; т. пл. 89°; хорошо растворим в спирте и еще лучше в эфире; в воде трудно растворим.

Примечания

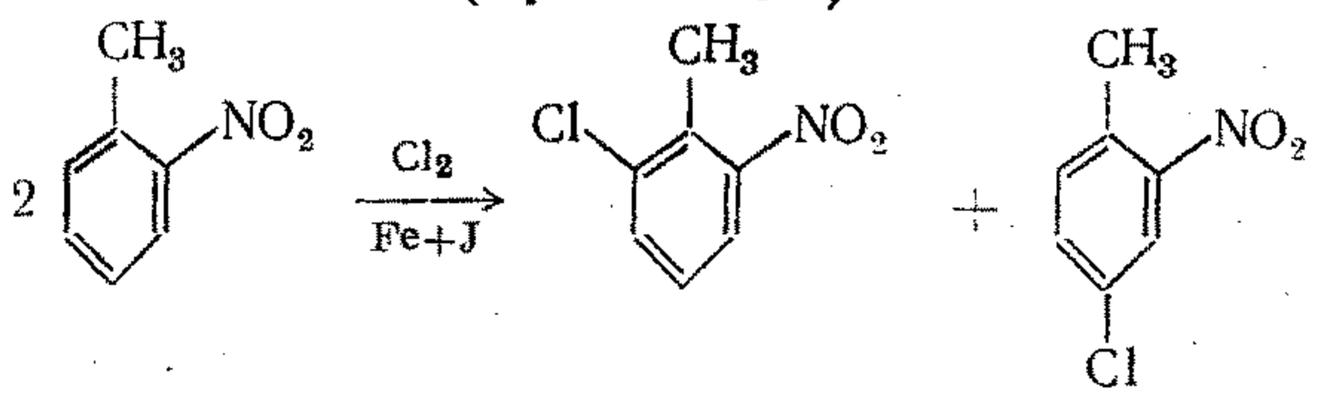
1. Вместо железных опилок можно применять и другие катализаторы, например пиридин или амальгаму магния.

2. Выход реакции в значительной степени зависит от правильной сборки и герметичности прибора. Бром разъедает резиновые и корковые пробки, поэтому лучше всего употреблять прибор на шлифах; при отсутствии такого прибора обычные пробки следует парафинировать.

Другие методы получения

Бромбензол можно получать также из анилина, через диазосоединение по Зандмейеру[65].

11. 6-ХЛОР-2-НИТРОТОЛУОЛ И 4-ХЛОР-2-НИТРОТОЛУОЛ (Примечание 1)*



Реактивы

о-Нитротолуол (см. работу 22, стр. 215)	685 *г*
Хлорное железо, сублимированное	13 *г*
Иод	1,5 *г*
Хлор из баллона	300 *г*
Соляная кислота	10 *г*
Едкий натр, 40%-ный водный раствор	10 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная трехгорлая	емк. 1 *л*
Воронка делительная	емк. 2 *л*
Колба круглодонная	емк. 1 *л*
Колонка	⌀ 30—35 *мм*, дл. 120—180 *см*
Стеклянные трубки кусками	⌀ 6—8 *мм*
Дефлегматор с каплеотделителем	
Холодильник Либиха	дл. 50 *см*
Трехгорлый алонж («паук»)	
3 колбы круглодонные	емк. 200 *мл*
Вакуум-насос производительностью 3—5 *м³/час*	
Центрифуга	⌀150 *мм*

Прибор состоит из круглодонной трехгорлой колбы емкостью 1 *л*. В среднее горло колбы вставляют доходящую до дна трубку, заканчивающуюся распылителем для хлора, в одно боковое горло вставляют газоотводящую трубку, присоединенную к поглотителю хлористого водорода, в другое—термометр на 100°. В колбу помещают 685 *г* (5 молей) сухого (примечание 2) *о*-нитротолуола, добавляют 13 *г* сублимированного хлорного железа и 1,5 *г* иода (примечание 3). Колбу взвешивают и затем пропускают сильный ток хлора, следя, однако, за тем, чтобы отходящий газ не содержал хлора (контролируется по иодкрахмальной бумажке). Реакция экзотермическая, и следует наблюдать за тем, чтобы температура реакционной массы не превышала 60°. В случае необходимости колбу охлаждают водой. Хлорирование ведут до тех пор, пока привес реакционной массы не составит около 150 *г*, что соответствует приблизительно 4,5 моля пропущенного хлора, т. е. 85% теоретического количества (примечание 4). Продукт хлорирования промывают в делительной воронке водой, подкисленной соляной кислотой, затем 2—3 раза чистой водой до полного отмывания раствора хлорного железа (желтая окраска), затем водой с добавкой раствора едкого натра и снова чистой водой. Продукт сушат в колбе, нагревая ее до температуры 100—150° и в течение нескольких минут продувая ток воздуха.

Выход маслянистого вещества—около 830 *г*.

Сырое маслянистое вещество содержит около 15% непрореагировавшего *о*-нитротолуола, 30% 4-хлор-2-нитротолуола, 50% 6-хлор-2-нитротолуола и 5% продуктов с высоким содержанием хлора. Масло перегоняют в вакууме.

Прибор для перегонки в вакууме состоит из колбы Клайзена емкостью 1 *л*, снабженной колонкой (диаметром 30—35 *мм* и длиной 120—180 *см*), заполненной кусками стеклянной трубки, дефлегматора с каплеотделителем и холодильника Либиха (длиной 50 *см*). К холодильнику присоединяют алонж-паук и в качестве приемников три круглодонные колбы емкостью 200 *мл*. Колбу Клайзена нагревают на водяной бане.

---

* Проверил M. Russocki.

На основании приведенных в примечании 1 температур кипения строят график давления пара трех главных составляющих смеси и, по достижении определенного разрежения, обозначают линию изобарной перегонки с отбором фракций в интервалах температур, отсчитанных по графику. Степень дефлегмации наблюдают по уровню жидкости в сборниках и по каплеотделителю дефлегматора. Из последнего должно возвращаться по крайней мере 15 капель на одну каплю дистиллята, что можно регулировать соответствующим нагреванием колбы (термометр в масле) и охлаждением дефлегматора. Хорошо изолированная колонка должна быть полностью заполнена густой флегмой.

Первым отгоняется непрореагировавший *о*-нитротолуол до достижения температуры кипения 6-хлор-2-нитротолуола (фракция I); после этого в интервале ±2° собирают фракцию II, содержащую главным образом изомер 6,2, а затем отбирают фракцию III вплоть до достижения температуры кипения 4-хлор-2-нитротолуола. Наконец, фракцию IV отгоняют почти до конца.

Фракцию II охлаждают в сосуде, погруженном в лед, до температуры +6 и выделившийся 6-хлор-2-нитротолуол отфуговывают на охлажденной до этой температуры центрифуге. Раствор из центрифуги присоединяют к фракции III. Фракцию IV охлаждают, отфуговывают точно таким же образом и выделяют 4-хлор-2-нитротолуол; раствор добавляют к фракции III, которую после этого подвергают повторной разгонке, затем снова охлаждают и отфуговывают (примечание 5). Выход зависит от качества прибора и от умения вести перегонку. После первой перегонки можно получить 150—260 *г* 6-хлор-2-нитротолуола и 30—60 *г* 4-хлор-2-нитротолуола, после вторичной перегонки—несколько меньше. На более мощных колонках получаются значительно лучшие результаты.

Оба изомера имеют, в зависимости от степени отфуговывания, температуру плавления в пределах 30—35°. Одинаково выглядящие кристаллы при смешивании немедленно расплываются в однородное масло. Химически чистые препараты можно получить, прибавляя к фракционным продуктам около 2% бензола. После кристаллизации их отфуговывают до получения продуктов с нормальной температурой плавления.

Примечания

1. Во время хлорирования *о*-нитротолуола образуется от 25 до 40% 4-хлор-2-нитротолуола и 60—75% 6-хлор-2-нитротолуола, в зависимости от характера применяемого катализатора и температуры. Кроме того, образуется 4,6-дихлор-2-нитротолуол. Оба изомера имеют почти одинаковые температуры плавления, и их температуры кипения различаются также незначительно (см. табл. 10).

Разделяются они путем фракционной перегонки и вымораживания.

Таблица 10

Зависимость температуры кипения хлорнитротолуолов от разрежения

Давление *мм* рт. ст.	Температура кипения, °С		
	о-нитротолуола	4-хлор-2-нитротолуола	6-хлор-2-нитротолуола
774	222,3	246	241,6
20	109	133,3	129,4
15	103	127	122,7
10	95	118	114
—	—	35,4*	35,9*

* Температура плавления.

2. *о*-Нитротолуол необходимо прежде всего обезводить путем перегонки или нагревания до температуры 100° при продувании через него тока сухого воздуха, так как применяемое в качестве катализатора безводное хлорное железо, поглощая воду, теряет способность растворяться в *о*-нитротолуоле и перестает катализировать реакцию.

3. Вместо безводного хлорного железа можно применять железный порошок и иод.

4. При введении большого избытка хлора образуется много дихлорнитротолуола.

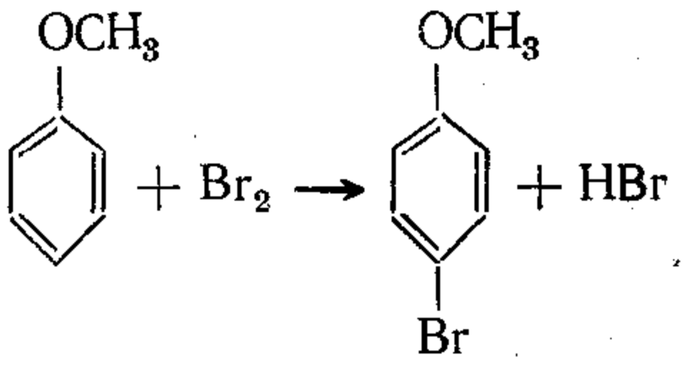
5. Если не имеется достаточно маленькой центрифуги, можно применять большую; при этом кристаллическую массу укладывают в центрифуге в два одинаковых кольцевых мешочка симметрично, чтобы обеспечить сохранение равновесия. Фугование следует проводить при точно определенной температуре. Чем выше температура, тем чище продукт и тем ниже его выход. По мере фугования можно отбирать из центрифуги пробы и продолжать фугование при постепенном повышении температуры до получения продукта заданной чистоты.

Другие методы получения

6-Хлор-2-нитротолуол можно также получить путем хлорирования *о*-нитротолуола в присутствии пятихлористой сурьмы[66, 67].

12. *п*-БРОМАНИЗОЛ

(4-Бром-1-метоксибензол)*



Реактивы

Анизол (см. работу 90, стр. 348)	22 *г*
Бром	32 *г*
Едкий натр	
Этиловый эфир	100 *мл*
Хлористый кальций, безводный	

Аппаратура**

Колба круглодонная	емк. 100 *мл*
Холодильник обратный	
Воронка капельная	
Воронка делительная	
Прибор для фракционной перегонки	
Колба коническая	

В круглодонную колбу емкостью 100 *мл*, снабженную капельной воронкой (примечание 1) и обратным холодильником, помещают 22 *г* (0,2 моля) анизола, нагревают до слабого кипения и постепенно приливают из капельной воронки 32 *г* (0,2 моля) брома с такой скоростью, чтобы после прибавления капли брома окраска его исчезала в течение нескольких секунд (примечание 2). Выделяющийся бромистый водород поглощают водой. После добавления всего количества брома смесь нагревают еще 15 минут, затем охлаждают и добавляют к ней 100 *мл* эфира. Эфирный раствор переносят в делительную воронку, промывают разбавленным раствором едкого натра, затем водой, сушат над безводным хлористым кальцием и фильтруют. Эфир отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют, отбирая фракцию, кипящую при 213—223°.

Выход—около 23 *г* (около 60% от теоретического).

---

* Проверил J. Szychliński.

** Желательно, чтобы прибор был собран на шлифах.

п-Броманизол—тяжелая жидкость с приятным характерным запахом. Температура кипения ее в различных работах указывается различная (213—216° или 223°); полученный описанным выше способом препарат кипит при 215—216°, т. пл. 11,5°, $n_D^{20}=1{,}5605$ (примечание 3).

Примечания

1. Капельная воронка должна иметь по возможности длинную трубку, чтобы находящийся в воронке бром не слишком нагревался.

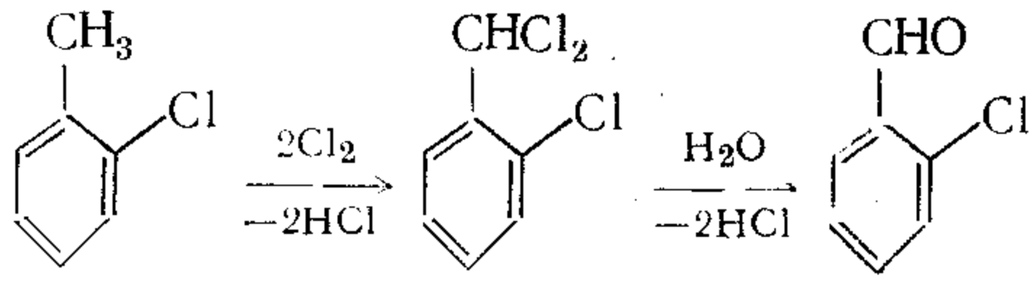
2. Исчезновение окраски брома наблюдается в газовой фазе над кипящей жидкостью.

3. Перегонка не обеспечивает освобождения препарата от *о*-броманизола, так как оба изомера имеют близкие температуры кипения. Степень чистоты препарата легко установить определением показателя преломления. Для *о*-броманизола $n_D^{20}=1{,}5725$.

Другие методы получения

п-Броманизол получают путем бромирования анизола бромом в растворе сероуглерода[68], уксусной кислоты[69] или хлороформа[70] или при помощи пятибромистого фосфора[71]. Можно также действовать парами брома на водный раствор *п*-метоксибензосульфокислоты[72] или раствором метилового эфира *п*-толуолсульфокислоты в 10%-ном водном растворе едкого кали на *п*-бромфенол[73].

13. *о*-ХЛОРБЕНЗАЛЬДЕГИД*



(см.[74])

Реактивы

о-Хлортолуол сухой (т. кип. 159°)	254 *г*
Треххлористый фосфор	2 *г*
Хлор из баллона	300 *г*
Серная кислота, техническая, концентрированная	500 *г*
Сода	10 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая на шлифах (Пирекс или Дюран)	емк. 400 *мл*
Холодильник обратный	
Трубка, доходящая до дна, для ввода хлора	
Ртутная лампа	
Колба Клайзена	емк. 500 *мл*
Колонка	Ø 25 *мм*, дл. 60 *см*
Дефлегматор	
Паук	
3 колбы круглодонные	емк. 150 *мл*
Вакуум-насос	
Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 1 *л*
Мешалка механическая с ртутным затвором	
Колба круглодонная	емк. 1 *л*
Прибор для поглощения хлористого водорода	
Прибор для перегонки с паром	
Воронка делительная	емк. 1 *л*
Стакан	емк. 4 *л*
Пароперегреватель	

Прибор для хлорирования, собранный на шлифах, состоит из круглодонной трехгорлой колбы емкостью 400 *мл*, снабженной обратным холо-

* Проверил M. Russocki.

дильником, термометром и доходящей до дна трубкой для введения хлора. В колбу помещают 254 *г* (2 моля) *о*-хлортолуола, не содержащего железа (примечание 1), и 2 *г* треххлористого фосфора, взвешивают колбу на весах (примечание 2) и присоединяют к прибору, помещая его вблизи окна на ярком солнечном свету или освещая ртутной лампой.

Конец обратного холодильника соединяют с прибором для поглощения хлористого водорода. Колбу нагревают на пламени горелки до температуры 130° и начинают пропускать хлор по возможности быстро, но так, чтобы газ, поступающий в поглотительную склянку, и вода, которая из нее вытекает, не имели зеленой окраски (от хлора).

По мере хлорирования температура реакционной смеси постепенно поднимается, доходя до 160—170°. Хлорирование ведут до привеса реакционной смеси в 136—137 *г* и достижения удельного веса жидкости (при температуре 20°) 1,395—1,400. После прекращения подачи хлора жидкость некоторое время кипятят для удаления растворенного хлористого водорода и охлаждают. Затем смесь перегоняют в вакууме из колбы Клайзена емкостью 500 *мл*, снабженной колонкой (диаметр 25 *мм*, длина 60 *см*) и дефлегматором. Колонка должна быть заполнена флегмой, а степень дефлегмации должна составлять от 3 до 5. Предгон отбирают до температуры 101,5°/10 *мм* рт. ст. *о*-Хлорбензилиденхлорид собирают в интервале 101,5—130°/10 *мм* рт. ст. Получают 300—310 *г* бесцветной жидкости с очень резким запахом; пары ее вызывают слезотечение. Работу следует проводить *осторожно, в вытяжном шкафу, не разливая ни капли и не загрязняя рук.*

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 1 *л*, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, термометром и трубкой для отвода хлористого водорода, помещают 500 *г* технической концентрированной серной кислоты и 250 *г* свежеприготовленного *о*-хлорбензилиденхлорида, промытого водой в делительной воронке. Колбу соединяют с прибором для поглощения хлористого водорода и включают быстровращающуюся мешалку, перемешивая так, чтобы из масла и серной кислоты образовалась эмульсия. При этом обильно выделяется газообразный хлористый водород и температура самопроизвольно понижается. При уменьшении выделения хлористого водорода колбу подогревают постепенно в течение 12 часов, поднимая температуру до 30—40°. По прекращении выделения хлористого водорода содержимое колбы выливают в 3 *л* холодной воды, дают отстояться, сливают часть верхнего водного слоя, а остаток тщательно отделяют в делительной воронке, промывая холодной водой с добавлением карбоната натрия (примечание 3) и затем—водой.

Полученное масло перегоняют с водяным паром, перегретым до температуры 120—140°, из круглодонной колбы емкостью 1 *л*, нагревая ее на масляной бане до температуры 120—140°, и получают *о*-хлорбензальдегид. Выход—150 *г* (53,3% от теоретического).

о-Хлорбензальдегид—бесцветная жидкость с т. пл. +11° и резким запахом.

Примечания

1. Железо является катализатором, направляющим хлор в бензольное ядро. Кроме того, каталитическое действие железа способствует конденсации *о*-хлорбензилиденхлорида с выделением хлористого водорода и образованием продуктов осмоления.

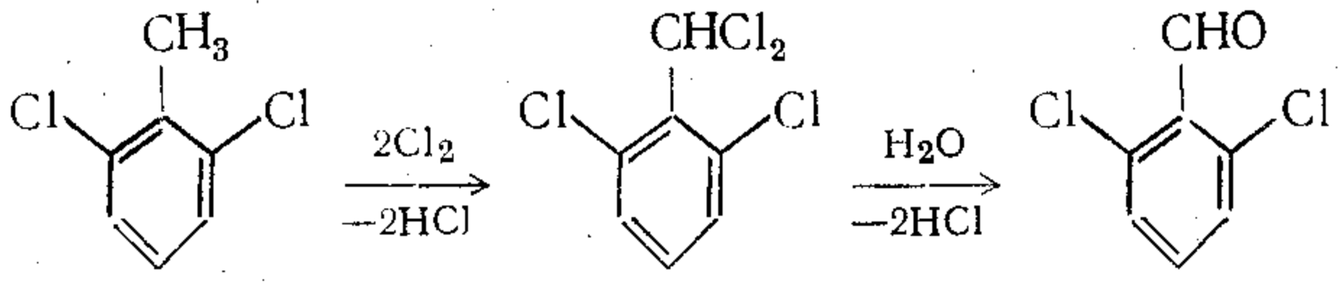
2. Во время взвешивания необходимо следить за тем, чтобы холодильник всегда одинаково опорожнялся от воды.

3. Не следует употреблять большого количества карбоната натрия, так как альдегиды в присутствии щелочей вступают в реакцию Канниццаро.

Другие методы получения

о-Хлорбензальдегид получают путем нагревания *о*-хлорбензилиденхлорида со щавелевой кислотой[75] или путем окисления *о*-хлортолуола при помощи MnO_2 и H_2SO_4[76, 77].

14. 2,6-ДИХЛОРБЕНЗАЛЬДЕГИД*



Реактивы

2,6-Дихлортолуол (см. работу 166, стр. 465) (т. кип. 199°)	322 *г*
Треххлористый фосфор	2 *г*
Хлор из баллона	300 *г*
Серная кислота, техническая, концентрированная	500 *г*
Сода	10 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая (пирекс), на шлифах	емк. 400 *мл*
Холодильник обратный	
Трубка хлорподводящая, доходящая до дна колбы	
Лампа ртутная	
Колба Клайзена с колонкой	емк. 500 *мл*, ⌀ 25 *мм*, дл. 60 *см*
Дефлегматор	
Паук	
3 колбы круглодонные	емк. 150 *мл*
Вакуум-насос	
Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 500 *мл*
Мешалка механическая с ртутным затвором	
Колба круглодонная	емк. 1 *л*
Прибор для поглощения хлористого водорода	
Прибор для перегонки с водяным паром	
Воронка делительная	емк. 1 *л*
Стакан	емк. 4 *л*
Пароперегреватель	

2,6-Дихлорбензальдегид получают по методике, описанной для получения *о*-хлорбензальдегида (см. работу 13, стр. 195). Хлорирование ведут при температуре кипения (200°) до привеса содержимого колбы в 137 *г* и получения жидкости с удельным весом 1,53 (20°).

Во время перегонки отделяют 3—4% предгона (с удельным весом ниже 1,535) и затем собирают основную фракцию 2,6-дихлорбензилиденхлорида, кипящую в интервале 138—145°/12 *мм* рт. ст.

Выход—около 360 *г* (около 80% от теоретического).

2,6-Дихлорбензилиденхлорид—бесцветная жидкость с резким запахом, вызывающим слезотечение; $d^{20}=1{,}5414$.

Гидролиз ведут при температуре 50—55°. Альдегид при температуре 70—71° затвердевает, поэтому при перегонке с паром холодильник должен быть горячим. Можно также собирать дистиллят в колбу, охлаждаемую водой, без применения холодильника. Продукт отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на фильтровальной бумаге. Выход: из 250 *г* 2,6-дихлорбензилиденхлорида получается 160 *г* (84% от теоретического) кристаллического 2,6-дихлорбензальдегида.

2,6-Дихлорбензальдегид—вещество с резким запахом.

---

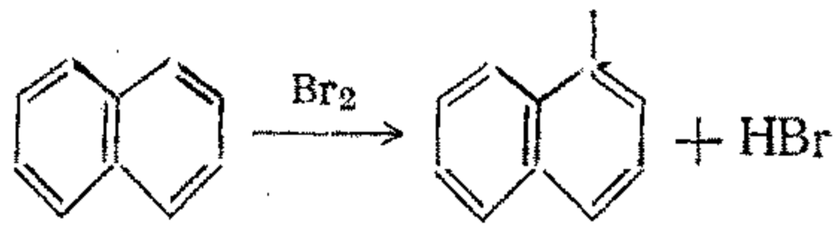
* Проверил M. Russocki.

Другие методы получения

2,6-Дихлорбензальдегид получают путем окисления 2,6-дихлортолуола[78].

15. α-БРОМНАФТАЛИН*

Метод *а*[79]



Реактивы

Нафталин	51 *г*
Четыреххлористый углерод	28 *г* (17 *мл*)
Бром	71 *г* (22,5 *мл*)
Едкий натр, измельченный в порошок	3 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная,	емк. 200 *мл*
Колба коническая	емк. 500 *мл*
Холодильник обратный	
Воронка капельная	емк. 100 *мл*
Холодильник Либиха	
Воронка Бюхнера	
Мешалка с ртутным затвором	
Баня водяная	
Прибор для перегонки в вакууме	
Колба Клайзена	емк. 150 *мл*

В круглодонной колбе емкостью 200 *мл* растворяют 51 *г* (0,4 моля) нафталина в 28 *г* (17 *мл*) четыреххлористого углерода. Колбу соединяют с обратным холодильником, механической мешалкой с ртутным затвором и капельной воронкой, трубка которой должна находиться под поверхностью жидкости. Образующийся бромистый водород отводят из верхнего конца холодильника при помощи стеклянной дважды согнутой трубки в коническую колбу с холодной водой (конец трубки должен находиться на расстоянии 1 *см* от поверхности воды). Реакционную смесь нагревают на водяной бане до легкого кипения и по каплям вводят в смесь 71 *г* (22,5 *мл*, 0,44 моля) брома с такой скоростью, чтобы пары его не увлекались бромистым водородом; бром приливают в течение около 1,5 часа. После этого некоторое время (35—40 минут) реакционную смесь, при перемешивании, выдерживают в состоянии легкого кипения до прекращения выделения бромистого водорода. Затем, заменив обратный холодильник холодильником Либиха, отгоняют полностью четыреххлористый углерод под небольшим разрежением. С этой целью в горле колбы Бунзена на пробке герметично укрепляют холодильник Либиха, а боковое отверстие колбы соединяют с водоструйным насосом. К остатку в колбе добавляют 2—3 *г* растертого в порошок едкого натра и перемешивают в течение двух часов, нагревая до температуры 90—100° (примечание 1). Жидкость перегоняют из колбы Клайзена в вакууме; предгон содержит довольно значительное количество непрореагировавшего нафталина. По охлаждении его тщательно отсасывают на воронке Бюхнера. Основная фракция, перегоняющаяся в интервале 132—135°/12 *мм* рт. ст. или 145—148°/20 *мм* рт. ст., содержит α-бромнафталин; при более высокой температуре отгоняется дибромнафталин, который собирают отдельно (примечание 2). Из масла, полученного из первого погона (после отделения нафталина), можно выделить еще некоторое количество α-бромнафталина.

Выход α-бромнафталина составляет 60—62 *г* (72—75% от теоретического) и около 3 *г* смеси дибромнафталинов (с т. пл. около 60°).

---

* Проверил J. Ciechanowski.

Примечания

1. Сушка сырого α-бромнафталина при помощи едкого натра обязательна, потому что в противном случае продукт содержит загрязнения, которые постоянно выделяют бромистый водород.

2. Во время бромирования нафталина образуется почти чистый α-бромнафталин и очень небольшие количества 1,4- и 1,5-дибромнафталина.

16. α-БРОМНАФТАЛИН*

Метод *б*[80]

Реактивы

Нафталин	42 *г*
Бром	54 *г* (17 *мл*)

Аппаратура

Стакан	емк. 200 *мл*
Воронка капельная	емк. 25 *мл*
Воронка делительная	емк. 200 *мл*
Колба Клайзена	емк. 150 *мл*
Прибор для перегонки с водяным паром	
Пароперегреватель	
Прибор для перегонки в вакууме	
Баня водяная	

В стакане емкостью 200 *мл*, снабженном механической мешалкой и капельной воронкой и помещенном на водяной бане, нагревают смесь 42 *г* (около 0,3 моля) мелко измельченного нафталина и 50 *мл* воды и при температуре 40—50°, при перемешивании, добавляют 54 *г* брома (трубка капельной воронки должна находиться под поверхностью жидкости) с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 50°. Перемешивание продолжают до исчезновения желтой окраски реакционной массы; затем содержимое стакана переносят в делительную воронку и образующийся масляный слой отделяют от водного. Для отделения бромнафталина от неизмененного нафталина масло перегоняют с перегретым до 130° водяным паром. Должно быть отогнано около 80—90 *мл* жидкости вместе с нафталином, бромистым водородом и другими примесями. Оставшееся масло сушат хлористым кальцием и перегоняют в вакууме, отбирая фракцию, кипящую при температуре 145—148°/20 *мм* рт. ст.

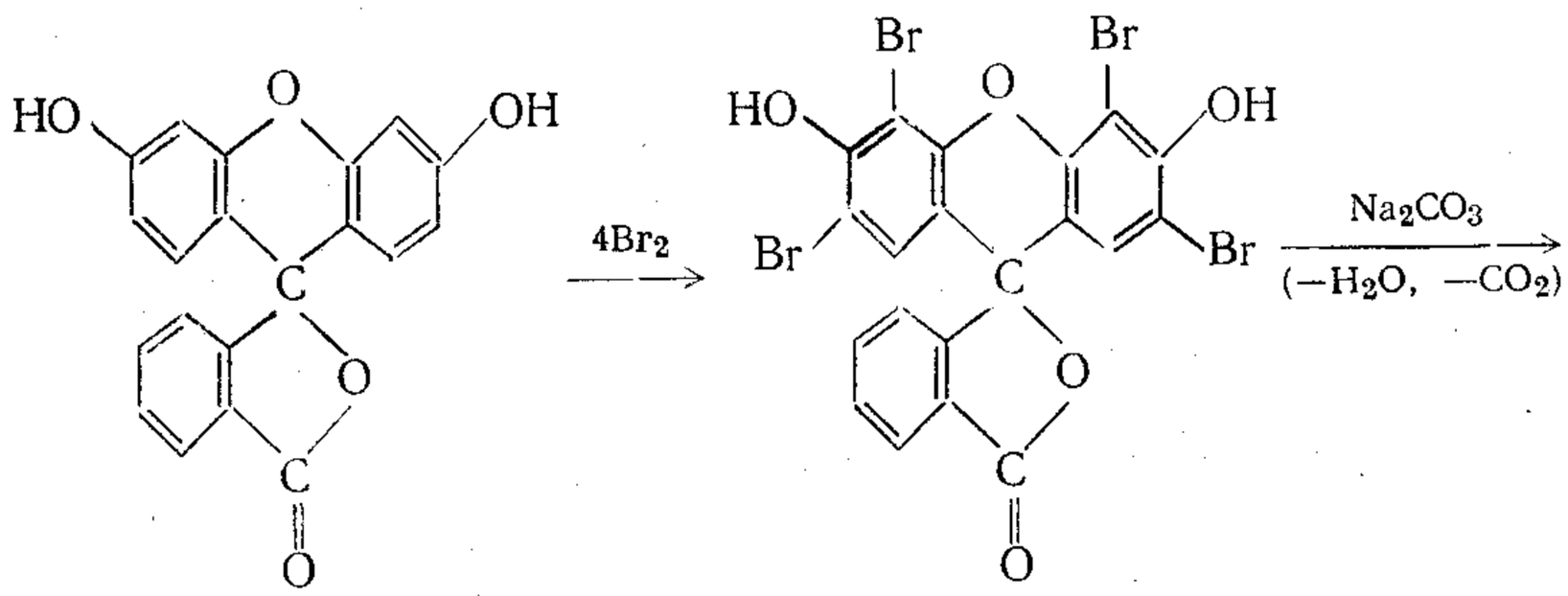
Выход—около 34—40 *г* (53—59% от теоретического).

α-Бромнафталин—бесцветная жидкость с т. кип. 281,1°, растворяется в горячей воде, а также в спирте, эфире и бензоле. Отличается высоким показателем преломления ($n_D^{20}=1{,}657$).

Другие методы получения

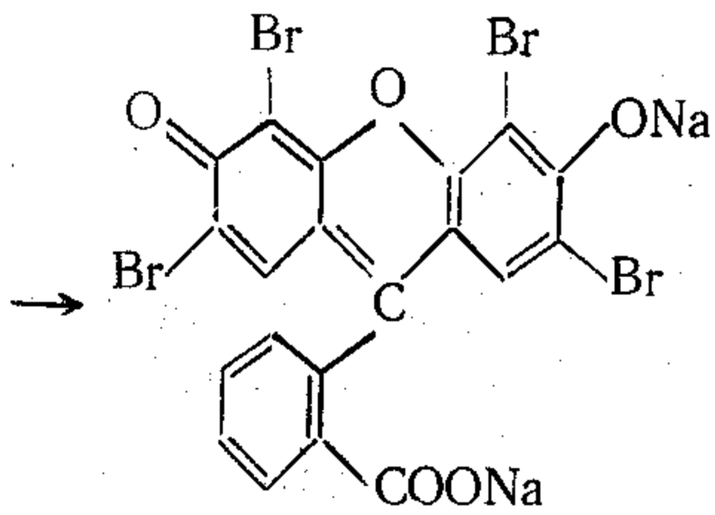
α-Бромнафталин получают путем бромирования нафталина в сероуглероде[81, 82], а также действием брома на нафталин без растворителя[83].

17. ЭОЗИН**



* Проверил J. Ciechanowski.

** Проверил M. Russocki.



(см.[84,85])

Реактивы

Флуоресцеин, красный или желтый (см. работу 310, стр. 673)	16,6 *г*
Бром	35 *г*
Этиловый спирт	140 *мл*
Едкое кали	12 *г*
Сода (безводная)	2,5 *г*
Аммиак, 25%-ный раствор	150 *мл*

Аппаратура

Колба круглодонная	200 *мл*
Мешалка механическая	
Воронка капельная или бюретка Винклера	
Воронки Бюхнера	⌀ 8 *см*
Колба Бунзена	емк. 500 *мл*
Колба перегонная	емк. 500 *мл*
Холодильник Либиха	дл. 80 *см*
Колба круглодонная	емк. 100 *мл*
Кристаллизатор	емк. 250 *мл*

А. Тетрабромфлуоресцеин

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 200 *мл*, снабженную механической мешалкой, термометром и капельной воронкой или бюреткой Винклера, помещают 100 *мл* этилового спирта и 16,6 *г* (0,05 моля) чистого флуоресцеина и, при перемешивании, прибавляют 36 *г* (0,45 моля) брома. При этом за счет теплоты реакции температура реакционной смеси повышается; поэтому скорость приливания брома и скорость подачи воды в охлаждающую водяную баню следует регулировать таким образом, чтобы температура реакционной массы не превышала 40°, в противном случае выделяющийся бромистый водород не растворяется в спирте и выделяется наружу (дымит). Во время приливания брома осадок флуоресцеина постепенно уменьшается и раствор приобретает красную окраску; после введения половины всего количества брома осадок исчезает, так как образующийся дибромфлуоресцеин хорошо растворяется в спирте. Во время дальнейшего добавления брома постепенно выделяются кирпично-красные кристаллы тетрабромфлуоресцеина. По окончании приливания брома смесь перемешивают еще 15 минут и затем оставляют на сутки для кристаллизации.

Выделившиеся кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 20 *мл* спирта (примечание 1). Кристаллический тетрабромфлуоресцеин содержит 1 часть спирта. Для удаления спирта продукт сушат при температуре 110°.

Выход—30 *г* (92% от теоретического).

Б. Эозин — натриевая соль тетрабромфлуоресцеина

В круглодонной колбе емкостью 100 *мл* растворяют 2,5 *г* соды в 10 *мл* горячей воды, при встряхивании прибавляют 15 *г* тетрабромфлуоресцеина и нагревают на водяной бане до тех пор, пока раствор не перестанет пениться. Затем приливают 50 *мл* спирта и смесь нагревают с обратным холодильником до кипения. Горячий раствор фильтруют и оставляют до следующего дня для кристаллизации. Выпадают красивые кристаллы эозина, которые отсасывают и сушат при температуре 50—60°.

В. Эозин — аммонийная соль тетрабромфлуоресцеина

В кристаллизатор емкостью 250 *мл* наливают 150 *мл* 25%-ного раствора аммиака и накрывают кристаллизатор железной сеткой. На сетку кладут кусок бумаги, на котором тонким слоем распределяют 15 *г* тетра-

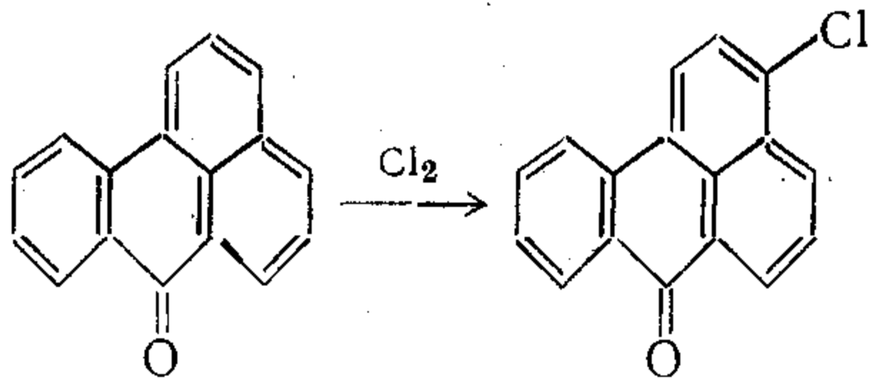
бромфлуоресцеина. Кристаллизатор покрывают стеклянным колпаком или большим стаканом. Красные кристаллы темнеют и приобретают металлический блеск. Через несколько часов проверяют растворимость кристаллов в воде. Если краситель растворяется без остатка и без помутнения раствора,—аммонийная соль готова.

Выход количественный.

Примечание

1. Спиртовой фильтрат повторно переносят в колбу, снабженную мешалкой, прибавляют 12 *г* растертого едкого кали и перемешивают в течение 4—5 часов. Едкое кали растворяется, и вместо него кристаллизуется бромистый калий, который отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 20 *мл* спирта. Для очистки еще интенсивно окрашенного бромида его растворяют в возможно малом количестве горячей воды, прибавляют активированный уголь, отфильтровывают и обесцвеченный раствор упаривают на кипящей водяной бане до кристаллизации; получают около 30 *г* бромистого калия.

18. 3-ХЛОРБЕНЗАНТРОН*



(см.[86,87])

Реактивы

Бензантрон очищенный (см. работу 299, стр. 756) — 23 *г*
Серная кислота, концентрированная — 135 *г*
Хлор из баллона

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая — емк. 500 *мл*
Мешалка с ртутным затвором
2 промывные склянки
Колба Бунзена — емк. 250 *мл*
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена, большая

В круглодонной колбе емкостью 500 *мл*, снабженной мешалкой с ртутным затвором, постепенно растворяют, при энергичном перемешивании, 23 *г* (0,1 моля) очищенного (лучше всего сублимированного) бензантрона в 135 *г* (1,37 моля) концентрированной серной кислоты. При этом образуется интенсивно красный раствор с оливково-зеленой флуоресценцией. Смесь перемешивают еще полчаса до полного растворения бензантрона и, при сильном перемешивании, выливают на смесь 1,5 *л* воды и 500 *г* льда. Затем отсасывают высаженный бензантрон и несколько раз промывают его теплой водой (примечание 1). Хорошо отжатый влажный продукт переносят в колбу, смешивают с 250 *мл* воды и постепенно нагревают до кипения. Одно из отверстий колбы присоединяют через промывную склянку с серной кислотой к баллону с хлором, второе—при помощи трубки для отвода хлористого водорода соединяют со второй промывной склянкой, содержащей точно отмеренное количество воды. Когда раствор закипит, начинают пропускать хлор с такой скоростью, чтобы через промывную склянку проходил один пузырек хлора в секунду. Окраска раствора в колбе постепенно меняется, переходя из лимонно-

* Проверил M. Marcinkowski.

желтой в желтую и далее в золотисто-желтую. Это продолжается около 3 часов. Образующийся во время реакции хлористый водород поглощается водой во второй промывной склянке, непрореагировавший хлор уходит через промывную склянку в тягу. По истечении 3 часов из поглотительной склянки отбирают пробу (5 *мл* раствора), прибавляют избыток тиосульфата натрия для окисления свободного хлора и затем определяют количество поглощенного хлористого водорода. Если результаты анализа подтверждают, что прохлорировано около 80% бензантрона, реакцию прекращают и после охлаждения отсасывают выделившийся хлорбензантрон и промывают его несколько раз водой, содержащей небольшое количество тиосульфата натрия. Продукт сушат при температуре 65°.

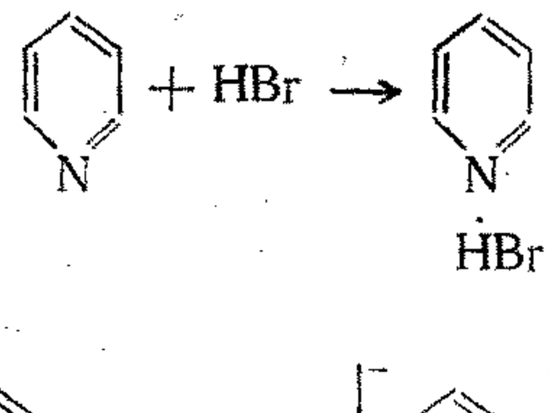
Выход—24 *г* (около 91% от теоретического).

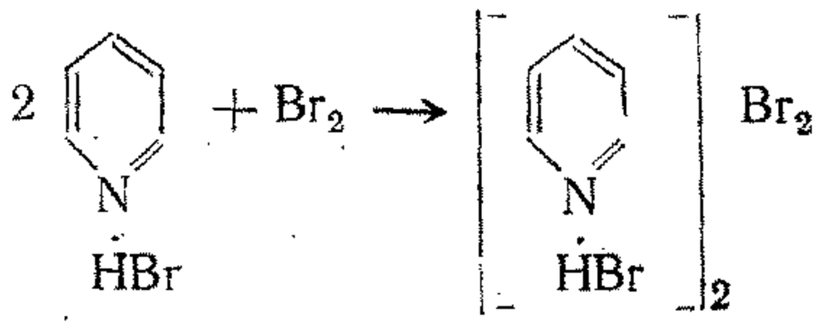
3-Хлорбензантрон—золотисто-желтый, мелкокристаллический порошок с т. пл. 131°. Дает кроваво-красное окрашивание с концентрированной серной кислотой. Этот продукт имеет широкое применение при получении ценных кубовых красителей.

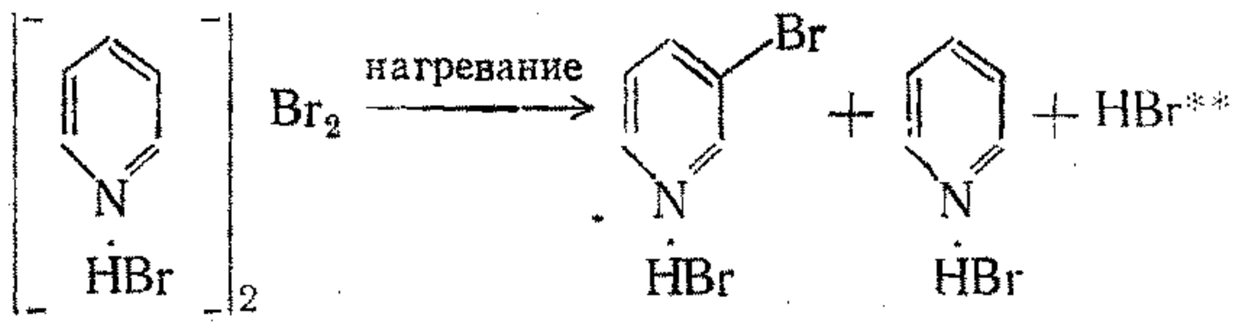
Примечание

1. Растворение бензантрона в серной кислоте с последующим высаживанием его водой имеет целью тщательное измельчение, необходимое для получения хороших результатов при хлорировании. Следует обратить особенное внимание на герметичность прибора; начинать реакцию без тщательной проверки герметичности нельзя.

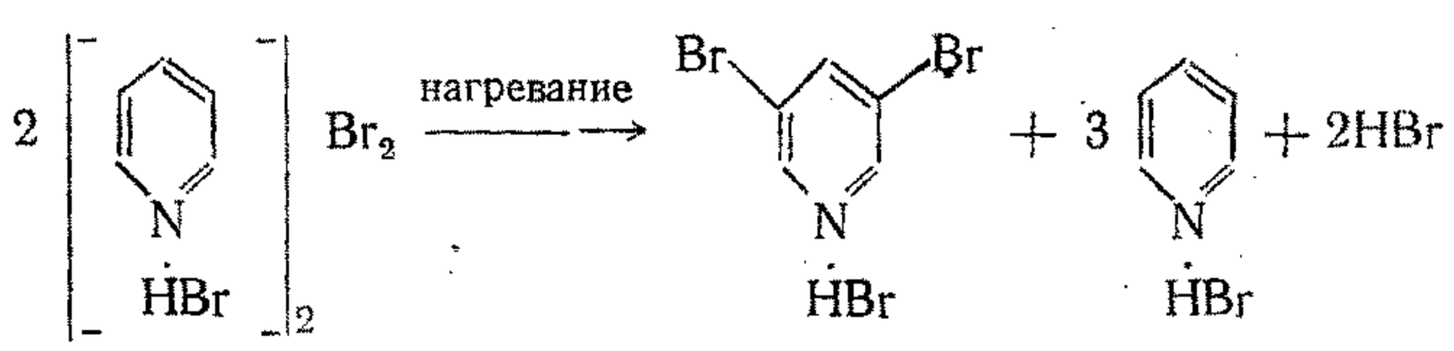
19. 3-БРОМПИРИДИН*







Побочная реакция



* Проверили A. Sacha, Z. Eckstein.

** Метод разработан на основе работы Энглера[88].

Реактивы

Пиридин	158,2 *г*
Бромистоводородная кислота, 48%-ная	226 *мл*
Бром	80 *г* (25,5 *мл*)
Едкий натр	170 *г*
Уксусная кислота ледяная	320 *г*
Поваренная соль	около 150 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 1 *л*
Мешалка механическая	
Воронка капельная	
Холодильник обратный	
Холодильник прямой	
Колонка	дл. 25 *см*
Прибор для перегонки с водяным паром	
Трубка хлоркальциевая	
Стакан	емк. 1 *л*
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	

А. Пербромид бромгидрата пиридина

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 1 *л*, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 79,1 *г* пиридина и, охлаждая колбу снаружи водой, медленно приливают из капельной воронки 113 *мл* 48%-ной бромистоводородной кислоты. Затем заменяют обратный холодильник прямым, отгоняют воду в вакууме (примечание 1); нагревая колбу на масляной или глицериновой бане и доводя в конце температуру до 160°. В колбе должен остаться совершенно сухой бромгидрат пиридина (примечание 2), который в той же колбе при нагревании полностью растворяют в 240 *г* ледяной уксусной кислоты. В среднее горло колбы вставляют механическую мешалку и к полученному раствору, при перемешивании, при температуре 60—65°, медленно прибавляют из капельной воронки раствор 80 *г* (25,5 *мл*) брома в 80 *мл* ледяной уксусной кислоты. Затем содержимое колбы переносят в стакан емкостью 1 *л* и, покрыв его стеклом, оставляют для кристаллизации (примечание 3). По мере охлаждения раствора выпадают красно-бурые игольчатые кристаллы пербромида бромгидрата пиридина (примечание 4). После охлаждения до 10° выделившиеся кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают и сушат на воздухе. Получают около 190 *г* продукта с т. пл. 101—104°.

Б. 3-Бромпиридин

Описанным выше способом приготовляют новую порцию бромгидрата пиридина, применяя то же количество реактивов. К полученному сухому бромгидрату пиридина прибавляют высушенный пербромид бромгидрата пиридина. Колбу со смесью обоих продуктов помещают на масляной бане и соединяют с обратным холодильником, к верхнему концу которого присоединяют хлоркальциевую трубку (между этой трубкой и холодильником можно поместить промывную склянку с водой для поглощения бромистого водорода). В одно из отверстий колбы вставляют термометр, а второе закрывают пробкой (примечание 5). Содержимое колбы нагревают до температуры 235° (внутри колбы) и выдерживают при этой температуре в течение 8 часов. Реакция начинается уже при 200°; выделяется бромистый водород, и в холодильнике осаждаются желтые кристаллы (примечание 6). Прекращение выделения бромистого водорода указывает на окончание реакции—тогда нагревание прекращают и охлаждают колбу. Затвердевшую по охлаждении смесь перегоняют с водяным паром для отделения от 3,5-дибромпиридина, который и отго-

няется с паром. Следует собрать около 1,5 *л* дистиллята, из которого после отсасывания получают около 10,5 *г* кристаллического 3,5-дибромпиридина.

К остатку после перегонки добавляют понемногу раствора 120 *г* едкого натра в 150 *мл* воды до сильнощелочной реакции, упаривают в вакууме и перегоняют с водяным паром (примечание 7). Перегонку прекращают после того, как объем дистиллята составит 500—600 *мл* (примечание 8). Полученную жидкость высаливают хлористым натрием до разделения слоев. Верхний маслянистый слой в количестве 50 *г* отделяют—сушат над едким натром и подвергают фракционной перегонке с отбором следующих фракций: I—до температуры 117°, II—в интервале 117—160°, III—в интервале 160—176°. Вторую фракцию разгоняют повторно (примечание 9).

Выход—около 26 *г* (8,2% от теоретического, считая на пиридин) фракции с т. кип. 160—175°, которая является довольно чистым 3-бромпиридином, пригодным для дальнейших реакций без дополнительной очистки.

Примечания

1. Применяя стеклянный водоструйный насос, можно отогнать воду из реакционной смеси без применения холодильника.

2. Обычно образуется около 160 *г* осадка; это—белые сильно гигроскопические кристаллы, расплывающиеся на воздухе.

3. Ввиду присутствия паров брома и уксусной кислоты *реакцию следует проводить в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу.*

4. Этому соединению приписывают состав $(C_5H_5NHBr)_2Br_2$; оно должно содержать 33,3% брома. На практике получаются кристаллы с содержанием брома 39,5%, поэтому приведенный состав не соответствует действительности.

5. Лучше всего применять прибор на шлифах, так как резиновые пробки разрушаются и после однократного применения затвердевают. Можно употреблять обычные корковые пробки, пропитанные жидким стеклом.

6. В результате побочной реакции образуется 3,5-дибромпиридин.

7. Применение во втором этапе большой колбы, например двухлитровой, значительно облегчает проведение перегонки, так как при этом избегается опасность «переброса» во время перегонки с водяным паром.

8. В приемнике прежде всего собирается бесцветная маслянистая жидкость, которая по мере перегонки мутнеет и расслаивается; после смешения обоих слоев она становится однородной. Темная перегоняемая жидкость по мере перегонки превращается в студнеобразную массу, а под конец перегонки в перегонной колбе остаются пористые черные комки, похожие на кокс.

9. Фракция I (кипящая до 117°) является почти чистым пиридином, который может быть повторно применен для реакции. Фракция II (кипящая в интервале 117—160°) содержит около 10% 3-бромпиридина. Температура кипения чистого 3-бромпиридина 173—174°.

Другие методы получения

3-Бромпиридин получают действием брома на хлоргидрат пиридина, нагревая в запаянных трубках при высокой температуре[89, 90]. 3-Бромпиридин можно также получить путем бромирования в газовой фазе[91, 92] или путем диазотирования β-аминопиридина и разложения полученного диазониевого соединения по методу Зандмейера[93].

20. ДИЭТИЛХЛОРФОСФАТ*

$$(C_2H_5O)_2POH + SO_2Cl_2 \longrightarrow (C_2H_5O)_2POCl + SO_2 + HCl^{**}$$

Реактивы

Диэтилфосфит (см. работу 118, стр. 381)	46 *г*
Бензол, безводный	100 *мл*
Хлористый сульфурил	54 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая, емк. 250 *мл*
Мешалка с ртутным затвором
Воронка капельная
Трубка хлоркальциевая
Прибор для поглощения хлористого водорода
Колба Клайзена, емк. 250 *мл*
Прибор для перегонки в вакууме

Реакцию ведут в трехгорлой колбе емкостью 250 *мл*, снабженной мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и насадкой с боковой трубкой, закрытой хлоркальциевой трубкой. В колбу помещают раствор 46 *г* (0,4 моля) диэтилфосфита в 100 *мл* безводного бензола и, при перемешивании, постепенно приливают из капельной воронки хлористый сульфурил, поддерживая температуру реакции (сильно экзотермической) в пределах 25—35°. По окончании хлорирования содержимое колбы быстро переносят в колбу Клайзена емкостью 250 *мл*. Растворитель и газообразные продукты реакции отгоняют в вакууме водоструйного насоса на водяной бане, температура которой в первый период отгонки не должна превышать 40°. Остаток после перегонки—сырой диэтилхлорфосфат—перегоняют при температуре 89—90°/15 *мм* рт. ст. (примечание 1).

Выход — 52 *г* (88% от теоретического).

Примечание

1. Аналогично можно получать следующие диалкилхлорфосфаты:
Дипропилхлорфосфат, т. кип. 122—124°/12 *мм* рт. ст., выход 80%.
Диизопропилхлорфосфат, т. кип. 92°/12 *мм*, выход 82%.
Дибутилхлорфосфат, т. кип. 131°/12 *мм*, выход 81%.
Диизобутилхлорфосфат, т. кип. 90°/2 *мм*, выход 76%.

Другие методы получения

Диалкилхлорфосфаты можно также получить путем хлорирования диалкилфосфатов хлором[95] или из спиртов, без выделения фосфатов, применяя[96] в качестве хлорирующего агента $SOCl_2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новые методы препаративной органической химии, Сборник, перевод с англ. под ред. проф. Д. Н. Курсанова, Издатинлит, 1950.
Фтор и его соединения, Сборник, перевод с англ., Издатинлит, 1953.
А. Хенне, Органические реакции, Сборник, перевод с англ., том 2, стр. 61, Издатинлит, 1950.
2. A. Groll, G. Hearne, Ind. Eng. Chem., **31**, 1530 (1939).
3. A. Eibner, Ber., **36**, 1229 (1903).
4. Van der Linden, Rec. trav. chim., **57**, 1075 (1938).
5. Roux, Ann. Chim., [6], **12**, 343 (1887).
6. Volhard, Ann., **242**, 141 (1887).
7. H. Brückner, Z. ang. Chem., **40**, 974 (1927).
8. Cloves, Ann., **319**, 357 (1901).
9. Conrad, Reinbach, Ber., **35**, 1814 (1902).

---

* Проверил J. Michalski.

** Предлагаемая методика разработана на основе общего способа получения диалкилхлорфосфатов[94].

10. Hübner, Weiss, Ber., **6**, 175 (1873).
11. L. Wöhler, J. Liebig, Ann., **3**, 262 (1832).
12. Fritsch, Ann., **279**, 313 (1894).
13. Scholl, Ber., **29**, 1555 (1896).
14. C. Weygand, J. prakt. Chem., **155**, 342 (1940).
15. Peratoner, Condorelli, Gazz. chim. ital., **28**, I, 910 (1898).
16. Takagi, Lutani, C., **1926**, 1, 62, 182.
17. F. Straus, Ber., **63**, 1868 (1930).
18. O. Stark, Ber., **43**, 672 (1910).
19. A. W. Hofmann, Ann., **67**, 65 (1848).
20. Hantsch, Wild, Ann., **289**, 301 (1896).
21. L. Birkenbach, J. Goubeau, Ber., **65**, 395 (1932).
22. J. Messinger, G. Vortmann, Ber., **22**, 2312 (1889).
23. J. Messinger, G. Vortmann, Ber., **23**, 2753 (1890).
24. M. Wilkie, J. Indian. Chem. Soc., **30**, 398 (1911); Z., **1911/I**, 1656.
25. Völker, Ann., **192**, 89 (1878).
26. R. Scholl, G. Matthaiopoulos, Ber., **29**, 1558 (1896).
27. E. Abderhalden, M. Guggenheim, Ber., **41**, 2853 (1908).
28. R. L. Datta, H. K. Mitter, J. Am. Chem. Soc., **41**, 287 (1919).
29. Англ. пат. 621531.
30. Hofmann, Ann., **102**, 1 (1858).
31. Auger, Behal, Bull. Soc. chim., [3], **2**, 145 (1910).
32. Müller, Ann., **133**, 156 (1865).
33. Герм. пат. 157816.
34. Simon, Chavanne, C. r., **176**, 309 (1923).
35. J. Volhardt, Ann., **242**, 161 (1887).
36. K. Auvers, R. Bernhardt, Ber., **24**, 2220 (1891).
37. C. Hell, A. Waldbauer, Ber., **10**, 449 (1877).
38. W. R. Orndorff, Jessel, Ann., **10**, 365 (1888).
39. М. М. Кацнельсон, Приготовление синтетических химико-фармацевтических препаратов, Гостехиздат, 1923, стр. 155.
40. Coupin, C., **1896**, II, 15.
41. Р. Трехщинский, ЖРФХО, **38**, 734 (1906).
42. H. Suillot, H. Raynaud, Bull. Soc. chim., [3], **1**, 4 (1889).
43. R. Rother, Jahresber. Chem., **1874**, 317.
44. Ю. Швицер, Производство химико-фармацевтических и техно-химических препаратов, ОНТИ, 1934.
45. H. Abbot, J. Phys. Chem., **7**, 84 (1903).
46. J. E. Teeple, J. Am. Chem. Soc., **26**, 170 (1904).
47. A. Cannizzaro, Ann. chim., [3], **45**, 468 (1855).
48. Blanc, Bull. Soc. chim., [4], **33**, 313 (1923).
49. Lock, Ber., 74, 1568 (1941).
50. H. Stephen, W. F. Schort, G. Cladding, J. Chem. Soc., **117**, 510 (1920).
51. M. S. Kharasch, N. C. Brown, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2146 (1939).
52. J. F. Norris, Am. Chem. J., **38**, 638 (1907).
53. R. H. Clark, H. R. L. Streight, Trans. Roy. Soc. Can., [3], **23**, III, 77 (1929).
54. P. Carrè, D. Libermann, C. r., **198**, 274 (1934).
55. Н. И. Курсанов, ЖРФХО, **38**, 1304 (1905).
56. Schramm, Monatsh., **8**, 103 (1887); Ber., **26**, 1707 (1893).
57. E. Fischer, Schmitz, Ber., **29**, 2210 (1896).
58. Beilstein, Kuhlberg, Neuhof, Ann., **146**, 322 (1868).
59. Cahours, Ann., **70**, 39 (1850).
60. F. Loth, A. Michaelis, Ber., **27**, 2548 (1894).
61. P. Hoering, F. Baum, Ber., **41**, 1918 (1908).
62. H. Meyer, Monatsh., **36**, 729 (1915).
63. Beitstein, Kuhlberg, Ann., **146**, 331 (1868).
64. Limpricht, Ann., **134**, 55 (1865).
65. Sandmeyer, Ber., **17**, 2652 (1884).
66. Герм. пат. 107505; C., **1900**, I, 1110.
67. P. Cohn, Monatsh., **22**, 474 (1901).
68. A. Michaelis, L. Weitz, Ber., **20**, 49 (1887).
69. Bodroux, C. r. **136**, 378 (1903).
70. V. Grignard, E. Bellet, C. Courtot, Ann., [9], **4**, 47 (1915).
71. W. Autenrieth, R. Mühlingshaus, Ber., **39**, 4100 (1906).
72. A. Meldrum, M. Shah, J. Chem. Soc., **123**, 1984 (1923).
73. E. Barnett, J. Cook, J. Wiltschire, J. Chem. Soc., **1927**, 1728.
74. Henry, Ber., **2**, 136 (1869).
75. Erdmann, Kirchhoff, Ann., **247**, 368 (1888).

76. Gilliard, Monnet, герм. пат. 101221; C., **1899**, **5**, 960.
77. Erdmann, Ann., **272**, 152 (1893).
78. Герм. пат. 199943; C., **1908**, II, 363.
79. Blicke, J. Am. Chem. Soc., **49**, 2846 (1927).
80. Кларк, Синтезы органических препаратов, Издатинлит, т. I, 1949, стр. 127.
81. Glaser, Ann., **135**, 40 (1865).
82. Otto, Ann., **147**, 166 (1868).
83. Wahlforss, Z. f. Chem., **1865**, 3.
84. Baeyer, Ann., **183**, 36 (1876).
85. Gillard, герм. пат. 108838, Frdl. **5**, 216.
86. Герм. пат. 193959; C., **1908**, I, 1112.
87. Герм. пат. 200335; Frdl. IX, 817.
88. S. M. E. Engler, S. M. McElvain, J. Am. Chem. Soc., **51**, 863 (1929).
89. A. W. Hofman, Ber., **12**, 988 (1879).
90. G. Ciamician, P. Silber, Ber., **18**, 722 (1885).
91. H. J. den Hertog, J. P. Wibaut, Rec. trav. chim., **51**, 382, 940 (1932).
92. J. P. Wibaut, P. Bickel, Rec. trav. chim., **58**, 994 (1939).
93. C. Räth, Ann., **486**, 95 (1931).
94. Atherton, Howard, Todd, J. Chem. Soc., **1948**, 1106.
95. McCombie, Saunders, Stacey, J. Chem. Soc., **1945**, 380.
96. Fiszer, Michalski, Roczniki Chemii, **26**, 688 (1952).

ГЛАВА VI

НИТРОВАНИЕ*

Нитрованием** называют реакцию замещения атома водорода нитрогруппой $-N\begin{matrix}O\\ \diagdown\\ \diagup\\ O\end{matrix}$. Иногда нитрогруппа может замещать атомы галоида, сульфогруппу, карбоксильную группу и др. Реже нитрогруппу вводят в молекулу путем присоединения соответствующего реагента по месту кратной связи в ненасыщенном соединении.

В качестве нитрующих агентов чаще всего применяются следующие соединения или их смеси:

1) азотная кислота различной концентрации;

2) смесь концентрированной азотной и концентрированной серной кислот в отношении 1 : 1 (так называемая нитрующая смесь);

3) нитраты щелочных металлов в присутствии серной кислоты;

4) нитраты металлов в присутствии уксусного ангидрида и уксусной кислоты;

5) азотная кислота или смесь азотной и серной кислот с уксусным ангидридом или ледяной уксусной кислотой;

6) органические нитраты;

7) азотистая кислота и четырехокись азота.

Способность органических соединений к нитрованию, т. е. к замене водорода на группу NO_2, неодинакова. Насыщенные соединения нитруются с трудом. Легко замещается водород, стоящий у третичного атома углерода, но известны также случаи нитрования метиленовых групп. Ненасыщенные соединения легко вступают в реакцию присоединения с сильными кислотами, в том числе и азотной, образуя в последнем случае нитропроизводные. Реакция нитрования ароматических соединений проходит в общем легко и является одной из важнейших реакций органической химии. Гетероциклические соединения также нитруются довольно легко, но труднее, чем ароматические соединения.

Влияние температуры на реакцию нитрования. При нитровании ароматических соединений одним из наиболее важных условий является соблюдение температурного режима. В отдельных случаях превышение заданной температуры приводит к энергичному окислению (окисляющее действие азотной кислоты), что снижает выходы нитросоединений. В известной мере изменение температуры реакции оказывает также влияние на место вступления нитрогруппы, а также на степень нитрования; например, повышение температуры при нитровании бензола приводит к увеличению в продуктах реакции количества *о*-динитробензола.

Нитрование—реакция экзотермическая. Введение одной нитрогруппы сопровождается выделением около 36,5 *ккал/моль*. Тепло выделяется

---

* Обработал J. Ciechanowski.

** О механизме реакции см. Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, 1955 г., стр. 125, а также T. Urbański, Teoria nitrowania, Warszawa, 1955.

также вследствие разбавления серной кислоты (обычно входящей в состав нитрующей смеси) водой, образующейся в процессе реакции нитрования

$$RH + HONO_2 \longrightarrow RNO_2 + H_2O$$

Реакцию нитрования следует вести медленно, добавляя небольшими порциями нитруемое вещество к нитрующей смеси и одновременно охлаждая реакционную смесь.

Влияние перемешивания. В тех случаях, когда нитруемое вещество не растворяется в нитрующей смеси, реакционную смесь нужно тщательно перемешивать или встряхивать, так как практически процесс нитрования происходит только на границе двух фаз.

Место введения нитрогруппы в бензольное ядро. Вступление нитрогруппы в ароматическое ядро в общем согласуется с правилом замещения. Однако в определенных условиях во время нитрования ароматических соединений нитрогруппа вступает в положение, наиболее близкое к уже имеющемуся заместителю, даже в тех случаях, когда последний направляет замещение в мета- или пара-положение. Например, при нитровании нитробензола, кроме *м*-динитробензола, образуется около 10% *о*-динитробензола.

Из производных бензола наиболее легко нитруются соединения, содержащие гидроксильные и аминогруппы, а также алкил- и галоидозамещенные; в этих случаях нитрогруппа вступает в орто- и пара-положение. Труднее нитруются нитросоединения, сульфокислоты и карбоновые кислоты; в этих случаях нитрогруппа вступает в мета-положение.

Соотношение образующихся *о*- и *п*-нитропроизводных можно регулировать путем подбора соответствующих нитрующих средств. Например, нитрование фенола азотной кислотой дает почти равные количества *о*- и *п*-нитрофенолов, а нитрование толуола—около 60% *о*-нитротолуола. В то же время при нитровании ацетилнитратом (CH_3COONO_2) количество *о*-нитрофенола возрастает, а выход *о*-нитротолуола достигает 90%. Если фенол этерифицировать при помощи бензосульфонилхлорида, то нитрование полученного эфира происходит в пара-положение. Путем гидролиза этого эфира можно получить *п*-нитрофенол без примеси орто-изомера. Нитрование коричной кислоты дает главным образом *п*-нитрокоричную кислоту, в то время как из эфиров коричной кислоты образуется около 70% эфира *о*-нитрокоричной кислоты.

Нитрование лабильных соединений. Для нитрования таких веществ, как альдегиды или амины, следует применять специальные меры предосторожности. Альдегиды следует нитровать при низкой температуре. Свободные амины нитруют азотной кислотой, не содержащей окислов азота (чтобы избежать окисления и диазотирования), и в присутствии большого избытка серной кислоты. Еще лучше предварительно проацетилировать аминогруппы. Можно также защитить аминогруппу реакцией с N_2O_5 или концентрированной азотной кислотой ($d=1{,}52$), получив при этом нитроаминогруппу $NHNO_2$. После нитрования аминогруппу регенерируют, например, действием фенола и серной кислоты или путем нагревания с аммиаком под давлением. Этот метод дает хорошие результаты при получении нитросоединений в ряду антрахинона.

НИТРОВАНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

Нитрование практически является необратимой реакцией.

Для нитрования применяется азотная кислота различной концентрации, но всегда в количестве приблизительно на 50% большем, чем

требуется согласно стехиометрическому расчету. Однако концентрация азотной кислоты* играет существенную роль при реакции нитрования. Чем меньше содержание воды в кислоте, тем лучше идет нитрование и тем меньше оно сопровождается окислением. В связи с этим для нитрования ароматических соединений применяют концентрированную азотную кислоту; в то же время для нитрования парафиновых углеводородов применяют разбавленную кислоту, причем используют окисляющее действие разбавленной кислоты, связанное с выделением окислов азота, которые и являются подлинным нитрующим агентом. Действие азотной кислоты зависит от температуры; понижение температуры реакции в бо́льшей степени уменьшает окисляющие, чем нитрующие действия кислоты[1, 2]. Нитрование алифатических соединений обычно проводят в запаянных трубках при температуре 100—140°, применяя разбавленную азотную кислоту[3, 4]. Однако иногда нитрование алифатических соединений можно проводить в открытых сосудах. В результате нитрования парафинов образуются первичные или вторичные продукты нитрования или их смесь[5]. Углеводороды с нормальной цепью, а также углеводороды с четвертичным атомом углерода нитруются с большим трудом[6]. Алкилбензолы нитруют в боковую цепь разбавленной азотной кислотой в запаянных трубках. Так, из толуола с выходом 50% образуется фенилнитрометан[7], из этилбензола—α-нитроэтилбензол, из изопропилбензола—α-нитроизопропилбензол[8]. Наиболее легко замещается нитрогруппой атом водорода, стоящий у третичного углеродного атома, и несколько труднее водород у вторичного углеродного атома.

При помощи разбавленной азотной кислоты можно также нитровать фенолы и их эфиры[9], флуорен, пирен, ализарин и другие вещества. Например, растворимый в воде фенилнитрометан легко нитруется с образованием *м*-нитрофенилнитрометана[10]. В этих условиях также легко нитруются гидроароматические углеводороды[11].

При действии концентрированной азотной кислоты на парафиновые углеводороды образуется немного полинитропроизводных, а также ряд продуктов окисления.

Ароматические соединения нитруют концентрированной азотной кислотой, однако вода, образующаяся в результате реакции, разбавляет кислоту, что способствует протеканию побочных реакций окисления. Этим методом нитруют ксилол, *п*-цимол (при температуре —15°), псевдокумол и тетралин. В последнем случае при нитровании нитрующей смесью смолообразные побочные продукты не образуются. При нитровании нафталина азотной кислотой нитрогруппа преимущественно вступает в α-положение, однако образуется также небольшое количество и β-изомера[12].

Первичные ароматические амины можно нитровать азотной кислотой только после защиты аминогруппы путем ацетилирования, бензоилирования, получения бензилиденовых производных и т. д.

Ароматические альдегиды при нитровании азотной кислотой на холоду образуют молекулярные соединения—нитраты альдегидов, которые легко превращаются в нитропроизводные альдегидов[13].

Нитрование азотной кислотой ароматических кислот, содержащих карбоксильную группу в боковой цепи, идет с хорошими выходами. Фенилуксусная кислота дает главным образом *п*-нитрофенилуксусную кислоту, коричная кислота—*п*-нитрокоричную кислоту (выход 60%).

---

* Наиболее концентрированная азотная кислота ($d=1{,}52$) при температуре 15° содержит около 99,67% HNO_3. Бурая, дымящая азотная кислота содержит растворенные окислы азота (до 12% и выше) и на основании ее удельного веса нельзя судить о содержании HNO_3.

Иначе протекает нитрование ароматических соединений азотной кислотой в присутствии ртути или ее солей, так называемое окислительное нитрование. При этом, кроме нитрования, происходит гидроксилирование и образуются нитрофенолы и полинитрофенолы или их производные. Например, из бензола образуется 2,4-динитрофенол и пикриновая кислота[14, 15], из толуола—2,4,6-тринитро-*м*-крезол и оксинитробензойная кислота; из бензойной кислоты—2,4,6-тринитро-3-оксибензойная кислота[16], а из нафталина—нитронафтолы наряду с α-нитронафталином.

НИТРОВАНИЕ СМЕСЬЮ АЗОТНОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТ

Нитрование смесью концентрированных кислот

Для того чтобы избежать разбавления азотной кислоты, выделяющейся во время нитрования водой, азотную кислоту применяют в смеси с веществами, связывающими воду. Для этого чаще всего применяют концентрированную серную кислоту, смесь которой с концентрированной азотной кислотой называется «нитрующей смесью». Присутствие серной кислоты в нитрующей смеси предотвращает протекание побочных реакций и значительно увеличивает растворимость многих органических веществ. Нитрующим агентом является ион нитрония NO_2, образующийся по уравнению[17]:

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow H_3O^+ + \overset{+}{N}O_2 + 2HSO_4^-$$

Лучшие выходы продуктов нитрования получаются при применении серной кислоты концентрацией ~90%.

Присутствие небольших количеств азотистой кислоты обычно не влияет на выходы реакций. Азотистая кислота также является нитрующим агентом и иногда ее присутствие инициирует реакции, которые не идут с чистой азотной кислотой. Однако в некоторых случаях присутствие азотистой кислоты вредно, например при нитровании первичных ароматических аминов (в связи с возможностью образования диазосоединений). Азотистую кислоту устраняют добавлением мочевины[18].

Нитрующую смесь приготовляют путем смешивания концентрированной азотной кислоты (d=1,4—1,5) с концентрированной (d=1,84) или дымящей серной кислотой. Для нитрования азотную кислоту берут в количестве, близком к теоретическому (105%). Для получения полинитросоединений применяют избыток азотной кислоты (110—120%). Концентрацию серной кислоты подбирают в зависимости от реакционной способности нитруемого вещества и от числа вводимых нитрогрупп. Чем больше число вводимых нитрогрупп, тем более концентрированной должна быть серная кислота. Применяется 92—93%-ная кислота, моногидрат или олеум с различным содержанием SO_3 (10—20% и даже выше). Количество серной кислоты подбирают в зависимости от количества воды, выделяющейся во время реакции[19]. С точки зрения экономики, для промышленных процессов количество серной кислоты играет важную роль. При введении одной нитрогруппы к концу реакции на один моль H_2SO_4 должно приходиться не более двух молей воды, образующейся во время реакции, а также введенной с азотной кислотой или нитруемым соединением.

Нитрующую смесь обычно применяют для нитрования ароматических соединений. Для получения мононитропроизводных в каждом конкретном случае применяют нитрующую смесь со строго определенным соотношением азотной и серной кислоты и воды[20]. При нитровании нафталина нитрующей смесью получается смесь 1,8- и 1,5-динитронафталинов

в соотношении приблизительно 2 : 1[21]. При низкой температуре образуется 1,8-, а при более высокой—1,5-динитронафталин. Мононитронафталин (α-) получается при нитровании нафталина азотной кислотой (d=1,4).

Нитрование нитратами щелочных металлов в присутствии концентрированной серной кислоты

Этот метод применяют в тех случаях, когда нитрующая смесь действует слишком слабо. Смесь нитратов щелочных металлов [KNO_3, $NaNO_3$, иногда $Ba(NO_3)_2$] и серной кислоты содержит оба реагента обычной нитрующей смеси (HNO_3 и H_2SO_4), отличаясь от нее, однако, тем, что в этом случае смесь не содержит воды, вводимой вместе с азотной кислотой, и вместе с тем содержит кислые сульфаты щелочных металлов, которые определенным образом влияют на реакцию нитрования. Этим методом нитруются, например, бензидин, оксииндол и анилин (до 2,3,4,6-тетранитроанилина).

НИТРОВАНИЕ ПРИ ПОМОЩИ ДРУГИХ НИТРУЮЩИХ АГЕНТОВ

Нитрование нитратами в присутствии уксусного ангидрида и уксусной кислоты

В некоторых случаях для нитрования используют нитраты металлов, чаще всего меди, железа, марганца, кобальта и лития, в смеси с уксусным ангидридом[22]. Преимуществом этого метода является возможность проведения реакции при низких температурах, без осмоления, а также возможность направлять вводимую нитрогруппу только в одно определенное положение. Например, из анилина при действии нитрата меди и уксусного ангидрида образуется только *о*-нитроацетанилид, при действии нитрата лития—только *п*-нитроацетанилид. Прибавление ледяной уксусной кислоты способствует более умеренному течению реакции. Часто уксусный ангидрид можно полностью заменить уксусной кислотой. Например, из фенола при действии безводной уксусной кислоты и нитрата меди образуется только *о*-нитрофенол.

Нитрование смесью азотной кислоты или азотной и серной кислот с уксусным ангидридом или уксусной кислотой

Этот метод можно применять как для алифатических, так и для ароматических соединений[23]. Таким образом нитруют, например, стеариновую кислоту и эфир янтарной кислоты.

При нитровании ароматических углеводородов в присутствии уксусной кислоты нитрогруппа направляется в боковую цепь. При энергичном нитровании реакция может сопровождаться окислением. Этим методом получают 3-нитро-4-оксибензальдегид из 4-оксибензальдегида, нитроантрацен из антрацена и динитрокарбазол из карбазола. Ароматические амины нитруются до нитроаминов смесью азотной кислоты, уксусного ангидрида и уксусной кислоты[24]. Азотная кислота не должна содержать примеси азотистой кислоты.

Нитрование эфирами азотной кислоты

Применение органических нитратов позволяет проводить реакцию нитрования в совершенно безводной среде, что иногда играет важную роль. Для этой цели прежде всего применяют алкилнитраты: метил-, этил-, бутил- и амилнитрат в нейтральной или даже в щелочной среде. Они обладают ценной способностью растворять многие органические со-

единения. Нитрование осуществляется в присутствии алкоголятов калия или натрия. Вследствие низких температур кипения алкилнитратов избыток их легко удалять по окончании реакции. Этим методом можно нитровать, например, пирол[25], амиды и соединения, содержащие активную метиленовую группу (малоновый эфир, ацетоуксусный эфир и др.).

Энергичными нитрующими агентами являются также ацетил- и бензоилнитраты (CH_3COONO_2 и $C_6H_5COONO_2$).

Бензол, толуол, нафталин, фенол и его эфиры, анилиды, хинолин и тиофен под действием ацетилнитрата дают мононитропроизводные с выходами, близкими к теоретическим. Преимуществом этого метода для производных бензола является возможность направления нитрогруппы почти исключительно в орто-положение. Ацетилнитрат исключительно чувствителен к действию влаги; кроме того, следует избегать его нагревания, так как это может привести к взрыву[26]. Бензоилнитрат действует так же, как и ацетилнитрат, и обладает аналогичными свойствами; с эфирами фенолов он дает *о*-нитропроизводные с теоретическим выходом[27].

Нитрование азотистой кислотой и четырехокисью азота

Многие органические соединения нитруются водными растворами азотистой кислоты, причем ее действие основывается на присутствии четырехокиси азота, являющейся энергичным нитрующим агентом[28].

Нитрование осуществляется действием водного раствора нитрита натрия в присутствии минеральных кислот (соляной или серной). Этим методом, например, можно получить 5-нитросалициловую кислоту из салициловой кислоты[29] и 3-нитро-4-оксибензойную кислоту из *п*-оксибензойной.

Газообразной четырехокисью азота можно непосредственно нитровать парафиновые углеводороды[30]. Для этого смесь сухой N_2O_4 с парами углеводорода пропускают через нагретую стеклянную трубку, наполненную стеклянными кольцами. Этим путем можно нитровать, например, метан (с небольшим выходом), этан, пропан (с 70%-ным выходом нитро- и динитропропана) и другие насыщенные углеводороды. В результате реакции получаются производные не только нитруемого углеводорода, но и его низших гомологов, образующиеся за счет разрыва цепи углеродных атомов. Нитрование изобутана дает около 3% нитрометана, 20% 2-нитропропана, 65% 1-нитро-2-метилпропана и 7% 2-нитро-2-метилпропана.

Безводная N_2O_4 с трудом реагирует с бензолом, но в присутствии избытка концентрированной серной кислоты при низких температурах легко нитрует ароматические углеводороды[31]. Этим методом можно нитровать, например, бензол (при температуре 20—24°), толуол и хлорбензол.

Некоторые ароматические углеводороды реагируют с N_2O_4 и в отсутствие серной кислоты. Например, взаимодействие нафталина с N_2O_4 дает α-нитронафталин с выходом 95%.

Пиридин и хинолин также нитруются при действии N_2O_4.

При добавлении хлористого алюминия, хлорного железа[32] или пятихлористого фосфора скорость реакции увеличивается. Кроме описанных нитрующих средств, иногда применяют и другие реагенты, а именно: алкилнитраты в присутствии кислорода, трехокись азота N_2O_3 (получаемую действием трехокиси мышьяка или крахмала на азотную кислоту), пятиокись азота (получаемую из HNO_3 и P_2O_5), нитрующую смесь, получаемую действием двуокиси серы на дымящую HNO_3, и, наконец, тетранитрометан $C(NO_2)_4$ и гексанитроэтан $C(NO_2)_3C(NO_2)_3$.

21. НИТРОБЕНЗОЛ*

$$C_6H_6 + HNO_3 \longrightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O \quad (см.^{33,34})$$

Реактивы

Бензол	39 *г*
Азотная кислота ($d=1,4$)	77 *г* (55 *мл*)
Серная кислота ($d=1,84$)	114 *г* (62 *мл*)
Сода	
Хлористый кальций, безводный	

Аппаратура

Колба круглодонная, широкогорлая	емк. 500 *мл*
Стакан толстостенный	емк. 1 *л*
Холодильник обратный	
Трубка стеклянная	∅ 8 *мм*, дл. 50 *см*
Воронка делительная	емк. 100 *мл*
Колба коническая	емк. 100 *мл*
Воронка	
Колба перегонная с низкоприпаянной отводной трубкой	емк. 100 *мл*
Баня водяная	
Баня воздушная	

В круглодонную колбу емкостью 500 *мл* помещают 77 *г* концентрированной азотной кислоты ($d=1,4$), к которой при тщательном перемешивании добавляют 114 *г* концентрированной серной кислоты ($d=1,84$) (примечание 1). Во время прибавления серной кислоты колбу охлаждают, погружая ее в баню с холодной водой. Колбу закрывают пробкой с термометром, доходящим почти до дна колбы, капельной воронкой емкостью 100 *мл* и стеклянной трубкой длиной 50 *см* и диаметром около 8 *мм*, действующей как обратный холодильник. В капельную воронку помещают 39 *г* (0,5 моля) чистого бензола. Бензол прибавляют постепенно и очень медленно, порциями по 2—3 *мл*. После прибавления каждой порции бензола содержимое колбы тщательно встряхивают. Каждая прибавляемая порция вызывает появление бурой окраски жидкости. Скорость прибавления бензола должна быть такой, чтобы из колбы не выделялись бурые пары окислов азота.

Температуру смеси поддерживают около 55° (примечание 2), что достигается охлаждением колбы холодной водой (под краном или в бане). После добавления всего количества бензола колбу помещают на водяную баню, нагретую до 60° (но не выше), и выдерживают при этой температуре 45 минут, причем время от времени ее вынимают из бани и сильно встряхивают, не допуская расслоения реакционной смеси. Затем содержимое колбы выливают в толстостенный стакан с 500 *мл* холодной воды и смесь сильно перемешивают для отделения продукта реакции от кислот. После отстаивания смесь кислот сливают как можно более тщательно, а нитробензол переносят в делительную воронку и несколько раз промывают, встряхивая с разбавленным раствором соды (примечание 3) до прекращения выделения CO_2 (не закупоривать верхнее отверстие делительной воронки!). После промывки продукт тщательно отделяют (примечание 4) и сушат над безводным хлористым кальцием, встряхивая время от времени колбу. Через 0,5 часа жидкость станет совсем прозрачной (примечание 5); ее фильтруют через маленький фильтр в перегонную колбу емкостью 100 *мл* с низко припаянной отводной трубкой, снабженную термометром на 360° и соединенную с холодильником Либиха (примечание 6). Колбу нагревают на воздушной бане или на сетке и собирают фракцию, кипящую при температуре 207—211° (примечание 7).

Выход—около 50 *г* (~81% от теоретического).

Нитробензол—желтоватая жидкость с т. кип. 210,9°, обладающая запахом горького миндаля, растворимая в спирте и эфире, в воде почти не растворимая. Нитробензол ядовит (в особенности его пары) и вызывает

* Проверил J. Ciechanowski.

ожоги кожи. При попадании нитробензола на кожу пораженное место нужно обмыть спиртом, а затем теплой водой с мылом.

Примечания

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

2. Во время нитрования следует тщательно выдерживать заданную температуру, чтобы не допустить образования *м*-динитробензола.

3. Вместо соды можно также употреблять разбавленный раствор едкого натра.

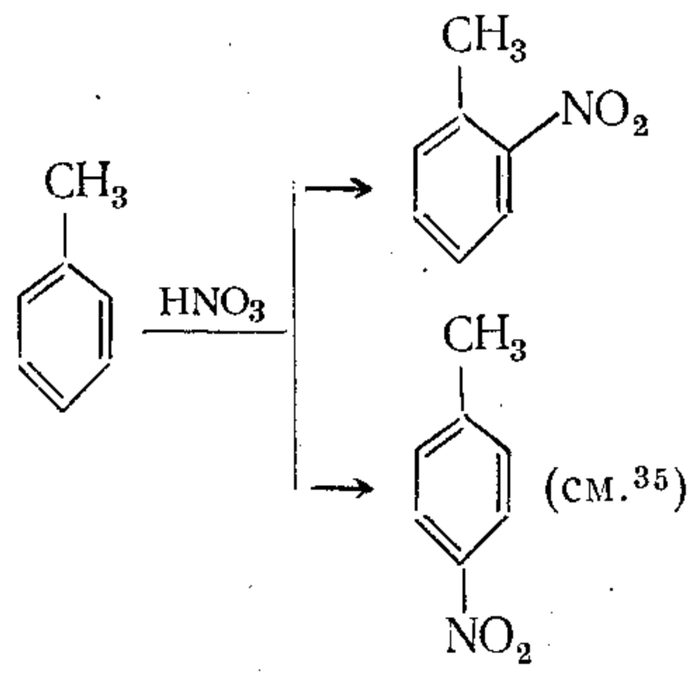
4. Некоторые авторы рекомендуют после нейтрализации продукта содой промыть его еще водой, но это нежелательно из-за возможности образования трудно разделимой водной эмульсии нитробензола.

5. Для ускорения процесса сушки нитробензола хлористым кальцием можно подогреть колбу, снабженную воздушным холодильником, на водяной бане.

6. Так как пары нитробензола ядовиты, при перегонке следует обращать особенное внимание на герметичность прибора.

7. Нитробензол и другие нитросоединения никогда не следует отгонять «досуха», так как они могут содержать высшие продукты нитрования, которые при перегревании легко самовоспламеняются и даже взрываются. Перегонку нужно прекращать, когда в колбе останется немного жидкости или когда температура кипения достигнет 214°.

22. *о*- И *п*-НИТРОТОЛУОЛ*



Реактивы

Толуол, чистый	46 *г* (53 *мл*)
Азотная кислота ($d=1{,}45$)	52 *г* (36 *мл*)
Серная кислота ($d=1{,}84$)	80 *г* (43 *мл*)
Поваренная соль	
Лед	

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 300—400 *мл*
Колба круглодонная	емк. 200 *мл*
Колба круглодонная	емк. 50 *мл*
Воронка капельная	емк. 150 *мл*
Воронка делительная	емк. 250 *мл*
Холодильник воздушный	
Колба перегонная	емк. 150 *мл*
Стакан	емк. 150 *мл*
Дефлегматор	
Мешалка механическая	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 300—400 *мл*, снабженную механической мешалкой, термометром на 360°, доходящим почти до дна колбы, и капельной воронкой емкостью 150 *мл*, помещают 46 *г* (0,5 моля) чистого толуола. Прибор устанавливают под тягой. Нитрующую смесь приготовляют в другой круглодонной колбе емкостью 200 *мл*.

* Проверил J. Ciechanowski.

В колбу вносят 52 *г* азотной кислоты ($d=1,45$) и к ней постепенно, порциями, при сильном перемешивании и охлаждении холодной водой, приливают 80 *г* концентрированной серной кислоты (примечание 1).

Нитрующую смесь помещают в капельную воронку и по каплям, при энергичном перемешивании, приливают к толуолу. Скорость приливания смеси следует отрегулировать таким образом, чтобы температура реакционной смеси не превышала 60°, причем в случае необходимости колбу охлаждают холодной водой (примечание 2). После прибавления всего количества нитрующей смеси реакционную массу нагревают 30 минут на водяной бане при температуре 60°, переносят в делительную воронку, спускают нижний кислотный слой, а верхний слой несколько раз промывают водой, хорошо встряхивая воронку. После тщательного отделения водного слоя от масляного последний сушат над несколькими кусочками гранулированного хлористого кальция (до тех пор, пока масло не станет прозрачным) и перегоняют из перегонной колбы емкостью 150 *мл*, нагревая ее на сетке до температуры 150° (примечание 3). Остаток после перегонки переносят в стакан емкостью 150 *мл* и охлаждают в течение 8 часов смесью (2 : 1) льда с солью. Выделившиеся кристаллы *п*-нитротолуола быстро отфильтровывают на воронке Бюхнера и перегоняют из маленькой перегонной колбы с дефлегматором и воздушным холодильником, собирая фракцию с т. кип. 232—238°. Масляный слой перегоняют* в том же приборе и отбирают фракцию, кипящую при 216—222°; она состоит главным образом из *о*-нитротолуола. Подвергая полученные продукты повторной перегонке, получают почти чистые *о*- и *п*-нитротолуолы (примечание 4).

Выход смесей изомеров нитротолуола—около 62—65 *г* (90—95% от теоретического).

о-Нитротолуол—жидкость желтого цвета, с т. кип. 222,3°, кристаллизующаяся в двух аллотропных формах в виде прозрачных игл с т. пл. —10,6° и в виде непрозрачных пучков игольчатых кристаллов с т. пл. —4,1°. *о*-Нитротолуол растворяется в спирте и эфире в любом отношении. *п*-Нитротолуол образует бесцветные иглы с т. кип. 238° и т. пл. 57°. Хорошо растворим в спирте и эфире.

Примечания

1. Толуол нитруется очень легко, причем согласно правилу замещения образуется главным образом смесь *о*- и *п*-нитротолуола. Соотношение количества изомеров *о*-: *п*-: *м*- составляет 61—62% : 33% : 4%.

2. Во время нитрования толуола следует тщательно соблюдать описываемые условия, для того чтобы избежать образования побочных продуктов полинитропроизводных или продуктов окисления метильной группы.

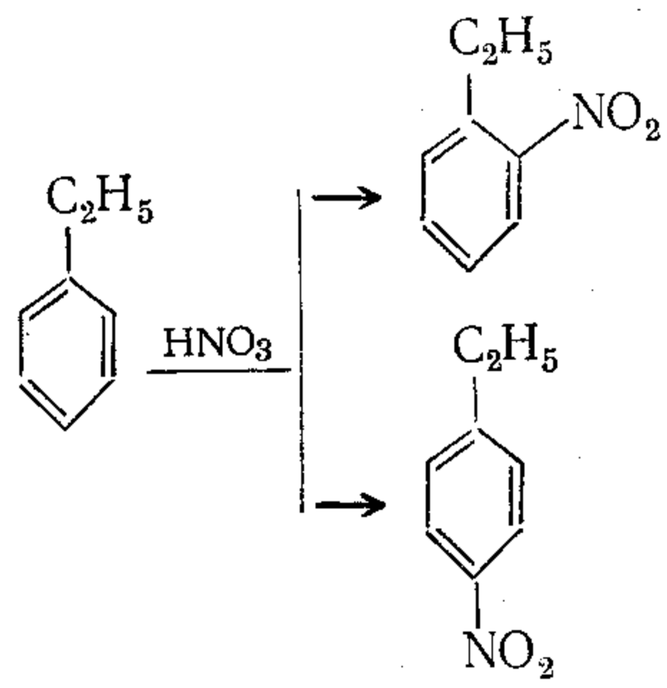
3. Это делается для того, чтобы отогнать не вошедший в реакцию толуол, который остается в результате нитрования при низкой температуре или при недостаточной концентрации азотной кислоты.

4. Тщательное разделение *о*- и *п*-изомеров довольно трудно. Лучше всего это достигается фракционной перегонкой в вакууме (первым отгоняется *о*-нитротолуол) с последующей кристаллизацией. Чистый *о*-нитротолуол (со следами *м*-изомера) можно также выделить из смеси, восстанавливая ее при комнатной температуре щелочным восстановителем (например, сульфидом натрия). В этих условиях только *п*-нитротолуол восстанавливается в *п*-толуидин, который легко отделить благодаря его основным свойствам.

---

* См. примечание 7 к работе 21, стр. 215.

23. *о-* И *п*-НИТРОЭТИЛБЕНЗОЛ*



Реактивы

Этилбензол (см. работу 65, стр. 302)	106 *г*
Азотная кислота ($d=1{,}459$)	80 *г* (55 *мл*)
Серная кислота ($d=1{,}84$)	123 *г* (67 *мл*)
Бикарбонат натрия	

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 2 *л*
Мешалка	
Воронка капельная	
Прибор для фракционной перегонки в вакууме с колонкой Видмера	
Воронка делительная	
Прибор для перегонки с водяным паром	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 2 *л*, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 106 *г* (1 моль) этилбензола и к нему, при охлаждении и энергичном перемешивании, из капельной воронки прибавляют смесь 55 *мл* (1,1 моля) азотной кислоты и 67 *мл* (1,2 моля) серной кислоты, регулируя скорость приливания таким образом, чтобы температура реакционной массы поддерживалась в интервале 25—30°. По окончании приливания смеси реакционную массу выдерживают 2 часа при комнатной температуре, затем в делительной воронке отделяют продукты нитрования от смеси кислот, тщательно промывают водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и отгоняют смесь *о-* и *п*-нитроэтилбензола с водяным паром. Полученное масло отделяют от водного слоя, сушат над сульфатом натрия и подвергают фракционной перегонке в вакууме при разрежении 10 *мм* рт. ст., собирая фракции, кипящие при температурах 111—114°, 114—118° и 118—120°.

Выход—около 50,2 *г* (33,2% от теоретического) *о*-нитроэтилбензола, 18,4 *г* промежуточной фракции и 65,1 *г* (43% от теоретического) *п*-нитроэтилбензола. Зная коэффициент лучепреломления, чистоту полученного продукта можно определить по формуле:

$$\% \text{ орто-изомера} = 14{,}080\,(1{,}5459 - n_D^{15})$$

$$n_D^{15} = n_D^t - 0{,}00052\,(15 - t)$$

Показатели лучепреломления чистого орто-изомера $n_D^{15}=1{,}5368$, чистого пара-изомера $n_D^{15}=1{,}5459$.

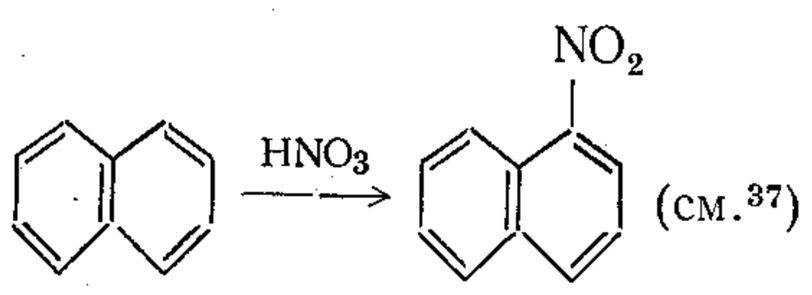
Другие методы получения

Имеющиеся в литературе методы нитрования этилбензола отличаются только составом нитрующей смеси[36].

---

* Проверил J. Wolf.

24. α-НИТРОНАФТАЛИН*



(см.[37])

Реактивы		Аппаратура	
Нафталин	50 *г*	Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 250 *мл*
Азотная кислота (d=1,4)	40 *г* (29 *мл*)	Мешалка механическая	
Серная кислота (d=1,84)	80 *г* (43 *мл*)	Стакан толстостенный	емк. 1 *л*
		Баня водяная	
		Стакан	емк. 400 *мл*
		Воронка Бюхнера	
		Колба Бунзена	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 250 *мл*, помещенную в водяной бане с проточной водой и снабженную механической мешалкой и термометром на 360°, доходящим почти до дна колбы, помещают 40 *г* азотной кислоты (d=1,4) и, при охлаждении и перемешивании, постепенно добавляют 80 *г* серной кислоты (d=1,84) (примечание 1). Затем к смеси кислот, при перемешивании, постепенно, небольшими порциями, добавляют 50 *г* (около 0,4 моля) растертого в порошок нафталина (примечание 2) с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала 40—50° (в случае необходимости колбу охлаждают проточной водой). По окончании добавления нафталина реакционную массу выдерживают 1 час при температуре 60°, выливают в стакан с 0,5 *л* холодной воды и удаляют воднокислотный слой. Сырой α-нитронафталин несколько раз кипятят по 15 мин. в стакане с 200 *мл* воды до исчезновения кислой реакции в жидкости, затем расплавленный α-нитронафталин при интенсивном механическом перемешивании тонкой струей выливают в стакан с 500 *мл* холодной воды, в которой он застывает в виде красновато-желтых зерен. Продукт отсасывают на воронке Бюхнера, сушат на фарфоровой тарелке и перекристаллизовывают из разбавленного спирта**.

Выход—около 60 *г* (89% от теоретического).

α-Нитронафталин кристаллизуется в виде длинных тонких желтых игл с т. пл. 61° и т. кип. 304°; в воде нерастворим, хорошо растворяется в спирте и еще лучше—в эфире и сероуглероде.

Примечания

1. Нафталин легко нитруется, образуя исключительно α-нитронафталин.

2. Нафталин должен быть хорошо измельчен, что достигается растиранием небольших порций его в фарфоровой ступке.

Другие методы получения

α-Нитронафталин получают также электролизом смеси нафталина и разбавленной азотной кислоты[38, 39].

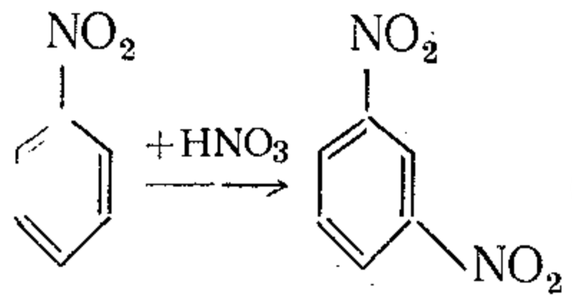
---

* Проверил J. Ciechanowski.

** См. примечание 4 работы 25, стр. 219.

25. *м*-ДИНИТРОБЕНЗОЛ*

(примечание 1)



(см. 40—43)

Реактивы

Нитробензол (см. работу 21, стр. 214)	20 *г*
Азотная кислота, дымящая (d=1,5)	30 *г* (20 *мл*)
Серная кислота, концентрированная	50 *г* (28 *мл*)
Этиловый спирт	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 250 *мл*
Холодильник обратный	
Стакан толстостенный	емк. 1 *л*
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Баня водяная	
Тарелка фарфоровая	

В круглодонную колбу емкостью 250 *мл*, снабженную обратным холодильником и помещенную в вытяжном шкафу, вливают 50 *г* концентрированной серной кислоты и осторожно, при тщательном перемешивании, добавляют 30 *г* дымящей азотной кислоты (d=1,5 и ни в коем случае не ниже 1,47). К смеси кислот добавляют несколько кусочков пористого фарфора и осторожно, шестью равным порциями, вносят 20 *г* (около 0,16 моля) чистого нитробензола, каждый раз тщательно перемешивая содержимое колбы. Смесь в течение 30 мин. нагревают на водяной бане, время от времени сильно встряхивая (примечание 2). Затем охлаждают и осторожно, при сильном перемешивании, реакционную смесь выливают (примечание 3) в стакан с 500 *мл* холодной воды, причем осаждается *м*-динитробензол. Осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают холодной водой, сушат на пористой тарелке и перекристаллизовывают из этилового спирта (примечание 4).

Выход—20—25 *г* (74—92% от теоретического).

м-Динитробензол—бесцветные пластинки или длинные иглы с т. пл. 89,8° и т. кип. 297°; очень хорошо растворяется в горячем спирте, хорошо—в бензоле (39,5% при температуре 18°) и толуоле; почти нерастворим в холодной воде.

м-Динитробензол ядовит, причем одинаково вредны как его пары, так и пыль; отравление может произойти даже в результате попадания его в организм через кожу.

Примечания

1. Главным продуктом нитрования нитробензола является *м*-динитробензол (93,2%), однако наряду с ним образуется небольшое количество *о*-динитробензола (6,4%) и еще меньшее — *п*-динитробензола (0,4%). Из них лучше всего растворяется в спирте *м*-динитробензол.

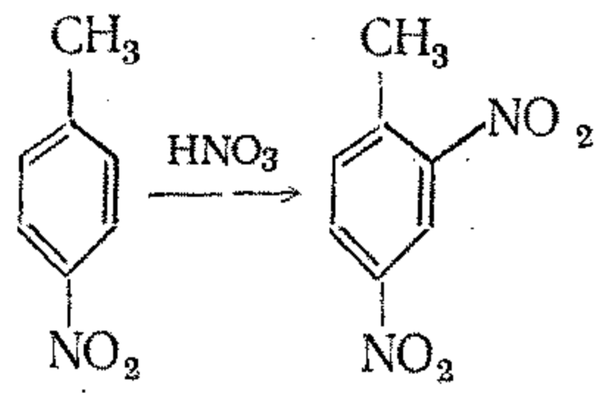
2. Сильное и частое перемешивание является главным условием для хорошего течения процесса нитрования. Колба и обратный холодильник должны быть укреплены на штативе при помощи пружинных зажимов, соединение между ними должно быть осуществлено посредством шлифов, так как выделяющиеся окислы азота разъедают пробку.

3. Энергичное перемешивание необходимо для того, чтобы получить продукт в виде отдельных кристаллов, а не в виде сплошной массы.

4. Для перекристаллизации продукта его растворяют в возможно малом количестве этилового спирта. Когда смесь остынет, кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают спиртом и сушат между листами фильтровальной бумаги. Если температура плавления будет слишком низкой, перекристаллизацию повторяют.

* Проверил J. Ciechanowski.

26. 2,4-ДИНИТРОТОЛУОЛ*



(см.[44])

Реактивы

n-Нитротолуол (см. работу 22, стр. 215))	28 *г*
Азотная кислота ($d=1{,}5$)	36 *г* (24 *мл*)
Серная кислота ($d=1{,}84$)	60 *г* (33 *мл*)
Метиловый спирт	
Лед	

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 300 *мл*
Воронка капельная	емк. 50 *мл*
Мешалка механическая	
Стакан	емк. 2 *л*
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Холодильник обратный	
Баня водяная	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 300 *мл*, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и термометром на 200°, доходящим почти до дна колбы (примечание 1), помещают 36 *г* дымящей азотной кислоты ($d=1{,}5$) и, при перемешивании и охлаждении колбы в бане с холодной водой, медленно и осторожно добавляют 60 *г* серной кислоты ($d=1{,}84$). К смеси кислот добавляют несколько кусочков битого стекла и медленно, небольшими порциями, вводят 28 *г* (0,2 моля) *n*-нитротолуола (примечание 2). Температура реакционной смеси не должна превышать 40—50°; в случае необходимости колбу охлаждают водой. По окончании реакции смесь нагревают на водяной бане при температуре 90—100° в течение 30 минут, охлаждают и выливают ее в стакан с 1000 *мл* ледяной воды. Затем отделяют водный слой, выделившиеся кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают холодной водой, тщательно отсасывают, сушат на пористой пластинке и перекристаллизовывают из небольшого количества кипящего метилового спирта. Полученные кристаллы вновь отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством метилового спирта и сушат между листами фильтровальной бумаги.

2,4-Динитротолуол (примечание 3) кристаллизуется в виде желтых игл с т. пл. 71° и т. кип. 300° (с разложением); он почти не растворим в холодной воде, растворим в спирте и эфире; обладает способностью взрываться; ядовит как в парах, так и в твердом виде (примечание 4).

Выход—25 *г* (67% от теоретического).

Примечания

1. Прибор помещают в вытяжном шкафу.

2. 2,4-Динитротолуол получают нитрованием *n*-нитро- или *o*-нитротолуола, или их смеси, полученной при нитровании толуола.

3. В связи со взрывчатыми свойствами 2,4-динитротолуола его нельзя ни перегонять, ни нагревать.

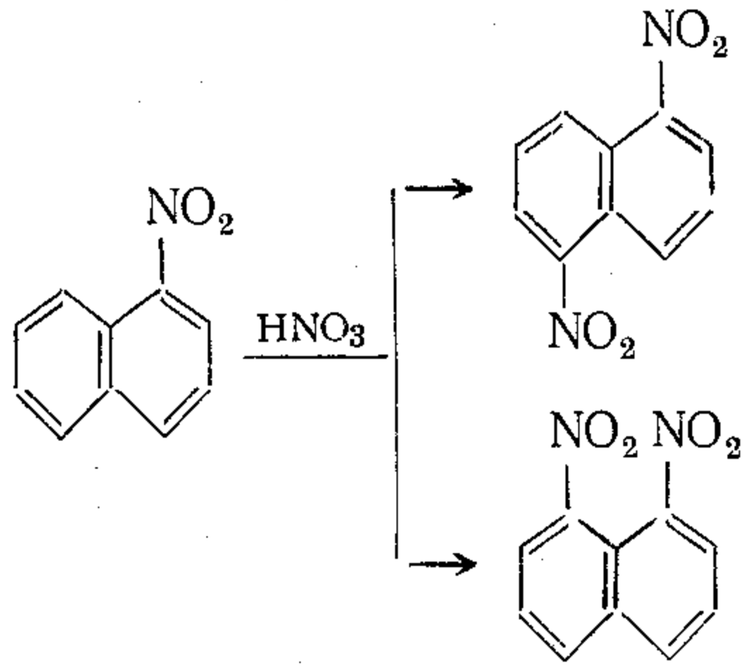
4. К нему нельзя прикасаться руками во избежание поражения кожи.

---

* Проверил J. Ciechanowski.

27. 1,5- И 1,8-ДИНИТРОНАФТАЛИН*

(примечание 1)



Реактивы

α-Нитронафталин (см. работу 24, стр. 218)	43 *г*
Серная кислота ($d=1{,}84$)	285 *г* (155 *мл*)
Азотная кислота ($d=1{,}4$)	35 *г* (25 *мл*)
Пиридин, технический	
Лед	
Этиловый спирт	

Аппаратура

Стакан фарфоровый	емк. 500 *мл*
Колба круглодонная	емк. 400 *мл*
Холодильник Либиха	
Воронка капельная	емк. 200 *мл*
Стакан	емк. 1 *л*
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Нагреватель для воронки	
Мешалка механическая	

В фарфоровый стакан емкостью 500 *мл* помещают 215 *г* серной кислоты ($d=1{,}84$) и растворяют в ней 43 *г* (0.25 моля) α-нитронафталина. Образовавшийся прозрачный раствор кремового цвета охлаждают льдом до 0° и, при перемешивании мешалкой, по каплям приливают из капельной воронки нитрующую смесь, состоящую из 35 *г* азотной кислоты ($d=1{,}4$) и 70 *г* серной кислоты ($d=1{,}84$), поддерживая температуру 0°. По мере образования динитронафталина раствор постепенно густеет и обесцвечивается. По окончании реакции смесь переносят в стакан с водой, осадок несколько раз промывают водой декантацией, а затем промывают на воронке Бюхнера до нейтральной реакции промывных вод, тщательно отсасывают и сушат на пористой тарелке. Для разделения 1,5- и 1,8-динитронафталина смесь в круглодонной колбе растворяют в техническом пиридине при нагревании (примечание 2). Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр в воронке с обогревателем. Выделившийся при охлаждении раствора 1,5-динитронафталин отфильтровывают, промывают этиловым спиртом и сушат. Фильтрат после отделения 1,5-динитронафталина переносят в круглодонную колбу, соединенную с холодильником Либиха, и отгоняют около $^2/_3$ пиридина. Остаток после перегонки переносят в стакан, охлаждают и получают 1,8-динитронафталин, который отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают этиловым спиртом и сушат. Выход 1,5-динитронафталина—около 12 *г* (22% от теоретического), 1,8-динитронафталина—около 35 *г* (64% от теоретического). 1,5-Динитронафталин кристаллизуется в виде игл с т. пл. 216°; он мало растворим в обычных растворителях. 1,8-Динитронафталин кристаллизуется в виде таблеток с т. пл. 170°; он также плохо растворяется в обычных растворителях.

Примечания

1. При нитровании α-нитронафталина образуется почти исключительно смесь 1,8- и 1,5-динитронафталина, приблизительно в отношении 2 : 1.

---

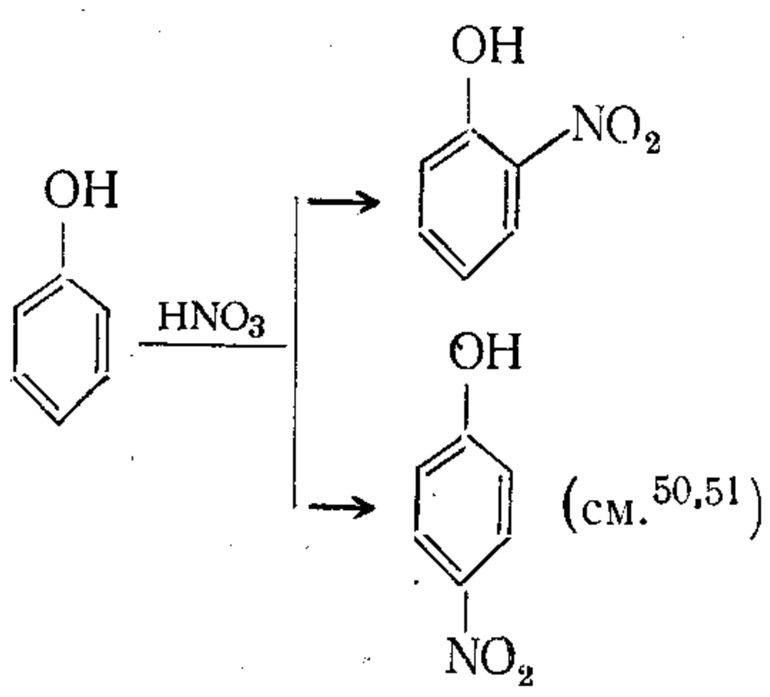
* Проверил J. Ciechanowski.

2. Для разделения изомеров можно также использовать их неодинаковую растворимость в концентрированной серной кислоте. Для этого приведенную методику нужно изменить следующим образом: 50 *г* α-нитронафталина растворяют в 300 *г* серной кислоты ($d=1{,}84$) и нитруют при температуре 0° смесью 26 *г* азотной кислоты ($d=1{,}4$) и 130 *г* серной кислоты ($d=1{,}84$). Реакционную смесь нагревают до 90°, пока образующиеся динитросоединения полностью не растворятся. По охлаждении смеси до 20° почти полностью выпадает 1,5-динитронафталин, который отсасывают на воронке с пористым дном или через асбестовый фильтр на воронке Бюхнера. Из фильтрата водой (осторожно!) высаживают 1,8-динитронафталин.

Другие методы получения

1,5- и 1,8-Динитронафталин получается нитрованием нафталина[45—49].

28. *о*- И *п*-НИТРОФЕНОЛ*



(см.[50,51])

Реактивы

Фенол (см. работу 153, стр. 442, и 162, стр. 459)	23,5 *г*
Серная кислота ($d=1{,}84$)	50 *г* (27 *мл*)
Нитрат натрия	40 *г*
Сода	
Соляная кислота, 2%-ная	250 *г* (250 *мл*)
Лед	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 250 *мл*
Воронка капельная	емк. 50 *мл*
Стакан	емк. 500 *мл*
Прибор для перегонки с паром	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	

В круглодонной колбе на 250 *мл*, снабженной термометром (на 100°), доходящим почти до дна, и капельной воронкой, растворяют 40 *г* нитрата натрия в 100 *мл* воды. К еще теплому раствору добавляют, при перемешивании, 50 *г* серной кислоты ($d=1{,}84$) (примечание 1). Смесь охлаждают до 20° и по каплям приливают к ней смесь 23,5 *г* (около 0,25 моля) предварительно расплавленного фенола и 3 *мл* воды. Во время нитрования нужно часто сильно встряхивать содержимое колбы и следить, чтобы температура реакционной смеси не превышала 20°. Смесь выдерживают 2 часа, часто и сильно встряхивают, затем выливают в двойной объем воды и выдерживают до тех пор, пока маслообразный продукт реакции не отделится от водного слоя и не осядет на дно колбы. Водный слой осторожно сливают, а остаток 2—3 раза промывают водой и перегоняют с водяным паром (примечание 2), причем отгоняется *о*-нитрофенол в виде желтоватой жидкости, а *п*-нитрофенол остается в колбе. Перегонку считают оконченной, если из пробы нескольких *мл* бесцветного дистиллята

* Проверил J. Ciechanowski.

по охлаждении не выделяется кристаллический осадок. Выделившиеся кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, сушат на воздухе, затем отжимают между листами фильтровальной бумаги (примечание 3) и получают практически чистый *о*-нитрофенол (примечание 4).

Остаток после отгонки с паром состоит из нелетучего *п*-нитрофенола. После охлаждения колбу на 30 минут помещают в баню со льдом и выделившийся сырой *п*-нитрофенол отсасывают на воронке Бюхнера (примечание 5). Сырой продукт нагревают до кипения в 250 *мл* разбавленной 2%-ной соляной кислоты со щепоткой угля в течение 10—15 минут и фильтруют горячим через предварительно нагретую воронку Бюхнера. Фильтрат оставляют на 24 часа, выделившийся *п*-нитрофенол отсасывают и сушат между листами фильтровальной бумаги. Упаривание фильтрата дает еще дополнительно небольшое количество *п*-нитрофенола. Продукт должен быть бесцветным или почти бесцветным и не иметь запаха.

Выход—12 *г* *о*-нитрофенола (31% от теоретического) и около 8 *г* (23% от теоретического) *п*-нитрофенола.

о-Нитрофенол кристаллизуется в виде желтых игл с характерным резким запахом; т. пл. 45°, т. кип. 214,5°, мало растворим в холодной воде; хорошо растворим в горячей воде, спирте и эфире; отгоняется с водяным паром.

п-Нитрофенол кристаллизуется в виде бесцветных призм, без запаха, т. пл. 113,6°, т. кип. 279° (с разложением). Растворяется в горячей воде, спирте и эфире.

о-Нитрофенол имеет желтую окраску, *п*- и *м*-изомеры бесцветны. Соли же всех трех нитрофенолов обладают интенсивной окраской: *о*-нитрофенола—оранжево-красной, *м*-нитрофенола—оранжево-желтой и *п*-нитрофенола—интенсивно желтой. *п*- и *м*-Нитрофенолы вместе с α-динитрофенолом применяют в качестве индикаторов при колориметрическом определении pH.

Оба нитрофенола растворяются в водном растворе NaOH. Нитрофенолы вытесняют углекислоту из раствора соды. С хлорным железом *п*-нитрофенол дает, в отличие от *о*-нитрофенола, красно-фиолетовое окрашивание.

Примечания

1. Фенол нитруется крайне легко. Применение для нитрования фенола обычной смеси азотной и серной кислот и даже одной разбавленной азотной кислоты приводит к образованию смолоподобных побочных продуктов окисления и полимеризации, снижающих выход главного продукта реакции. В связи с этим лучше всего вести нитрование смесью нитрата натрия или калия с серной кислотой в водном растворе.

2. Приемник нужно охлаждать водой со льдом. Если *о*-нитрофенол застынет в холодильнике и полностью забьет его внутреннюю трубку, нужно на короткое время выключить воду в холодильнике. Пар расплавит застывший продукт, который стечет в приемник, после чего нужно медленно и осторожно включить воду в холодильник.

3. *о*-Нитрофенол нельзя сушить в сушильном шкафу или в вакуум-эксикаторе ввиду его большой летучести, и хранить его нужно в плотно закупоренных банках.

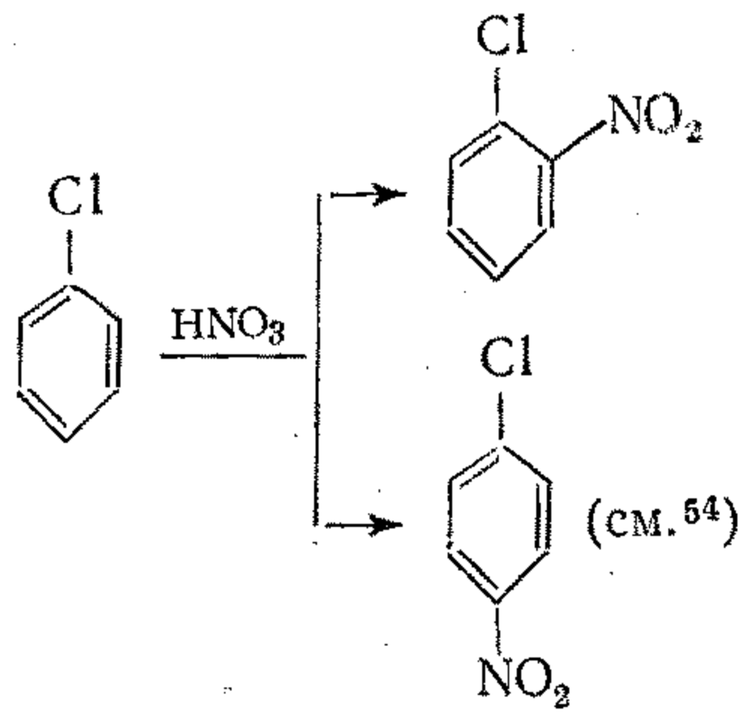
4. Если *о*-нитрофенол не будет достаточно чистым (несоответствующая температура плавления, темное окрашивание), его следует повторно перегнать с водяным паром или перекристаллизовать из метилового спирта. Для этого его растворяют в небольшом количестве кипящего метилового спирта в колбе с обратным холодильником и, при перемешивании, по каплям, добавляют воду до появления мути: тогда снова добав-

ляют несколько капель спирта до исчезновения мути и быстро охлаждают раствор, время от времени добавляя несколько капель спирта и поддерживая раствор прозрачным до начала выпадения кристаллов *о*-нитрофенола. С момента начала кристаллизации до ее окончания содержимое колбы тщательно перемешивают и охлаждают льдом. Продукт отсасывают на воронке Бюхнера и сушат между листами фильтровальной бумаги. 5. Некоторые авторы рекомендуют выделять сырой *п*-нитрофенол в виде натриевой соли. Однако это нецелесообразно, так как едкий натр вызывает сильное осмоление продукта.

Другие методы получения

о- и *п*-Нитрофенолы получают действием едкого натра на *о*- или *п*-хлорнитробензол под давлением[52]. Можно также получать их действием двуокиси азота на фенол в безводном растворителе, например в бензоле или петролейном эфире[53].

29. *о*- И *п*-НИТРОХЛОРБЕНЗОЛ*



Реактивы

Хлорбензол	22,5 *г*
Азотная кислота ($d=1,5$)	15 *г* (10 *мл*)
Этиловый спирт	61 *г* (75 *мл*)

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 50 *мл*
Стакан	емк. 200 *мл*
Дефлегматор	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Воздушный холодильник	

В стакан емкостью 200 *мл*, помещенный в вытяжном шкафу, наливают 22,5 *г* (0,2 моля) хлорбензола и осторожно, при перемешивании, медленно добавляют 15 *г* азотной кислоты ($d=1,5$) (примечание 1). Смесь оставляют на 24 часа в холодном месте, затем выливают на лед, причем выделяются *п*-нитрохлорбензол в виде кристаллов и *о*-нитрохлорбензол в виде масла. Кристаллы отделяют декантацией, тщательно отсасывают на воронке Бюхнера и перекристаллизовывают из горячего спирта. Для этого осадок растворяют в возможно малом количестве кипящего спирта; по охлаждении выпадают кристаллы достаточно чистого *п*-нитрохлорбензола.

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

Выход *п*-нитрохлорбензола составляет 21 *г* (67% от теоретического), а *о*-нитрохлорбензола 9 *г* (28% от теоретического). *п*-Нитрохлорбензол кристаллизуется в виде призм или пластинок с т. пл. 85° и т. кип. 242°. *о*-Нитрохлорбензол образует иглы с т. пл. 33° и т. кип. 245,7°. Оба ве-

* Проверил J. Ciechanowski.

щества не растворяются в воде, растворяются в спирте и эфире, обладают запахом, напоминающим запах нитробензола, но более острым; они также ядовиты и раздражают кожу.

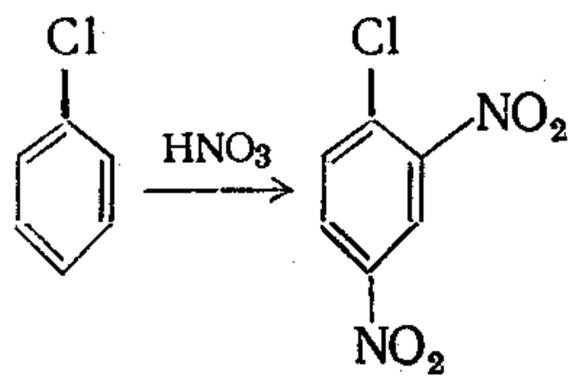
Примечание

1. Нитрование хлорбензола дает смесь *о*- и *п*-нитрохлорбензолов в отношении приблизительно 1 : 2.

Другие методы получения

о-Нитрохлорбензол получают из *о*-нитроанилина методом диазотирования[55], а *п*-нитрохлорбензол—аналогично из *п*-нитроанилина[56].

30. 1-ХЛОР-2,4-ДИНИТРОБЕНЗОЛ*



(см.[57])

Реактивы		Аппаратура	
Хлорбензол	20 *г*	Колба круглодонная	емк. 200 *мл*
Азотная кислота (d=1,5)	75 *г* (50 *мл*)	2 воронки капельные	емк. 50 и 250 *мл*
Серная кислота (d=1,84)	92 *г* (50 *мл*)		
Этиловый спирт	75 *г* (90 *мл*)	Стакан толстостенный	емк. 1 *л*
		Баня водяная	
		Воронка Бюхнера	
		Колба Бунзена	
		Холодильник обратный	

В круглодонную колбу емкостью 200 *мл*, снабженную термометром на 200°, достающим почти до дна, и капельной воронкой, наливают 75 *г* дымящей азотной кислоты (d=1,5). Колбу помещают в вытяжном шкафу и из капельной воронки по каплям, медленно, приливают 20 *г* (около 0,18 моля) хлорбензола (примечание 1). Капли хлорбензола растворяются в кислоте; нужно следить, чтобы температура смеси не превышала 55°, и в случае необходимости охлаждать колбу холодной водой. По окончании приливания хлорбензола к образовавшемуся красному раствору добавляют 92 *г* серной кислоты (d=1,84), хорошо перемешивая содержимое колбы. При этом смесь разогревается и выделяется хлординитробензол в виде желтого масла. Затем колбу, часто встряхивая, нагревают на водяной бане в течение одного часа и реакционную массу выливают в стакан с мелко измельченным льдом, причем хлординитробензол застывает. Через 2 часа его отсасывают на воронке Бюхнера и промывают водой до тех пор, пока промывные воды не будут иметь нейтральной реакции. Полученный осадок хорошо отжимают между листами фильтровальной бумаги и растворяют при нагревании в этиловом спирте (примечание 2). После охлаждения раствора выделяется хлординитробензол (примечание 3).

Выход—около 34 *г* (94% от теоретического).

1-Хлор-2,4-динитробензол образует желтоватые кристаллы и существует в виде трех различных кристаллических форм, обладающих различной температурой плавления: α- с т. пл. 53,4°, β- с т. пл. 43° и γ- с т. пл. 27° и общей т. кип. 315°. Продукт, полученный по описанной методике, имеет т. пл. 52°.

---

* Проверил J. Ciechanowski.

1-Хлор-2,4-динитробензол не растворяется в воде, растворяется в спирте и эфире, ядовит и действует раздражающе на кожу и слизистые оболочки. Вредными являются и его растворы даже при концентрации 0,003%.

Атом хлора в 1-хлор-2,4-динитробензоле очень подвижен, поэтому соединение это используется как исходный материал для получения 2,4-динитрофенола, 2,4-динитроанилина и 2,4-динитродифениламина.

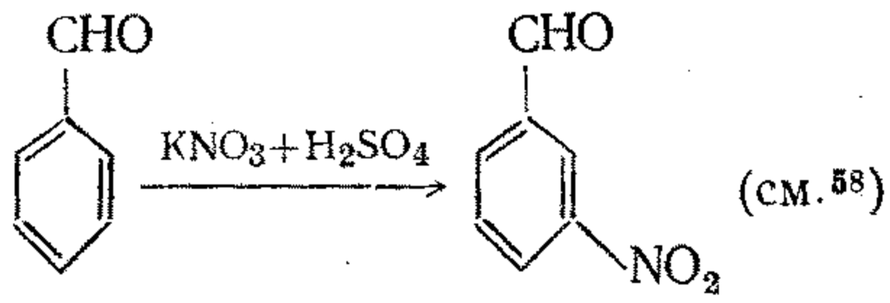
Примечания

1. Хлорбензол нитруется очень легко. На первой стадии реакции происходит внедрение только одной нитрогруппы: образуется смесь *о*-и *п*-хлорбензола в отношении 30%: 70%; из двух последних легче нитруется *о*-производное, однако в конечном итоге оба изомера дают одно и то же динитросоединение 1-хлор-2,4-динитробензол.

2. Для экстрагирования хлординитробензола нельзя употреблять большого количества спирта. Часть продукта должна оставаться нерастворенной даже при нагревании. Необходимое количество спирта— около 90 *мл*.

3. Во время работы с хлординитробензолом следует соблюдать осторожность, так как он причиняет ожоги. Нельзя также вдыхать его пары или дотрагиваться до его растворов или кристаллов.

31. *м*-НИТРОБЕНЗАЛЬДЕГИД*



(см.[58])

Реактивы

Бензальдегид (см. работу 216, стр. 556)	100 *г*
Нитрат калия	110 *г*
Серная кислота (d=1,84)	400 *мл*
Сода	10 *г*

Аппаратура

Стакан толстостенный	емк. 1 *л*
Стакан	емк. 1 *л*
Мешалка механическая	
Воронка капельная	
Термометр для низких температур	
Колба коническая	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	

В толстостенном стакане емкостью 1 *л*, снабженном механической мешалкой и капельной воронкой, растворяют при комнатной температуре 110 *г* (1,09 моля) нитрата калия и 400 *мл* концентрированной серной кислоты. Стакан помещают в баню со смесью льда с солью и, при температуре 0° и сильном перемешивании, из капельной воронки медленно приливают 100 *г* (0,94 моля) бензальдегида, поддерживая температуру в пределах от 0 до 5°. По окончании приливания бензальдегида перемешивание продолжают еще 1,5 часа, и затем густую, окрашенную в оранжевый цвет реакционную массу выливают в стакан емкостью 1 *л*, содержащий 200 *г* измельченного льда. Выделившийся осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 200 *мл* 5%-ного раствора соды и еще несколько раз холодной водой, тщательно отжимают и сушат в вакуум-эксикаторе.

Выход—118 *г* (82,8% от теоретического); т. пл. 58—60°. Полученный таким образом продукт вполне пригоден для дальнейшей работы. Перекристаллизовать его можно из бензола или лигроина.

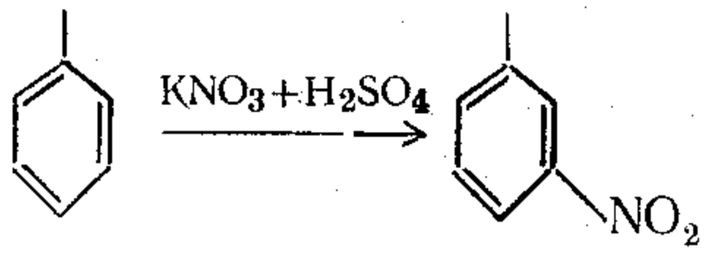
Проверила D. Kozłowska.

Другие методы получения

м-Нитробензальдегид получают нитрованием бензальдегида смесью дымящей азотной кислоты и концентрированной серной кислоты[59].

32. *м*-НИТРОБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА*

(примечание 1)



(см.[60,61])

Реактивы

Бензойная кислота	24,4 *г*
Серная кислота ($d=1{,}84$)	115 *г* (62,5 *мл*)
Нитрат калия	49 *г*
Едкий барий	65 *г*
Соляная кислота, 10%-ная	

Аппаратура

Стакан фарфоровый или толстостенный стеклянный	емк. 2 *л*
Прибор для перегонки с водяным паром	
Колба круглодонная	емк. 200 *мл*
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Баня водяная	
Мешалка механическая	
Нагреватель для горячего фильтрования	

В фарфоровый стакан емкостью 2 *л* наливают 115 *г* концентрированной серной кислоты ($d=1{,}84$) и нагревают его на водяной бане до температуры 70°. Затем удаляют из бани воду, включают мешалку и, при перемешивании, постепенно прибавляют к кислоте мелко измельченную смесь 24,4 *г* (0,2 моля) чистой бензойной кислоты (примечание 2) и 49 *г* нитрата калия. Температура реакционной массы не должна превышать 80°; в случае необходимости ее охлаждают холодной водой. Затем реакционную массу нагревают на водяной бане при температуре 80—90° до тех пор, пока на ее поверхности не образуется масляный слой нитробензойной кислоты, который после охлаждения затвердевает. Нижний слой, содержащий $KHSO_4$ и H_2SO_4, отделяют, а оставшийся осадок промывают водой и дважды расплавляют под водой, сливая каждый раз водный слой. Затем продукт перегоняют с водяным паром для отделения непрореагировавшей бензойной кислоты (примечание 3). Сырую *м*-нитробензойную кислоту растворяют в 20-кратном (по весу) количестве воды и обрабатывают горячим раствором едкого бария до слегка щелочной реакции (примечание 4). Затем добавляют 1 *л* воды и кипятят смесь до полного растворения осадка. Горячий раствор фильтруют через обогреваемую воронку и после охлаждения фильтрата выпавшие кристаллы бариевой соли *м*-нитробензойной кислоты отсасывают на воронке Бюхнера.

Для получения свободной *м*-нитробензойной кислоты полученную бариевую соль нагревают с 10%-ной соляной кислотой; после охлаждения смеси выпадает *м*-нитробензойная кислота, которую отсасывают на воронке Бюхнера, промывают холодной водой и перекристаллизовывают из горячей воды.

Выход—около 18 *г* (около 54% от теоретического).

м-Нитробензойная кислота кристаллизуется в виде бесцветных пластинок с т. пл. 141°; в холодной воде растворяется плохо (1 : 425), в горячей воде—лучше (1 : 10); хорошо растворяется в спирте и эфире; бариевая соль кристаллизуется с четырьмя молекулами воды.

---

* Проверил J. Ciechanowski.

Примечания

1. Во время нитрования бензойной кислоты в качестве главного продукта реакции образуется *м*-нитробензойная кислота. Одновременно образуется также некоторое количество *о*-нитробензойной и немного *п*-нитробензойной кислоты. Удаление последних представляет собой довольно кропотливую операцию. Для того чтобы получить чистый продукт и избежать этих затруднений, вместо самой бензойной кислоты нужно нитровать ее метиловый эфир. В этом случае образуется почти чистый метиловый эфир *м*-нитробензойной кислоты, из которого гидролизом можно получить чистую *м*-нитробензойную кислоту.

2. Техническая бензойная кислота содержит иногда довольно большое количество хлора, который частично выделяется во время нитрования в виде хлористого водорода. Из такой бензойной кислоты нельзя получить ее нитропроизводные с хорошим выходом, поэтому для нитрования следует применять только чистую бензойную кислоту.

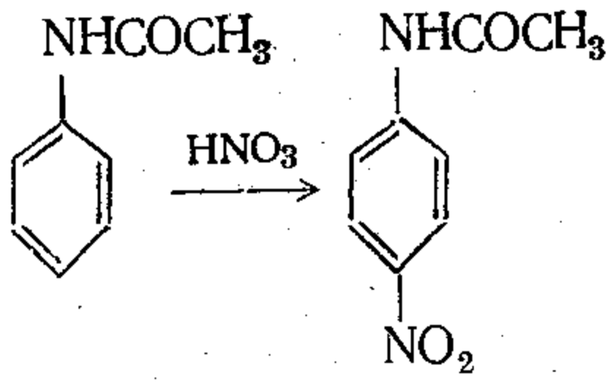
3. Если нитрование было хорошо проведено, нет необходимости в отгонке.

4. *м*-Нитробензойная кислота очищается через бариевую соль, которая мало растворима в холодной воде (1 : 265).

Другие методы получения

м-Нитробензойную кислоту получают окислением 3-нитротолуола действием $KMnO_4$[62], нитрованием бензотрихлорида с последующим гидролизом полученного продукта[63], нитрованием метилового эфира бензойной кислоты и гидролизом полученного нитроэфира[64].

33. *п*-НИТРОАЦЕТАНИЛИД*



(см.[65,66])

Реактивы

Ацетанилид (см. работу 124, стр. 390)	13,5 *г*
Азотная кислота, 68%-ная	9,4 *г*
Серная кислота, 92%-ная	50 *мл*
Уксусная кислота, ледяная	10 *мл*
Бикарбонат натрия	3 *г*
Этиловый спирт	100 *мл*

Аппаратура

Стакан высокий	емк. 200 *мл*
Стакан	емк. 400 *мл*
Колба коническая	емк. 200 *мл*
Холодильник обратный	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	

В высокий стакан емкостью 200 *мл* наливают 45 *мл* серной кислоты и 10 *мл* ледяной уксусной кислоты; смесь охлаждают до комнатной температуры и, при механическом перемешивании, порциями вносят 13,5 *г* (0,1 моля) мелко измельченного сухого ацетанилида. Содержимое стакана охлаждают до 0° и, при сильном перемешивании, по каплям добавляют охлажденную нитрующую смесь, состоящую из 9,4 *г* (около 0,1 моля) 68%-ной азотной кислоты и 9,0 *г* серной кислоты. Температура реакции не должна превышать 5°, так как при более высокой температуре образуется большое количество орто-изомера. По окончании приливания смесь выдерживают 3—4 часа при температуре 3—5°, затем выливают ее в 250 *мл* воды со льдом. Выделившийся бесцветный осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают несколько раз холодной водой со льдом,

* Проверила N. Porowska.

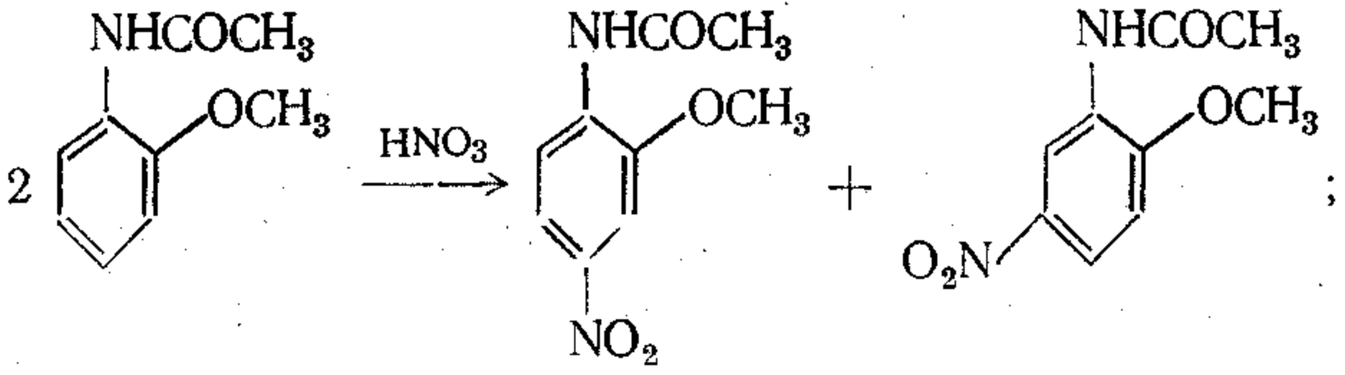
а затем 3%-ным раствором бикарбоната натрия. Сырой *п*-нитроацетанилид кристаллизуется из этилового спирта.

Выход—12,5—13 *г* (70—72% от теоретического).

п-Нитроацетанилид—бесцветные кристаллы с т. пл. 212,5—214°.

34. 5-НИТРО-2-АМИНОАНИЗОЛ*

(5-нитро-2-амино-1-метоксибензол)



(см.[67])

Реактивы

Ацетил-*о*-анизидин (см. работу 125, стр. 391)	82,5 *г*
Азотная кислота (d=1,42)	825 *г*
Соляная кислота, 20%-ная	420 *мл*
Лед	
Поваренная соль	

Аппаратура

Стакан	емк. 2 *л*
Колба круглодонная	емк. 1 *л*
Холодильник обратный	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Баня ледяная	

А. Смесь изомерных нитроацетиланизидинов

К 825 *г* азотной кислоты (d=1,42), охлажденной до температуры ниже 0°, порциями, при энергичном перемешивании, прибавляют 82,5 *г* (0,5 моля) ацетил-*о*-анизидина. Скорость добавления его регулируют таким образом, чтобы температура смеси не превышала 0° (реакция экзотермическая). Обычно это длится около 1 часа; продолжительность реакции зависит от интенсивности охлаждения колбы с реакционной смесью в ледяной бане (примечание 1). Уже при прибавлении первых порций начинается выделение кристаллического осадка и постепенно образуется густая масса кристаллов. По окончании добавления всего ацетил-*о*-анизидина реакционную смесь выдерживают 30 минут при охлаждении, затем осадок отсасывают на воронке Бюхнера (примечание 2), промывают водой до нейтральной реакции на лакмус и сушат.

Б. 5-Нитро-2-аминоанизол

В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, нагревают до кипения 420 *мл* 20%-ной соляной кислоты. В горячую кислоту вводят все полученное количество нитроацетиланизидина и выдерживают при температуре кипения 10 минут, причем весь осадок должен полностью раствориться. Более 10 минут нагревать не рекомендуется, так как в этом случае выход продукта снижается. Затем содержимое колбы переносят в большую чашку, охлаждаемую охладительной смесью. Через короткое время выпадает желтый кристаллический осадок 5-нитро-2-аминоанизола (примечание 3). Кристаллы отсасывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из спирта.

Выход—35 *г* (45% от теоретического, считая на ацетил-*о*-анизидин).

---

* Проверили E. Borowski и Z. Ledóchowski.

5-Нитро-2-аминоанизол легко растворяется в кипящем спирте и плохо растворяется в холодном спирте. Кристаллизуется в виде светло-желтых игл с т. пл. 140°.

Примечания

1. При получении большого количества продукта нитрование продолжается несколько часов. Это время можно уменьшить, применяя для охлаждения более эффективные смеси, чем смесь льда с солью.

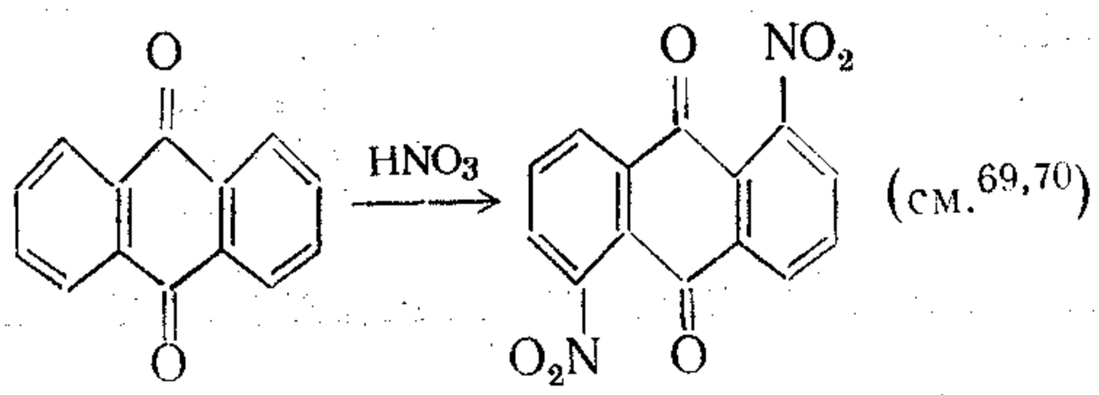
2. Для лучшего отсасывания осадок можно разбавить произвольным количеством воды (препарат в воде практически нерастворим).

3. Кислый фильтрат содержит некоторое количество 4-нитро-2-аминоанизола, который можно выделить, разбавляя фильтрат водой и нейтрализуя содой; выделившийся осадок очищают перекристаллизацией из спирта.

Другие методы получения

5-Нитро-2-аминоанизол получают также избирательным восстановлением 2,5-динитроанизола сернистым аммонием[68]. Однако описанный метод заслуживает предпочтения благодаря лучшим выходам и относительной легкости получения чистого продукта.

35. 1,5-ДИНИТРОАНТРАХИНОН*



(см.[69,70])

Реактивы

Антрахинон	15 *г*
Серная кислота ($d=1{,}84$)	68 *г* (37 *мл*)
Азотная кислота ($d=1{,}5$)	15 *г* (10 *мл*)
Этиловый спирт	49 *г* (60 *мл*)
Нитробензол	

Аппаратура

2 стакана фарфоровых	емк. 300 *мл*
Колба круглодонная	емк. 100 *мл*
Холодильник обратный	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Стакан толстостенный	емк. 1 *л*

В узкий фарфоровый стакан емкостью 300 *мл* наливают 68 *г* серной кислоты ($d=1{,}84$), охлаждают до 0° и растворяют в ней 15 *г* (0,072 моля) антрахинона (примечание 1). К этому раствору, при сильном перемешивании, прибавляют 15 *г* азотной кислоты ($d=1{,}5$), предварительно охлажденной до 0° водой со льдом в таком же стакане. Стакан накрывают и оставляют на 4 суток. При этом выпадает желтый осадок 1,5-динитроантрахинона с примесью других изомеров. Осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой до исчезновения кислой реакции промывных вод и сушат между листами фильтровальной бумаги.

Для получения чистого продукта, не содержащего других изомеров, полученный динитроантрахинон нагревают в 60 *мл* спирта с обратным холодильником и фильтруют горячим; 1,5-динитроантрахинон остается на фильтре (примечание 2); для очистки его перекристаллизовывают из нитробензола.

Выход—14—15 *г* (65—70% от теоретического).

1,5-Динитроантрахинон кристаллизуется в виде светло-желтых игл (из нитробензола) с т. пл. 420—422°. Он не растворяется в воде и очень мало растворяется в спирте, хорошо растворяется в горячем нитро-

* Проверил J. Ciechanowski.

бензоле и ксилоле. В горячей серной кислоте он растворяется с трудом, образуя желтый раствор, который при охлаждении становится темно-бронзовым; при выливании такого раствора в воду выпадает красно-фиолетовый осадок; раствор его в щелочах обладает голубоватой окраской.

Примечания

1. Осторожное нитрование раствора антрахинона в серной кислоте азотной кислотой (1 моль) дает в качестве основного продукта реакции α-нитроантрахинон. Нитрование в тех же условиях избытком азотной кислоты дает смесь динитроантрахинонов, которая состоит главным образом из 1,5-динитроантрахинона, небольшого количества 1,8-динитроантрахинона и незначительного количества 1,6- или 1,7-динитроантрахинона.

2. Из изомерных динитроантрахинонов, образующихся при нитровании антрахинона, хуже всего растворяется в спирте 1,5-динитроантрахинон.

Другие методы получения

1,5-Динитроантрахинон получают также нитрованием 1-нитроантрахинона[71].

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Helferich, R. Streeck, E. Günther, J. prakt. Chem., [2], **151**, 251 (1938).
2. Gr. C. Kuker, R. W. Bost, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2469 (1939).
3. М. И. Коновалов, Ber., **28**, 1855 (1895).
4. А. И. Титов, ЖОХ, **7**, 1695 (1937).
5. С. С. Наметкин, ЖРФХО, **42**, 581 (1910).
6. В. В. Марковников, Ber., **33**, 1906 (1900).
7. М. И. Коновалов, Ber., **28**, 1860 (1895).
8. М. И. Коновалов, Ber., **28**, 1856 (1895).
9. Н. Н. Ворожцов мл., ЖХП, **6**, 21 (1947).
10. T. Urbański, J. Giedrojć, Roczniki Chem., **18**, 125 (1938).
11. М. И. Коновалов, С. r., **121**, 652 (1895).
12. W. Leuchhold, C., **1929**, II, 2886; ЖХП, **6**, 805 (1929).
13. G. Reddelien, J. prakt. Chem., **91**, 213 (1915).
14. Wolffenstein, Böters, герм. пат. 194884.
15. L. Vignon, Bull. Soc. chim., [4], **27**, 547 (1920).
16. Wolffenstein, Paar, Ber., **46**, 589 (1913).
17. Westheimer, Karasch, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1871 (1946).
18. Noelting, Stoecklin, Ber., **24**, 566 (1891).
19. Kattenbach, C., **1928**, I, 1474.
20. Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, 1955, стр. 140.
21. H. H. Hodgson, J. S. Whitehurst, J. Chem. Soc., **1945**, 202.
22. G. Bacharach, J. Am. Chem. Soc., **49**, 1522 (1927); Ber., **64**, 2136 (1931).
23. М. И. Коновалов, Х. Гуревич, ЖРФХО, **37**, 537 (1905).
24. K. J. P. Orton, J. Chem. Soc., **81**, 806 (1902).
25. Angeli, Alessandri, C., **1911**, I, 1420.
26. Pictet, Khotinsky, Ber., **40**, 1163 (1907).
27. Francis, Ber., **39**, 3801 (1906).
28. Stoermer, Ber., **31**, 2524 (1898).
29. A. Deninger, J. prakt. Chem., [2], **42**, 550 (1890).
30. T. Urbański, M. Słoń, Roczniki Chem., **16**, 466 (1936).
31. M. Battegay, A. Rasumejew, англ. пат. 262097; C., **1927**, II, 2352.
32. A. Schaarschmidt, Ber., **57**, 2065 (1924).
33. Mitscherlich, Ann. phys., **31**, 625 (1834).
34. Ullmanns, Enzyklopädie d. techn. Chemie, B. 2, 1915, стр. 371.
35. Beilstein, Kuhlberg, Ann., **155**, 4 (1870).
36. Ford-Moore, Rydon, J. Chem. Soc., **1946**, 681.
37. Triller, герм. пат. 100417; C. **1899**, I, 720.
38. Piria, Ann., **78**, 32 (1851).

39. Beilstein, Kuhlberg, Ann., **169**, 82 (1873).
40. H. Erdmann, Anleitung z. Darst. org. Präparate, Stuttgart, 1894.
41. Deville, Ann. Chim., [3], **3**, 187 (1840).
42. Muspratt, A. W. Hofmann, Ann., **57**, 214 (1846).
43. F. Beilstein, A. Kurbatow, Ann., **176**, 43 (1875).
44. W. H. Gibson, Duckham, Fairbairn, J. Chem. Soc., **121**, 278 (1922).
45. Lautemann, De Aguiar, Bull. Soc. chim., [2], **3**, 257 (1865).
46. De Aguiar, Ber., **2**, 220 (1869); **5**, 371 (1872).
47. F. Beilstein, Kuhlberg, Ann., **169**, 85 (1873).
48. Friedländer, Ber., **32**, 3531 (1899).
49. Scherzer, C. **1900**, I, 409.
50. A. Hofmann, Ann., **103**, 347 (1857).
51. Fritsche, J. prakt. Chem., (1), **73**, 296 (1858).
52. А. Энгельгардт, П. Лачинова, *ЖРФХО, 2, 118 (1870).*
53. Auwers, Ber., **35**, 456 (1902).
54. Hollemann, de Bruyn, Rec. trav. chim., **19**, 189 (1900).
55. Ullmann, Ber., **29**, 1879 (1896).
56. Willstätter, Kalb, Ber., **39**, *3478 (1906).*
57. Jungfleisch, Ann. chim., [4], **15**, 231 (1868).
58. Ehrlich, Ber., **15**, 2010 (1882).
59. Widman, Ber., **13**, 676 (1880).
60. Holleman, Ber., **39**, 1716 (1906).
61. Hübner, Ann., **222**, 72 (1884).
62. Bigelow, J. Am. Chem. Soc., **41**, 1573 (1919).
63. Holleman, Vermeulen, De Mooy, Rec. trav. chim., **33**, 26 (1914).
64. Камм, Сегюр, Синтезы органических препаратов, т. I, Издатинлит, 1949, стр. 295.
65. F. Beilstein, A. Kurbatow, Ann., **197**, 75 (1879).
66. A. F. Holleman, C. H. Sluiter, Rec. trav. chim., **25**, 208 (1905).
67. Van Erp, J. prakt. Chem., **127**, 28 (1930).
68. Vermeulen, Rec. trav. chim., **25**, 18 (1906).
69. Römer, Ber., **16**, 363 (1883).
70. Герм. пат. 167699; C., **1906**, I, 1070.
71. Römer, Ber., **16**, 369 (1883).

ГЛАВА VII

НИТРОЗИРОВАНИЕ*

Нитрозогруппу —N=O можно ввести в органическое соединение двумя путями: путем непосредственного замещения водородного атома ядра ароматического соединения, содержащего такие заместители, как OH и $N(CH_3)_2$, и путем дегидрирования или окисления первичных аминов и производных гидроксиламина. Последние методы применимы как для ароматических, так и для алифатических соединений.

Алифатические нитрозосоединения не имеют большого значения, так как они неустойчивы и легко перегруппировываются в изомерные оксимы. Устойчивые третичные нитрозосоединения можно получить окислением третичных аминов надсерной кислотой[1] или хромовой смесью. Аналогичное окисление первичных или вторичных аминов приводит к образованию изомерных альд- или кетооксимов.

Известно, что некоторые нитрозосоединения способны галоидироваться с образованием галоидопроизводных по вторичному атому углерода. Например, 2-бром-2-нитрозопропан $(CH_3)_2C\begin{<}{NO}{Br}$ образуется действием брома на оксим ацетона в водном растворе пиридина[2].

Ароматические нитрозосоединения получают также путем окисления производных гидроксиламина[3]. Например, при окислении фенилгидроксиламина хромовой смесью образуется нитрозобензол, а при окислении *n*-толилгидроксиламина—*n*-нитрозотолуол.

Введение нитрозогруппы в ароматические соединения путем непосредственного замещения водородного атома возможно для производных, содержащих гидроксильные или третичные аминогруппы. В случае производных бензола нитрозогруппа почти всегда вступает в пара- и лишь иногда в орто-положение к OH- или NR_2-группе.

В ряду нафталина часто образуется смесь изомеров, например при нитрозировании α-нафтола получаются почти равные количества 1-окси-2-нитрозонафталина и 1-окси-4-нитрозонафталина[4].

Реакция нитрозирования идет в водной среде при действии азотистой кислоты.

Концентрация реагентов не имеет особенного значения; гораздо более существенно влияние температуры реакции, которая не должна превышать известных границ, различных для каждого конкретного случая. Нарушение температурного режима заметно сказывается не только на выходе продуктов реакции, но и на направлении реакции, поскольку нитрозосоединения являются очень активными веществами. В связи с этим реакцию нитрозирования всегда ведут при охлаждении реакционной смеси.

Нитрозирование фенола производится следующим образом: к раствору, содержащему эквимолекулярные количества фенола и едкого натра, добавляют нитрит натрия в стехиометрическом отношении или с небольшим избытком. Затем к смеси, при перемешивании, приливают

---

* **Обработал** J. Ciechanowski.

по каплям серную или соляную кислоту в количестве, достаточном для нейтрализации едкого натра, выделения из нитрита азотистой кислоты и создания кислой среды, необходимой для образования нитрозосоединения. Нитрозофенолы можно получить действием нитрозилсерной кислоты $HOSO_2ONO$ на фенолы или действием нитритов тяжелых металлов в нейтральной среде. Можно также получить нитрозофенолы из соответствующих хинонов действием гидроксиламина, так как они таутомерны с соответствующими оксимами хинонов.

о-Нитрозофенол и нитрозокрезол можно получить из бензола и толуола действием гидроксиламина в присутствии солей меди и воздуха или действием перекиси водорода[5].

Ароматические или смешанные жирно-ароматические третичные амины легко вступают в реакцию нитрозирования с образованием *п*-нитрозоаминов. Реакция заключается во взаимодействии нитрита натрия и водного раствора хлоргидрата амина. Этим путем из диметиланилина получают *п*-нитрозодиметиланилин. При наличии заместителя в орто-положении к третичной аминогруппе реакция не идет совсем или идет в другом направлении. Реакция нитрозирования протекает только в тех случаях, когда азот третичной аминогруппы связан с низкомолекулярными радикалами; например, N-дибутиланилин в описанных условиях не нитрозируется*.

Вторичные ароматические или жирно-ароматические *п*-нитрозоамины можно получить действием бромистого или хлористого водорода на N-нитрозоамины в результате так называемой перегруппировки Фишера-Геппа[6]. Так, N-нитрозометиланилин перегруппировывается в *п*-нитрозо-N-метиланилин.

Первичные ароматические нитрозоамины образуются из нитрозофенолов путем замены гидроксильной группы аминогруппой при сплавлении с ацетатом аммония, хлористым аммонием и углекислым аммонием[7, 8].

Следует отметить, что первичные ароматические амины, имеющие заместители в пара-положении и содержащие в орто- или мета-положении группы OH, OR или R, в растворах концентрированной серной кислоты не диазотируются, а нитрозируются, образуя *п*-нитрозоамины[9—11].

36. ДИАЦЕТИЛ**

(бутандион-2,3)

$$CH_3COCH_2CH_3 + HONO \rightarrow CH_3COCCH_3 + H_2O$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \quad\quad (NOH)$$

$$CH_3COCCH_3 + 3HNO_2 \rightarrow CH_3COCOCH_3 + 4NO + 2H_2O$$
$$\quad \| \quad\quad\quad\

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником, термометром, погруженным в жидкость, и капельной воронкой, помещают 40 *г* (0,56 моля) метилэтилкетона и 52 *мл* концентрированной соляной кислоты. Затем, при сильном перемешивании, в течение 2 часов по каплям приливают (под поверхность жидкости) раствор 40 *г* (0,58 моля) нитрита натрия в 136 *мл* воды, при температуре 50—60°. Наблюдается выделение окислов азота. По окончании перемешивания смесь переносят в круглодонную колбу емкостью 4 *л*, прибавляют раствор 141 *г* нитрита натрия в 240 *мл* воды, вставляют воздушный холодильник и через него в течение 10 минут по каплям приливают раствор 120 *мл* концентрированной серной кислоты в 340 *мл* воды (примечание 1).

Смесь выдерживают в течение двух дней до исчезновения реакции на азотистую кислоту (по иодкрахмальной бумажке), добавляют 200 *г* сульфата натрия и перегоняют до тех пор, пока проба дистиллята не будет темнеть при действии 20%-ного раствора едкого натра. Дистиллят сушат над сульфатом натрия и снова перегоняют, собирая фракцию, кипящую в пределах 86—88°. Полученный сырой диацетил повторно сушат над безводным сульфатом натрия и вновь перегоняют, отбирая фракцию, кипящую в интервале 86—88° (примечание 2).

Выход—16—18 *г* (33,3—37,5% от теоретического).

Диацетил—желто-зеленая жидкость с острым специфическим запахом, при разбавлении напоминающим запах свежего масла.

Примечания

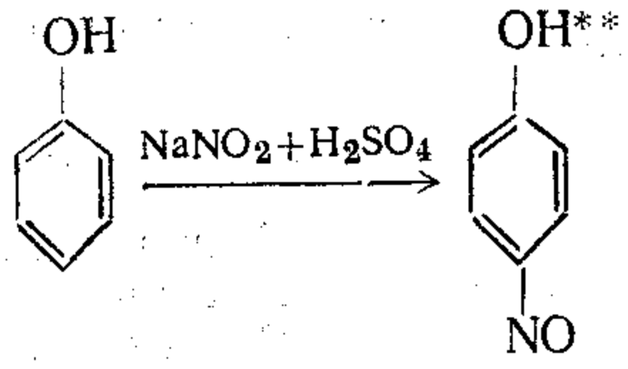
1. В связи с обильным выделением окислов азота реакцию следует проводить в вытяжном шкафу.

2. Обычно достаточно трехкратной сушки дистиллята. Диацетил хорошо растворяется в воде, и его извлечение сопряжено с большими трудностями.

Другие методы получения

Изонитрозометилэтилкетон получается из метилэтилкетона и амилнитрита[12, 13]. Диацетил получается из изонитрозометилэтилкетона действием разбавленной серной кислоты[14, 15] или разбавленной азотной кислоты[16], а также из метилвинилкетона действием хлорноватистой кислоты[17].

37. *n*-НИТРОЗОФЕНОЛ*



Реактивы

Фенол (см. работу 153, стр. 442, и 162, стр. 459)	31,3 *г*
Едкий натр	14 *г*
Нитрит натрия	28 *г*
Серная кислота, концентрированная	76 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 2 *л*
Воронка капельная	емк. 300 *мл*
Мешалка механическая	
Колба Бунзена	
Воронка Бюхнера	

* Проверили R. Przytycka, St. Malinowski.

** Метод разработан на основании литературных данных[18].

В круглодонной трехгорлой колбе емкостью 2 *л*, снабженной капельной воронкой, термометром и мешалкой, растворяют 31,3 *г* (0,33 моля) фенола в растворе 14 *г* (0,35 моля) едкого натра в 750 *мл* воды. Затем, при перемешивании, добавляют 28 *г* (0,4 моля) нитрита натрия. Реакционную смесь охлаждают до 5° смесью льда с солью и медленно, в течение 1 часа, по каплям приливают раствор 78 *г* концентрированной серной кислоты в 210 *мл* воды, причем температура реакции должна быть не выше 5°. Раствор темнеет, и выделяется осадок бронзового цвета. Смесь выдерживают 2 часа, затем осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 5—6 раз холодной водой (порциями по 30—40 *мл*) и сушат между листами фильтровальной бумаги на воздухе или в эксикаторе.

Выход составляет 33—35 *г* (80,5—85,4% от теоретического).

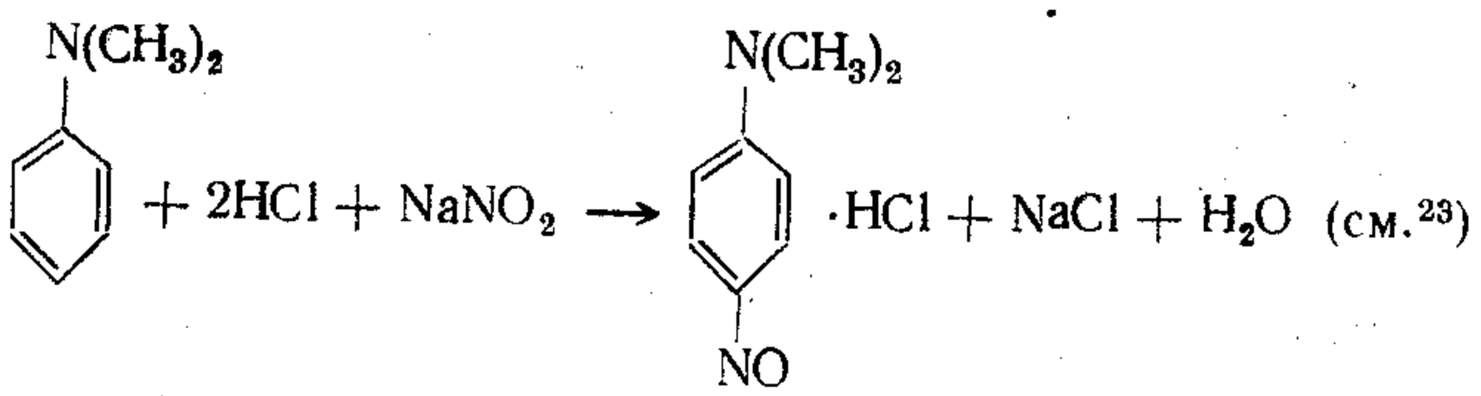
n-Нитрозофенол—коричневатый порошок, плавящийся при 125—130° (с разложением).

Сырой нитрозофенол пригоден для дальнейшей работы. Для очистки его можно перекристаллизовать из горячей воды с добавлением активированного угля. При охлаждении раствора выпадает коричневый осадок. Растворение в горячей воде должно быть проведено очень быстро, без длительного нагревания, в противном случае продукт осмоляется.

Другие методы получения

n-Нитрозофенол можно также получить из фенола, нитрита калия и уксусной кислоты[19] действием нитрозилсерной кислоты на водный раствор фенола[20] или из нитрозодиметиланилина[21, 22].

38. ХЛОРГИДРАТ ДИМЕТИЛАМИНА*



Реактивы

Диметиланилин	75 *г*
Нитрит натрия	45 *г*
Соляная кислота, концентрированная	520 *мл*
Едкое кали	70 *г*
Бензол, абсолютный	150 *мл*
Эфир, абсолютный	40 *мл*
Этиловый спирт	50 *мл*
Соляная кислота	
Серная кислота	
Едкий натр	
Хлористый натрий (для получения HCl-газа)	

Аппаратура

Стакан толстостенный	емк. 1 *л*
Мешалка механическая	
Воронка капельная	
Колба круглодонная	емк. 6 *л*
2 склянки Колликера (с пористыми пластинками)	
Прибор для перегонки с водяным паром	
Прибор для получения HCl-газа	
Колба плоскодонная	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	емк. 500 *мл*

* Проверил B. Bochwic.

А. Хлоргидрат *п*-нитрозодиметиланилина

В толстостенный стакан емкостью 1 *л*, снабженный механической мешалкой и термометром, помещают раствор 75 *г* (0,6 моля) диметиланилина в 270 *мл* концентрированной соляной кислоты и добавляют такое количество измельченного льда, чтобы температура смеси была 5°. Затем, при перемешивании, в течение 30 минут по каплям приливают раствор 45 *г* (0,65 моля) нитрита натрия в 75 *мл* воды. Температуру реакции поддерживают в интервале 5—8° путем добавления кусочков льда. По окончании реакции смесь выдерживают 1 час при температуре около 10°, отсасывают осадок на воронке Бюхнера, промывают на фильтре 200 *мл* 50%-ной соляной кислоты, затем 50 *мл* спирта и тщательно сушат.

Выход составляет 90—100 *г* (80—90% от теоретического), вес влажного продукта 125—130 *г* (примечание 1).

Хлоргидрат *п*-нитрозодиметиланилина кристаллизуется в виде ярко-желтых игл, плавится при 177° с разложением.

Б. Хлоргидрат диметиламина

Сырой хлоргидрат *п*-нитрозодиметиланилина помещают в круглодонную колбу емкостью 6 *л*, снабженную приспособлением для перегонки с перегретым водяным паром. В качестве приемника подключают две плоскодонные колбы емкостью 1 *л*, содержащие по 75 *мл* концентрированной соляной кислоты. Колбы плотно закрывают пробками с соединительной трубкой, оба конца которой погружены в кислоту. В одну из колб через второе отверстие в пробке вставляется форштос холодильника на глубину около 2 *см*. В отверстие пробки второй колбы вставляют согнутую под прямым углом стеклянную трубку для выравнивания давления в приборе.

В перегонную колбу вливают горячий раствор 100 *г* едкого натра в 4 *л* воды и пускают сильный ток перегретого до 200° водяного пара.

Дистилляцию диметиламина ведут до тех пор, пока в приемниках не соберется около 2 *л* жидкости.

Полученный раствор хлоргидрата диметиламина в значительной степени окрашен и загрязнен нитрозосоединением. Для очистки его упаривают в вакууме до объема около 250 *мл*, переносят в круглодонную двухгорлую колбу емкостью 1 *л*, снабженную капельной воронкой с оттянутым концом и обратным холодильником. Верхний конец холодильника соединяют с колонкой, заполненной мелко измельченным едким натром или едким кали. Отверстие колонки соединяют с отверстием склянки Келликера на 200 *мл*, поставленной в сосуд с холодной водой. Выходное отверстие склянки соединяют обычным образом со второй склянкой (примечание 2).

В обе склянки наливают по 75 *мл* абсолютного бензола. После тщательного уплотнения прибора раствор в колбе нагревают до кипения и разлагают, прибавляя по каплям 140 *г* 50%-ного водного раствора едкого кали (примечание 3), причем последний должен все время заполнять отводящую трубку капельной воронки. Насыщение бензола диметиламином ведут до тех пор, пока из трубки, соединяющей колонку со склянками, не начнет выделяться амин, что наблюдается по посинению влажной красной лакмусовой бумажки.

Для получения хлоргидрата диметиламина бензольный раствор амина (примечание 4) переносят в колбу Бунзена емкостью 500 *мл*, снабженную пробкой с широкой трубкой, конец которой должен находиться на

расстоянии 2 *см* от дна колбы. Боковую трубку колбы соединяют при помощи хлоркальциевой трубки с наполненной водой колбой, служащей для поглощения хлористого водорода; отверстие трубки с хлористым кальцием не должно касаться поверхности воды. Через раствор пропускают достаточно сильный ток тщательно осушенного хлористого водорода. При этом начинает выделяться хлоргидрат амина в виде бесцветных игл (примечание 5).

Конец реакции узнают по появлению красной окраски на влажной синей лакмусовой бумажке при обработке ее каплей бензольного раствора.

Хлоргидрат диметиламина отсасывают на воронке Бюхнера и дважды промывают 20 *мл* абсолютного эфира. Кристаллический продукт быстро переносят в вакуум-эксикатор (примечание 6), заполненный едким кали.

Выход составляет 30—35 *г* (60—70% от теоретического).

Хлоргидрат диметиламина легко растворим в воде и спирте, растворяется в хлороформе и не растворяется в эфире и бензоле. Кристаллизуется в виде бесцветных, легко возгоняющихся, очень гигроскопичных игл с т. пл. 171°.

Примечания

1. Полученный влажный продукт непосредственно применяют для переработки в диметиламин.

2. Указанный способ соединения склянок позволяет избежать попадания бензола в прибор.

3. Следует считаться с наличием определенного давления внутри прибора. Если трубку капельной воронки заполнить раствором едкого кали, то можно избежать проскока диметиламина в капельную воронку.

4. Диметиламин при комнатной температуре находится в газообразном состоянии (т. кип. 8,5°); для многих реакций можно применять его раствор в бензоле. Содержание амина в бензоле определяют титрованием. Для этого тщательно отмеренную пробу раствора встряхивают с избытком 0,1 н. раствора серной кислоты, отделяют в делительной воронке бензольный слой, дважды промывают его небольшим количеством воды и соединенные водные растворы титруют 0,1 н. раствором едкого натра.

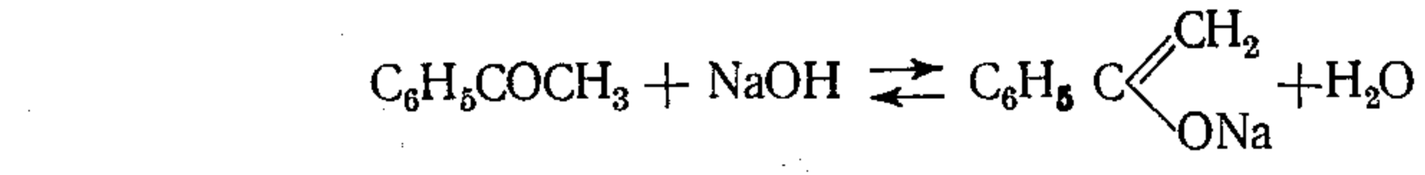
5. Следует учитывать возможность забивания отверстия трубки кристаллами хлоргидрата диметиламина. Поэтому для безопасности между прибором для получения хлористого водорода и колбой Бунзена с раствором диметиламина в бензоле необходимо включить трехтубусную склянку, наполненную концентрированной серной кислотой.

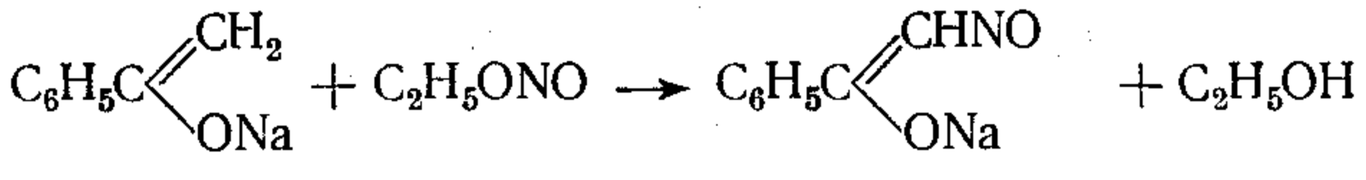
6. Хлоргидрат диметиламина сильно гигроскопичен: оставленный на воздухе, он расплывается уже в течение двух минут.

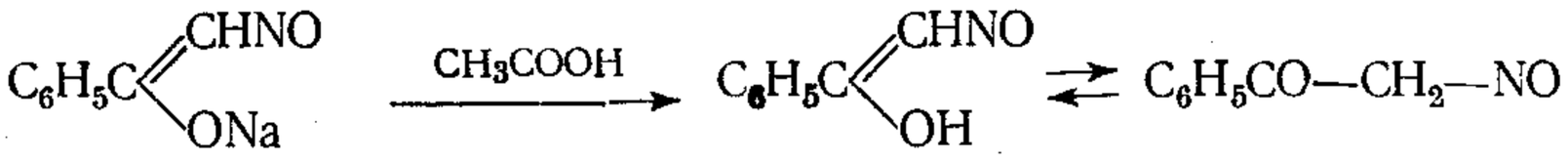
Другие методы получения

Диметиламин можно также получить из иодистого метила и аммиака[24] или хлористого аммония и формальдегида[25, 26]; эти методы синтеза приводят к образованию смеси первичных, вторичных и третичных аминов, количественное соотношение которых зависит от условий реакции; разделение этой смеси сложно. В чистом виде диметиламин можно получить гидролизом *n*-нитрозодиметиланилина[23, 27].

39. ω-ИЗОНИТРОЗОАЦЕТОФЕНОН*







Реактивы

Ацетофенон (см. работу 66, стр. 303, и 67, стр. 304)	60 *г*
Этиловый спирт	430 *г*
Уксусная кислота	40 *г*
Едкий натр	20 *г*
Нитрит натрия	70 *г*
Этилацетат	250 *г*
Серная кислота, концентрированная	
Лед	
Соль	
Хлористый кальций	

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 500 *мл*
Мешалка механическая с ртутным затвором	
Прибор для получения этилнитрита	
Колба перегонная	емк. 500 *мл*
Воронка капельная	емк. 50 *мл*
Трубка хлоркальциевая	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Колба коническая	
Холодильник обратный	
Холодильник Либиха	
Баня водяная	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную мешалкой с ртутным затвором, помещают 400 *г* этилового спирта и 20 *г* (0,5 моля) едкого натра. По растворении едкого натра прибавляют 60 *г* (0,5 моля) ацетофенона и, при перемешивании и температуре около 0°, пропускают (под поверхность жидкости) сухой этилнитрит. Последний получают медленным приливанием концентрированной серной кислоты к смеси 70 *г* (1 моля) нитрита натрия, 30 *г* этилового спирта и 220 *г* воды; реакцию ведут в перегонной колбе емкостью 500 *мл*, боковую трубку которой соединяют с осушителем (колонка или широкая трубка, заполненная хлористым кальцием) и далее с трубкой для введения газа в колбу.

По мере пропускания этилнитрита в колбе начинает выделяться желтый осадок натриевой соли ω-изонитрозоацетофенона. По окончании реакции смесь оставляют во льду до следующего дня, отсасывают осадок, фильтрат упаривают до объема 50—100 *мл* и получают вторую порцию соли. Объединенные осадки растворяют в возможно малом количестве (около 100 *мл*) холодной воды и выделяют свободный кетон путем подкисления этого раствора 40 *г* 90%-ной уксусной кислоты. Сырой кетон после сушки на воздухе кристаллизуют из этилацетата или хлороформа.

Выход составляет 41—48,5 *г* (55—65% от теоретического).

ω-Изонитрозоацетофенон образует желтые, блестящие пластинки с приятным запахом и т. пл. 126—128°.

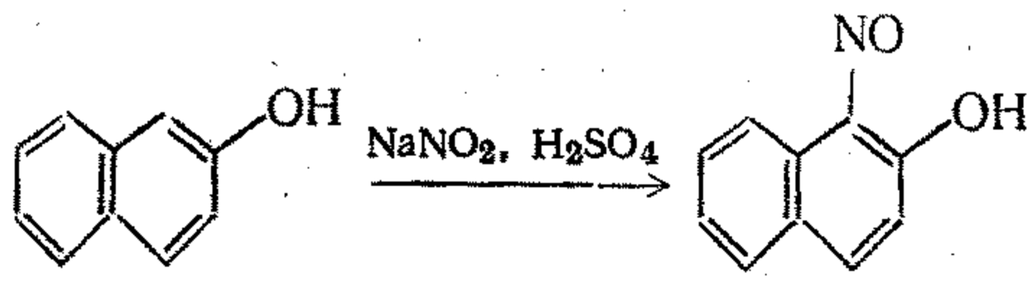
Другие методы получения

ω-Изонитрозоацетофенон получают из ацетофенона и амилового эфира азотистой кислоты[28] или действием нитропруссида натрия на ацетофенон[29].

---

* Проверил J. Woliński.

40. α-НИТРОЗО-β-НАФТОЛ*



Реактивы

β-Нафтол (см. работу 155, стр. 444)	48 *г*
Едкий натр	13,5 *г*
Нитрит натрия	24 *г*
Серная кислота, 78%-ная	106 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 1,5 *л*
Воронка капельная	емк. 200 *мл*
Мешалка механическая	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	емк. 2 *л*

В круглодонной трехгорлой колбе емкостью 1,5 *л*, снабженной капельной воронкой, термометром и мешалкой, растворяют 13,5 *г* (0,34 моля) едкого натра в 575 *мл* воды, нагревают до 45—50°, добавляют 48 *г* (0,33 моля) β-нафтола и слегка подогревают колбу на слабом пламени горелки до почти полного растворения β-нафтола. Затем колбу охлаждают до 0° смесью льда с солью, при перемешивании добавляют 24 *г* (0,34 моля) нитрита натрия и медленно, в течение 50 минут—1 часа, при перемешивании, по каплям вводят 106 *г* 78%-ной серной кислоты с такой скоростью, чтобы температура реакции не превышала 0° (примечание 1). По окончании прибавления кислоты (при этом реакционная смесь по пробе на бумажку конго должна иметь кислую реакцию) смесь выдерживают при перемешивании и температуре 0° в течение 10 минут. Выпавший осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой 8—10 раз (до исчезновения кислой реакции промывных вод) и сушат на воздухе на фильтровальной бумаге. Осадок, вначале ярко-желтый, по мере высушивания становится бурым. После двух дней сушки получают около 56 *г* продукта с т. пл. 88—94°, содержащего еще около 10% воды. После дальнейшей сушки в эксикаторе в течение двух дней получают около 51 *г* α-нитрозо-β-нафтола.

Выход—51 *г* (88% от теоретического) бурого продукта с т. пл. 100—103°.

Для получения чистого α-нитрозо-β-нафтола реакционный продукт растворяют в 2 *л* 5%-ного раствора соды. Раствор фильтруют и при сильном перемешивании и охлаждении выделяют α-нитрозо-β-нафтол добавлением около 2 *л* 5%-ной серной кислоты (примечание 2). Осадок отсасывают и сушат на воздухе. Т. пл. 104—106°.

Выход составляет около 28% от веса α-нитрозо-β-нафтола, взятого для перекристаллизации.

α-Нитрозо-β-нафтол можно также перекристаллизовать из петролейного эфира с т. кип. 60—80° (растворимость: 1 *г* α-нитрозо-β-нафтола в 7,5 *мл* эфира). Температура плавления после перекристаллизации 106°.

Примечания

1. Для лучшего охлаждения можно прибавить к реакционной смеси около 100 *г* мелко измельченного льда.

2. Во время прибавления серной кислоты смесь разогревается, что вызывает осмоление продукта; поэтому необходимо все время охлаждать колбу, лучше всего в бане со смесью льда и соли.

---

* Проверили R. Przytycka, St. Malinowski.

Другие методы получения

α-Нитрозо-β-нафтол можно получить из β-нафтола, раствора едкого кали, разбавленного раствора нитрита калия и серной кислоты[30]; из β-нафтола, раствора едкого натра и раствора азотистой кислоты, полученного разложением нитрозилсерной кислоты водой[31] или из *β-нафтола* и изоамилового эфира азотистой кислоты в присутствии спиртового раствора алкоголята натрия[32].

ЛИТЕРАТУРА

1. Bamberger, Ber., **36**, 686 (1903).
2. Piloty, Ber., **35**, 3113 (1902).
3. Bamberger и др., Ber., **31**, 1522 (1898); **32**, 342 (1899): **36**, 701, 710, 985 (1903).
4. Ilinskij, Henriques, Ber., **18**, 706 (1885).
5. O. Baudisch, J. Am. Chem. Soc., **63**, 622 (1941).
6. O. Fischer, Hepp, Ber., **19**, 2991 (1886).
7. O. Fischer, Hepp, Ber., **20**, 2475 (1887).
8. Mahne, Ber., **21**, 729 (1888).
9. Герм. пат. 519729; Frdl., XVII, 470.
10. L. Blangey, Helv. Chim. Acta, **21**, 1579 (1938).
11. Герм. пат. 561424; Frdl., XIX, 695.
12. O. Diels, H. Jost, Ber., **35**, 3292 (1902).
13. O. Diels, E. Stephan., Ber., **40**, 4338 (1907).
14. C. Schramm, Ber., **16**, 177 (1883).
15. H. Pechmann, Ber., **20**, 3113, 3163 (1887); **21**, 1411 (1888).
16. S. C. J. Oliver, Bull. Soc. chim., [4], **51**, 99 (1932).
17. Герм. пат. 715663 (1941).
18. J. Z. Bridge, Ann., **277**, 85 (1893).
19. J. Stenbouse, Ch. E. Groves, Ann., **188**, 360 (1877).
20. A. Baeyer, H. Caro, Ber., **7**, 967 (1874).
21. A. Baeyer, H. Caro, Ber., **7**, 964 (1874).
22. E. Meer, Ber., **8**, 623 (1875).
23. A. Baeyer, H. Caro, Ber., **7**, 809, 963 (1874).
24. Hofmann, J. Chem. Soc., **1862**, 329.
25. Werner, J. Chem. Soc., **1917**, 848.
26. Герм. пат. 468895; C., **1929**, II, 1467.
27. Б. Н. Меншуткин, ЖРФХО, **30**, **243** (1898).
28. O. Manasse, Z. Claisen, Ber., **20**, 2194 (1887).
29. P. Cambi, Atti accad. Lincei, [5], **22**, 1, 380 (1913).
30. F. Fuchs, Ber., 8, 1026 (1875).
31. J. Stenhouse, Ch. E. Groves, Ann., **189**, 145 (1877).
32. H. Goldschmidt, Ber., **17**, 803 (1884).

ГЛАВА VIII

СУЛЬФИРОВАНИЕ*

Сульфированием** обычно называют замещение в органическом соединении атома водорода сульфогруппой—SO_2OH путем непосредственного действия сульфирующего агента.

Типичным примером такой реакции является сульфирование бензола серной кислотой:

$$C_6H_6 + HOSO_2OH \longrightarrow C_6H_5SO_2OH + H_2O$$

Сульфирующие агенты

1. Серная кислота концентрированная.

2. Хлорсульфоновая кислота $HOSO_2Cl$; смесь двуокиси серы с хлором (1 моль SO_2 и 1 моль Cl_2); хлористый сульфурил SO_2Cl_2. Реагенты этого типа являются хлорангидридами серной кислоты, из которых путем гидролиза получаются сами кислоты.

3. Трехокись серы в растворителях, например в хлороформе, 1,2-дихлорэтане, в жидкой двуокиси серы, в серной кислоте (олеум), в β-хлорэтиловом эфире серной кислоты, в диоксане, в пиридине и т. д.

Наиболее мягким сульфирующим агентом является серная кислота, применяемая для сульфирования большого количества ароматических соединений. В связи с тем, что реакция сульфирования обратима (например, для реакции сульфирования бензола в температурном интервале 100—200° равновесие наступает при понижении концентрации исходной серной кислоты приблизительно до 75%[1]) для улучшения выхода продуктов реакции часто применяется избыток сульфирующего агента. Иногда, напротив, такой избыток нежелателен из-за возможности образования поли-замещенных сульфопроизводных или из-за возможности перегруппировок образующихся сульфокислот. В таких случаях выделяющуюся в результате реакции воду удаляют в виде азеотропа при нагревании в вакууме. Описан ряд лабораторных приборов для проведения таких реакций[2, 3, 4]. Иногда тот же эффект достигается при пропускании через реакционную смесь нейтрального газа, например паров бензина[5]. Более энергичным сульфирующим агентом является хлорсульфоновая кислота, реагирующая, например, с алифатическими соединениями. Хлорсульфоновая кислота легче реагирует с парафинами, содержащими разветвленные цепи, чем с парафинами нормального строения, и поэтому применяется для разделения смесей изомерных углеводородов[6].

Наиболее энергичным сульфирующим агентом является трехокись серы, но применение ее часто сопровождается образованием побочных продуктов реакции (сульфонов, продуктов окисления, алкилсульфатов, оксиалкилсульфоновых кислот и т. д.). Образование побочных продуктов

---

* Обработал B. Bochwic.

** О механизме реакции см. Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, 1955 г., стр. 70.

можно уменьшить, если применять растворы SO_3 в хлороформе или в жидкой SO_2. Олеум с содержанием 5—20% SO_3 применяется для реакций сульфирования, протекающих при температуре 0—50°.

СУЛЬФИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ*

Для ароматических соединений характерна их большая склонность к реакциям сульфирования. Особенно легко сульфируются антрацен и фенантрен, труднее—нафталин; бензол относительно более устойчив к действию сульфирующих агентов.

Легкость сульфирования производных ароматических углеводородов зависит от характера их заместителей; сульфированию благоприятствует наличие нуклеофильных заместителей в ядре, причем их можно расположить в порядке убывания их положительного влияния:

$$OH > OR > NH_2 > NHCOR > R$$

где R—алкил.

Значительно труднее протекает сульфирование соединений, содержащих электрофильные заместители:

$$NO_2 > SO_3H > CO > COOH > X$$

где X—галоид.

Большое значение имеет температура реакции: при более низких температурах сульфогруппа преимущественно вступает в соседние положения к присутствующему в ядре заместителю. При повышенных температурах сульфогруппа преимущественно замещает атом водорода, более удаленный от имеющегося заместителя. Например, при сульфировании толуола получаются следующие результаты:

Температура °С	Количество образовавшихся толуолсульфокислот, %		
	орто-	мета-	пара-
0	43	4	53
100	13	8	79

Для реакции сульфирования очень характерно изменение ее направления под действием катализаторов; например, при сульфировании антрахинона без катализаторов получается главным образом антрахинон-β-сульфокислота, а в присутствии ртутных солей образуется почти исключительно антрахинон-α-сульфокислота[7].

Реакции сульфирования очень часто проводят в присутствии катализаторов; наиболее активным катализатором при сульфировании бензола является смесь сульфата натрия и пятиокиси ванадия[8, 9]; аналогичное действие оказывают сульфаты ртути, кадмия, алюминия, свинца, мышьяка, висмута и железа[10, 11].

Хорошими катализаторами реакции сульфирования бензола и его гомологов являются также кремнезем и животный уголь[12].

Сульфирование бензола и его производных

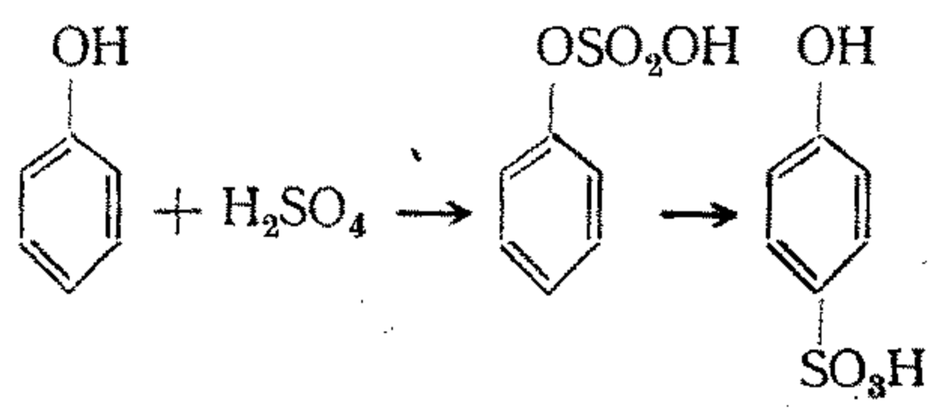
Кристаллическая бензолсульфокислота получается лучше всего по методу Н. Мейера[2] путем нагревания избытка бензола с серной кислотой с удалением образующейся воды в виде азеотропной смеси. В лабораторных условиях сульфирование бензола может быть осуществлено также

* Подробнее о сульфировании ароматических углеводородов см. статью С. Сьютер, А. Вестон, Органические реакции, Сборник 3, Издатинлит, 1951 г., стр. 140. *(Примечание редактора.)*

действием раствора SO_3 в жидкой двуокиси серы[13]; выход почти теоретический. В качестве растворителя для SO_3 применяется также хлороформ[14—17] и дихлорэтан[18]. Применение в качестве растворителя для SO_3 серной кислоты (олеума) приводит к образованию побочных продуктов.

Ароматические амины сульфируются лучше всего методом «запекания»[19], который заключается в нагревании чистого сульфата амина до температуры 170—220°. Лучшие выходы продуктов сульфирования получаются при нагревании в вакууме или в нейтральном высококипящем растворителе[20], например в хлорбензоле, *о*-дихлорбензоле или *о*-хлортолуоле. Во время реакции сульфогруппа вступает в *п*-положение по отношению к аминогруппе; для соединений, у которых в *п*-положении уже имеется заместитель, образуются *о*-аминосульфокислоты. В ряде случаев реакция «запекания» является единственным методом получения сульфопроизводных: например, непосредственное сульфирование антраниловой кислоты приводит к декарбоксилированию, в то время как сплавление сульфата антраниловой кислоты дает с 98%-ным выходом 2-амино-5-сульфобензойную кислоту[21].

Фенолы сульфируются очень легко: нагревание фенола до температуры 90—150° с эквимолекулярным количеством серной кислоты приводит к образованию смеси *о*- и *п*-фенолсульфокислот[22, 23]. Вероятно, вначале образуется фенолсерная кислота, которая под влиянием температуры перегруппировывается в фенолсульфокислоту:



Введение в бензольное кольцо второй сульфогруппы не представляет затруднений; *м*-бензолдисульфокислота[24] получается путем сульфирования бензола 20—40%-ным олеумом при температуре 160—209°. Смесь *м*- и *п*-бензолдисульфокислот можно получить, прибавляя к реакционной смеси сульфат ртути[10, 11].

Бензолтрисульфокислота-1,3,5 получается в более жестких условиях (15%-ный олеум, температура 275°, сульфат ртути в качестве катализатора[25]). Более трех сульфогрупп в бензольное кольцо ввести не удается.

При сульфировании бензола и его производных хлорсульфоновой кислотой, взятой в эквимолекулярном отношении, получаются моносульфокислоты:

$$ArH + ClSO_2OH \longrightarrow ArSO_2OH + HCl$$

При избытке реагента получаются хлорангидриды моносульфокислот[26, 27].

$$ArSO_3H + ClSO_3H \longrightarrow ArSO_2Cl + H_2SO_4$$

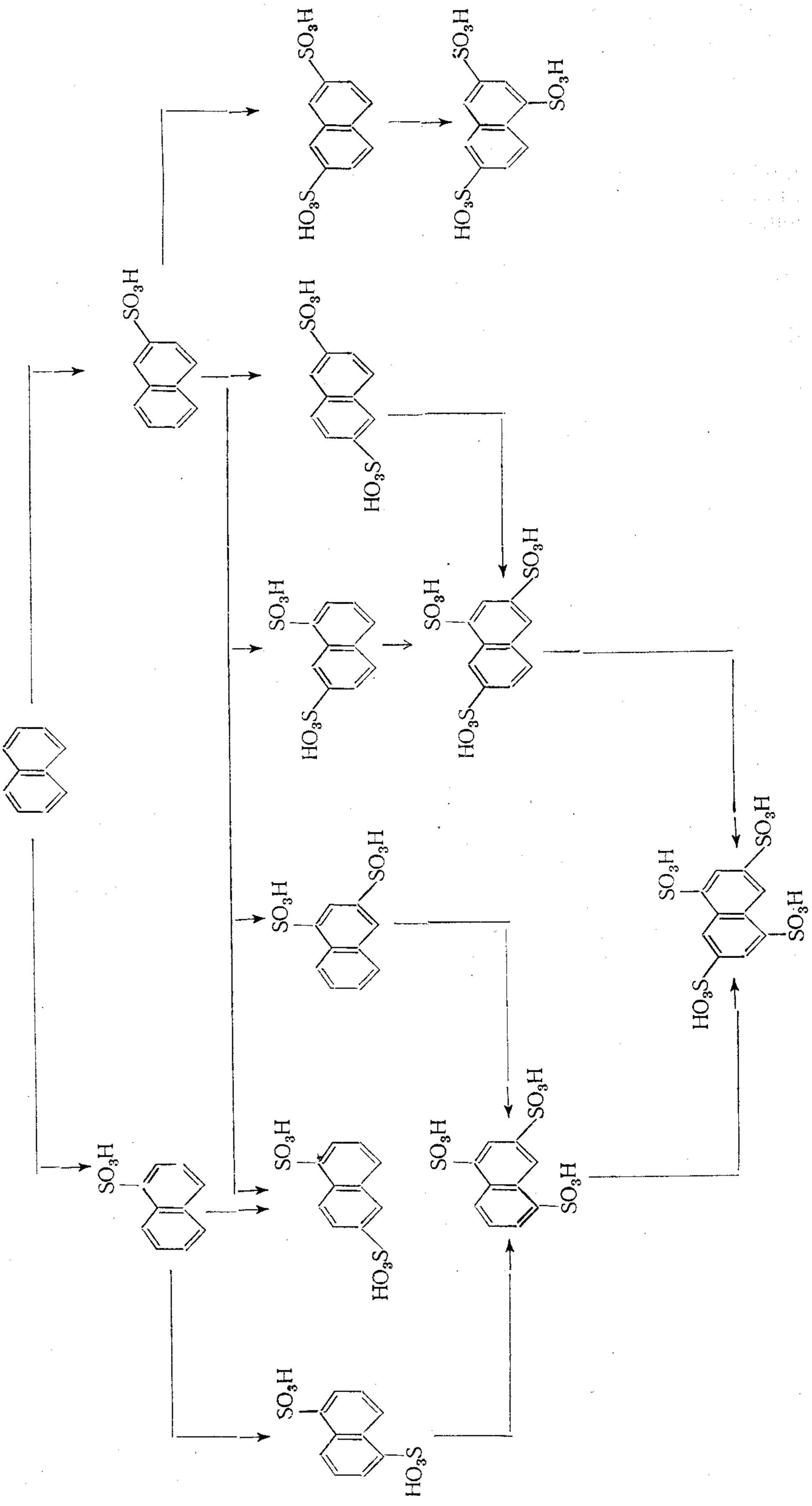
Обычно хлорсульфоновая кислота и применяется для получения сульфохлоридов.

При обработке толуола избытком хлорсульфоновой кислоты при температуре ниже комнатной получается 60% *п*- и 37% *о*-толуолсульфохлорида; при повышенной температуре образуется главным образом 2,4-толуолдисульфохлорид[28].

Ароматические соединения бензольного ряда с длинными боковыми цепями, сульфированные в ядро, обладают исключительной способностью понижать поверхностное натяжение, благодаря чему они привлекли внимание технологов. В последние годы количество работ, посвященных получению таких соединений, резко возросло[29].

Таблица 11

Схема сульфирования нафталина



В качестве растворителей при сульфировании арилалканов применяют жидкую двуокись серы, ацетонитрил или эфир.

Сульфирование нафталина и его производных

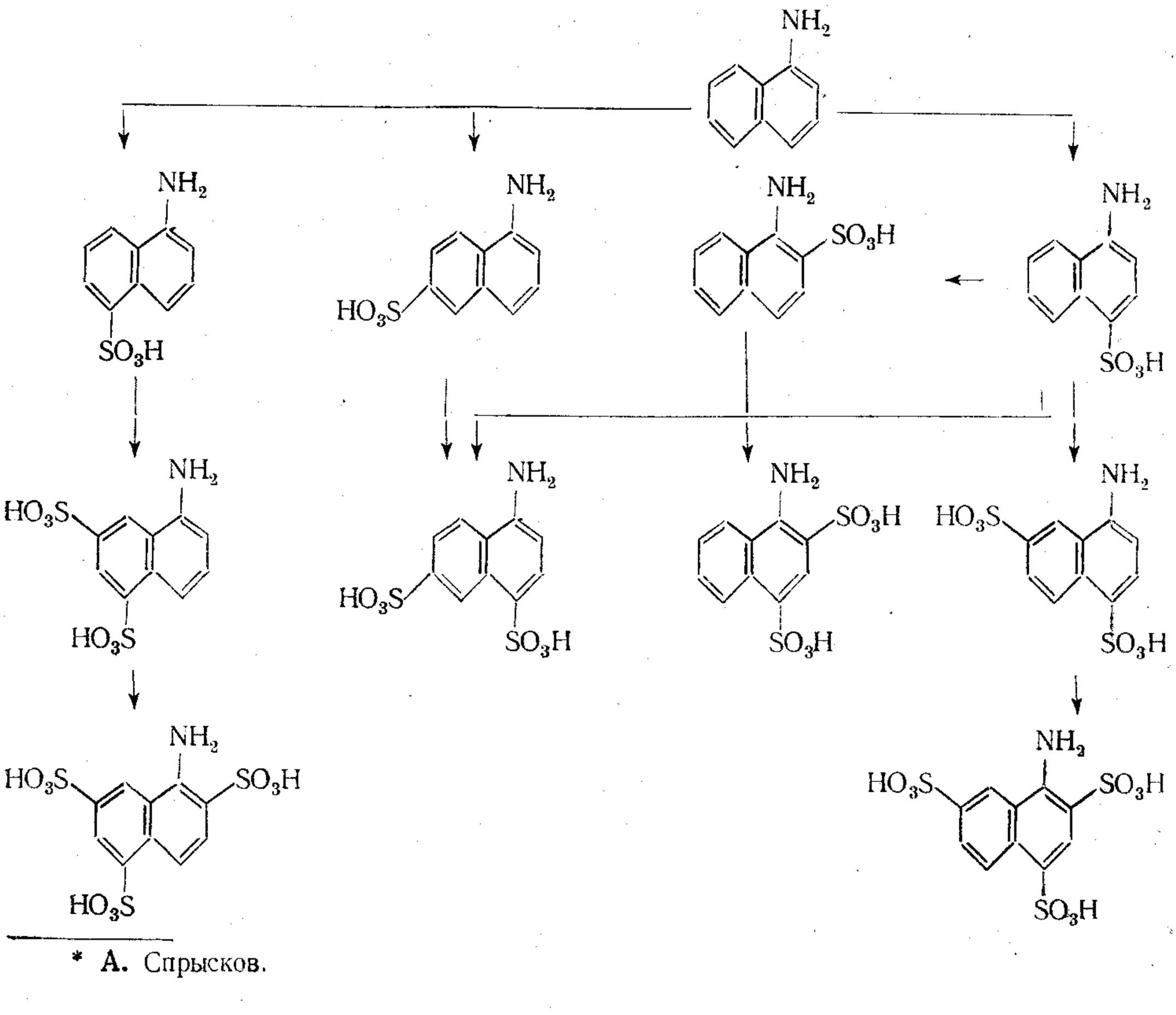
Сульфокислоты нафталина являются важными промежуточными продуктами в производстве красителей, и реакция сульфирования нафталина подвергалась всестороннему изучению; ниже приводятся многочисленные работы, посвященные этой реакции[30—32].

Направление реакции сульфирования нафталина зависит от температуры и времени: в результате сульфирования 100%-ной серной кислотой при температуре от 0 до 60° получается исключительно α-изомер[33], при температуре 100° и продолжительности реакции 1444 часов получается 98% β-изомера*. Сульфирование нафталина олеумом приводит к образованию ди- и три-сульфопроизводных. В полисульфосоединениях (в нафталин можно ввести только четыре сульфогруппы), как правило, сульфогруппы никогда не занимают орто-, пара- или пери-(1,8)-положения. Сульфокислоты нафталина, которые могут быть получены непосредственно путем сульфирования, приведены в табл. 11 (стр. 245).

Решающее влияние на выходы изомеров, образующихся при реакции сульфирования нафтиламина и нафтолов, оказывает температура[32]. В качестве катализатора при сульфировании нафталина может применяться фтористый бор[34], в присутствии которого реакции идут при более низкой температуре и получаются более чистые продукты. Схемы сульфирования нафтиламинов и нафтолов изображены в табл. 12—15.

Таблица 12

Схема сульфирования α-нафтиламина



* **А.** Спрысков.

Таблица 13

Схема сульфирования β-нафтиламина

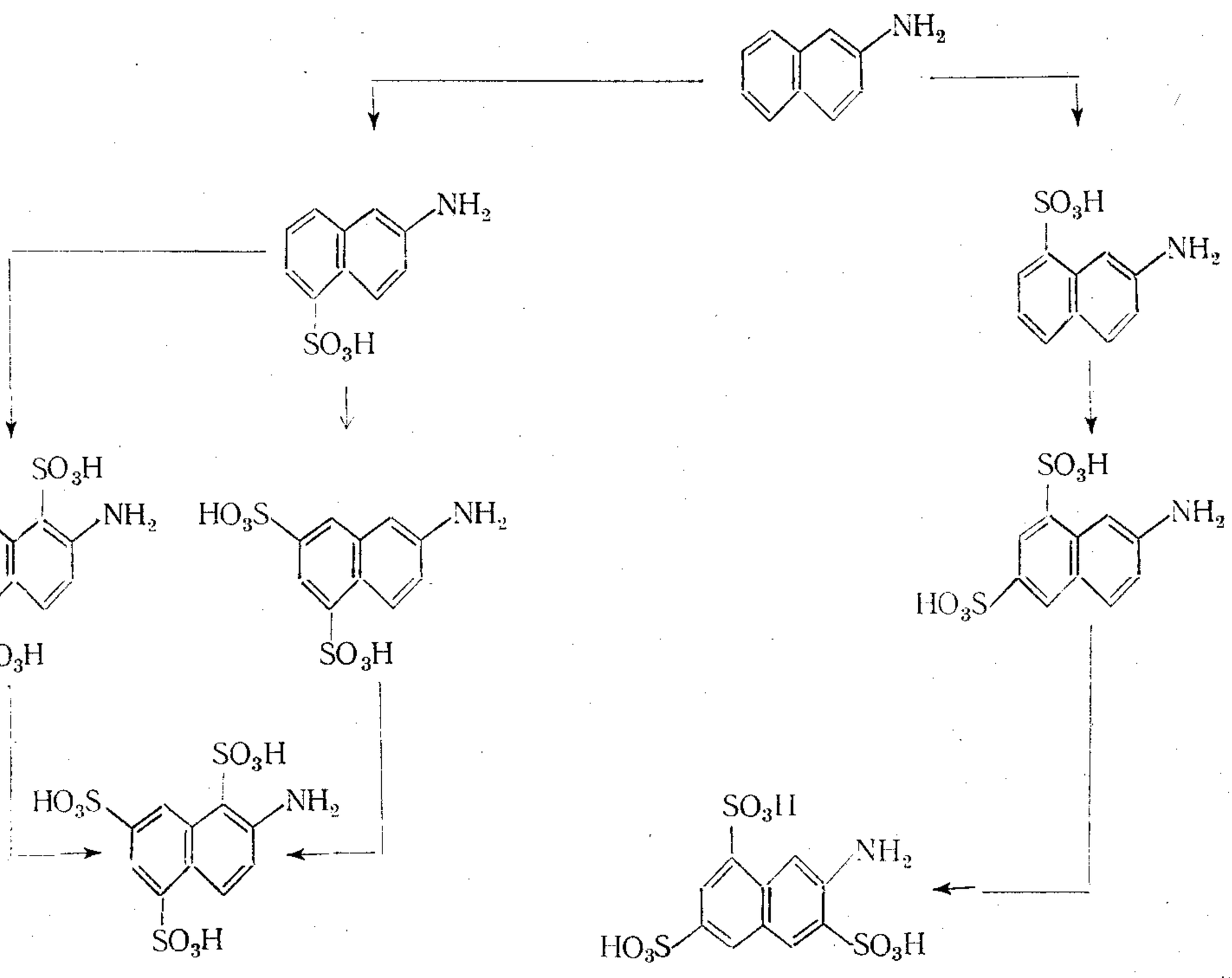


Таблица 14

Схема сульфирования α-нафтола

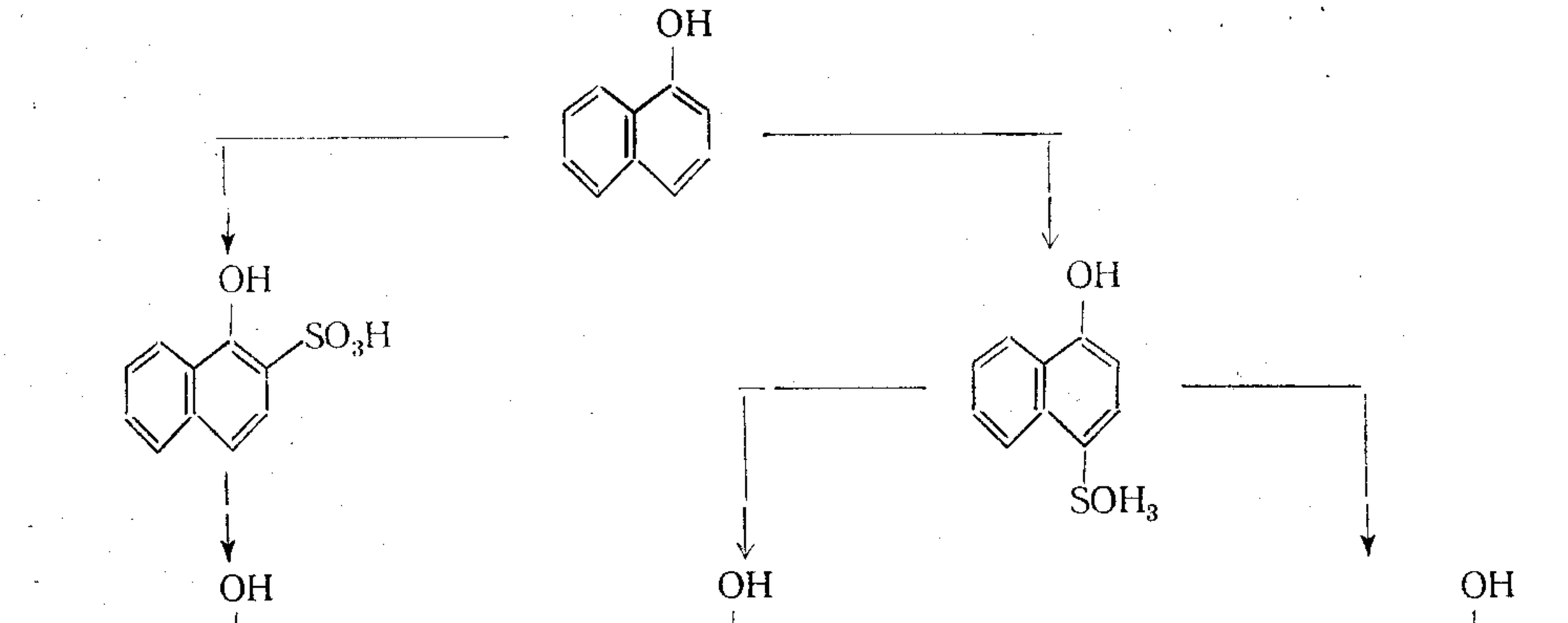
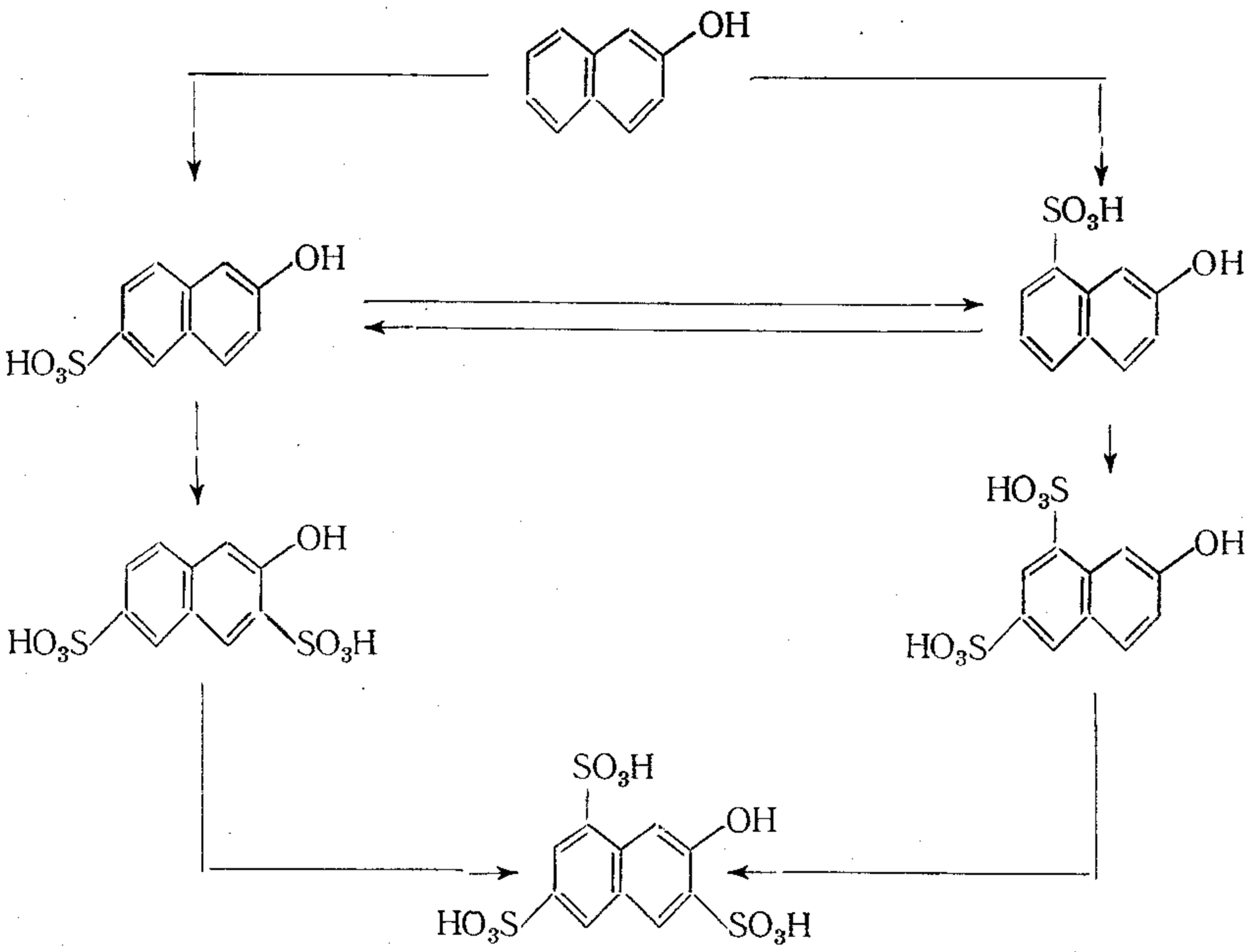


Таблица 15

Схема сульфирования β-нафтола



Антрацен и фенантрен сульфируются настолько легко, что даже при действии мягких сульфирующих агентов, при низких температурах, образуются их полисульфосоединения. Для получения моносульфокислот проводится сульфирование в уксусной кислоте или четыреххлористом углероде[35]. Уменьшение давления также положительно влияет на выход моносульфопродуктов[36].

СУЛЬФИРОВАНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Гетероциклические соединения типа фурана, пирола, индола и тиофена под действием сильных концентрированных кислот осмоляются, поэтому для их сульфирования не следует применять серную кислоту. Сульфопроизводные этих соединений легко получить при действии молекулярного соединения пиридина с трехокисью серы[37—41]. Выходы и направление реакции зависят от количественного соотношения реагентов; сульфирование обычно проводят в запаянных трубках при температуре 80—140°; в качестве растворителя применяют 1,2-дихлорэтан. Выходы колеблются от 70 до 90%.

СУЛЬФИРОВАНИЕ НАСЫЩЕННЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Сульфирование при помощи реагентов, содержащих трехокись серы

Парафиновые углеводороды довольно устойчивы к действию сульфирующих агентов. Высшие парафины (от гексана), в особенности парафины с разветвленными цепями, сульфируются 15%-ным олеумом при нагревании их до температуры кипения; одновременно происходит их окисление[42, 43]. Сульфирование парафинов может быть осуществлено также в газовой фазе, причем образуется смесь сульфокислот, их ангидридов, сульфонов и алкилсульфатов[44].

Значительно легче сульфируются кетоны[45], жирные кислоты и их ангидриды; реакцию ведут в присутствии третичных аминов (0,01%). Некоторые из полученных соединений этого типа поверхностно-активны и имеют практическое применение.

Сульфохлорирование хлористым сульфурилом или смесью двуокиси серы и хлора

Алифатические углеводороды в присутствии органических перекисных соединений реагируют с хлористым сульфурилом, образуя хлористые алкилы[46, 47].

$$RH + SO_2Cl_2 \longrightarrow RCl + SO_2 + HCl$$

Однако если к смеси хлористого сульфурила и алкана добавить пиридин и облучить смесь ультрафиолетовым светом, реакция протекает по уравнению (1) и образуется почти исключительно соответствующий сульфохлорид[48]:

$$RH + SO_2Cl_2 \longrightarrow RSO_2Cl + HCl \qquad (1)$$

Сульфохлориды алканов можно получить, облучая ультрафиолетовым светом при комнатной температуре смесь алкана, двуокиси серы и хлора, взятых в молекулярном соотношении (см. уравнение 2):

$$RH + SO_2 + Cl_2 \longrightarrow RSO_2Cl + HCl \qquad (2)$$

Эта реакция была открыта Ридом[49] в 1936 г. и представляет большой интерес для промышленности[50]. Реакция Рида может проходить также в темноте в присутствии органических перекисей[51]. Из двух конкурирующих реакций сульфохлорирования и хлорирования в присутствии органических перекисей и ультрафиолетового света преобладает первая, и образование хлорпроизводных незначительно. Азингер[52] исследовал продукты сульфохлорирования в ультрафиолетовом свете, полученные в результате реакции Рида из пропана, бутана и изобутана в хлороформенном растворе. Углеводороды с прямой цепью образуют, в зависимости от количественного соотношения реагентов, моно- и дисульфохлориды; из изобутана, напротив, образуется только первичный моносульфохлорид $(CH_3)_2CHCH_2SO_2Cl$. Результаты этих исследований приведены в табл. 16.

Таблица 16

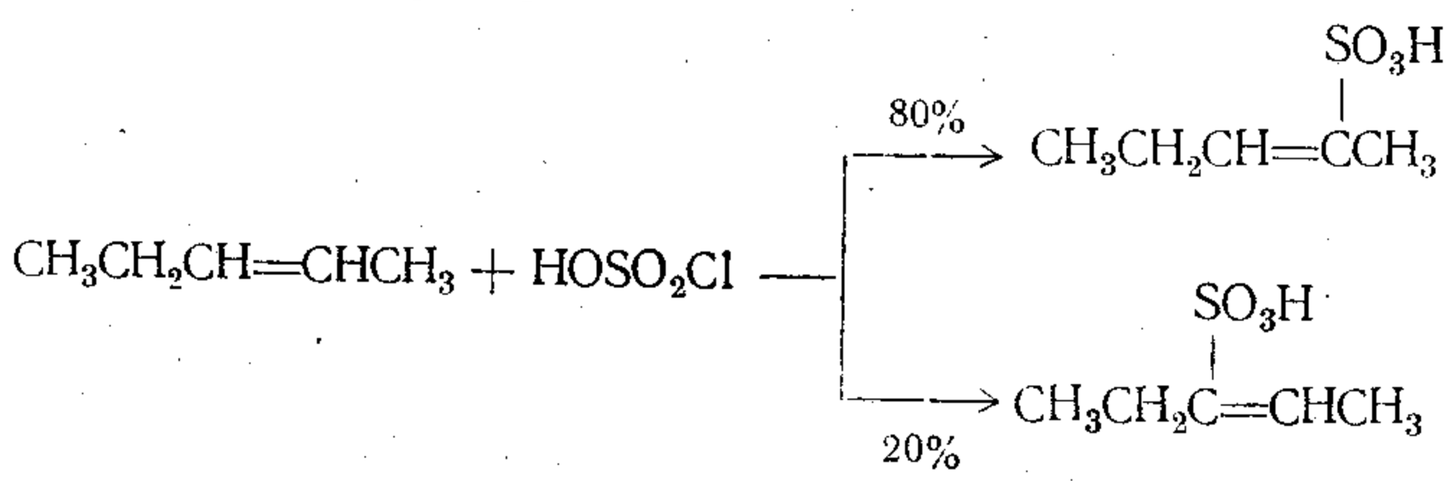
Сульфохлорирование алканов

Алкан	Объемное соотношение алкан:SO_2:Cl_2	Выход моносульфохлорида %	Выход дисульфохлорида %	Выход хлоралкана %
Бутан	2,5:1,1:1	85	10—13	3—5
	0,5:1,1:1	10	85—90	3—5
Изобутан	в любом отношении	75		

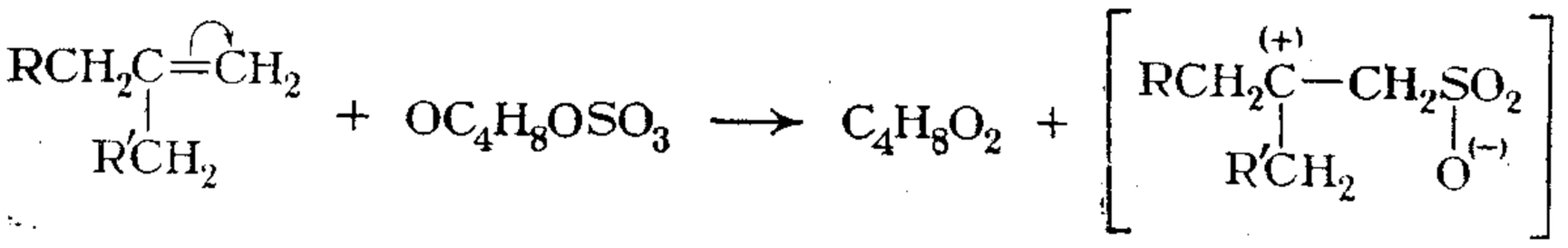
СУЛЬФИРОВАНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

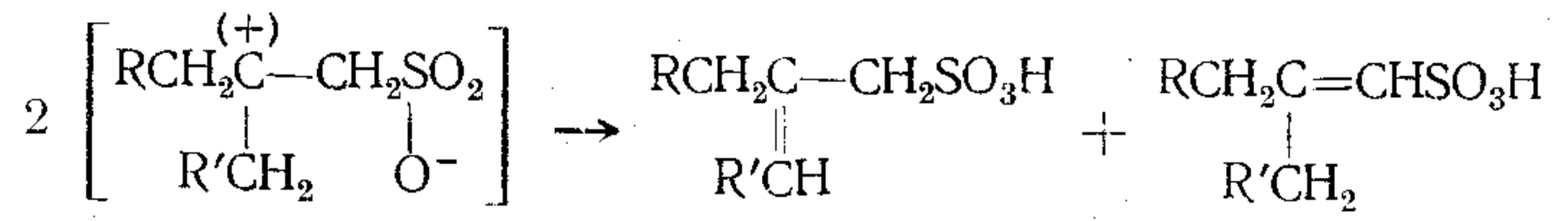
При сульфировании ненасыщенных алифатических соединений в зависимости от условий реакции сульфогруппа присоединяется по месту двойной связи или замещает атом водорода у одного из атомов углерода, образующих двойную связь. Последнее и является собственно сульфированием. В результате действия хлорсульфоновой кислоты при температуре около 0° на высшие олефины образуются алкен-сульфокислоты.

Например, пентен-2 в хлороформенном растворе при температуре от 0 до 5° взаимодействует с хлорсульфоновой кислотой, образуя смесь пентен-2-сульфо-2- и пентен-2-сульфо-3-кислоты[53]..

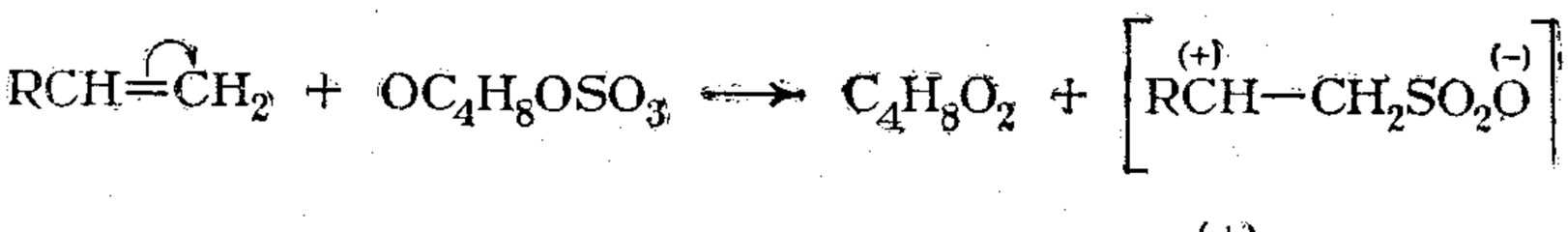


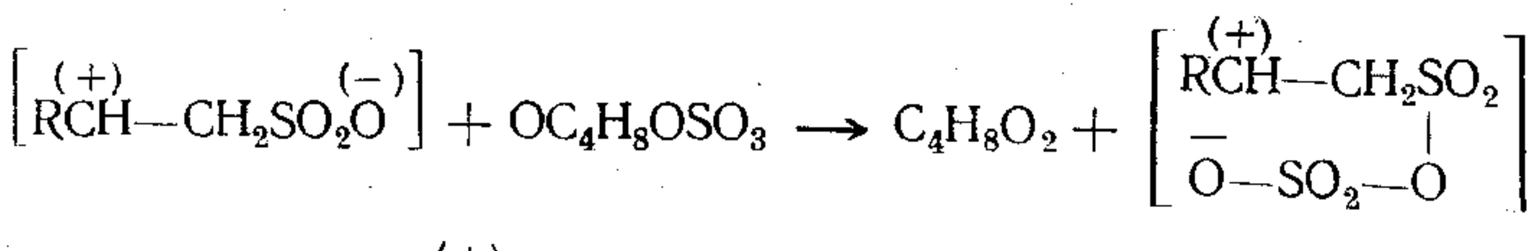
При действии комплексного соединения диоксана с трехокисью серы на олефины с разветвленной у α-углеродного атома цепью получается смесь α,β- и β,γ-ненасыщенных сульфокислот[54].

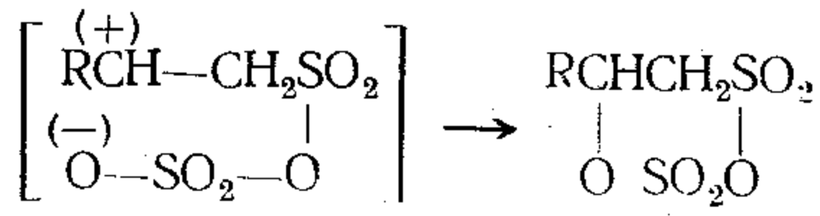




Аналогичная реакция олефинов с неразветвленными цепями применяется для получения ангидридов алкилэтиленовых кислот[54]:



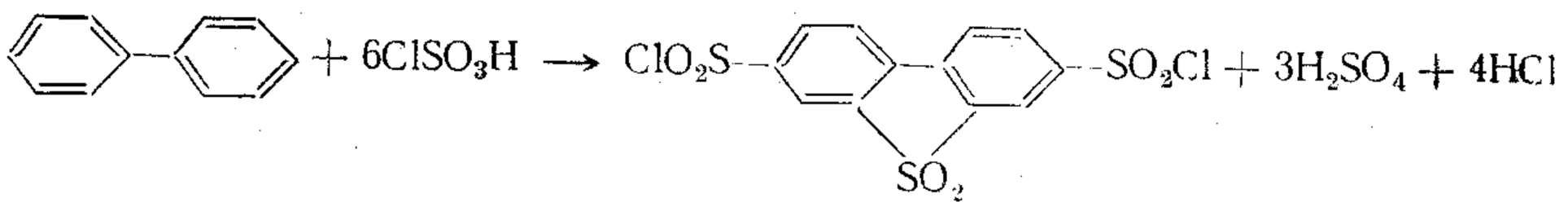




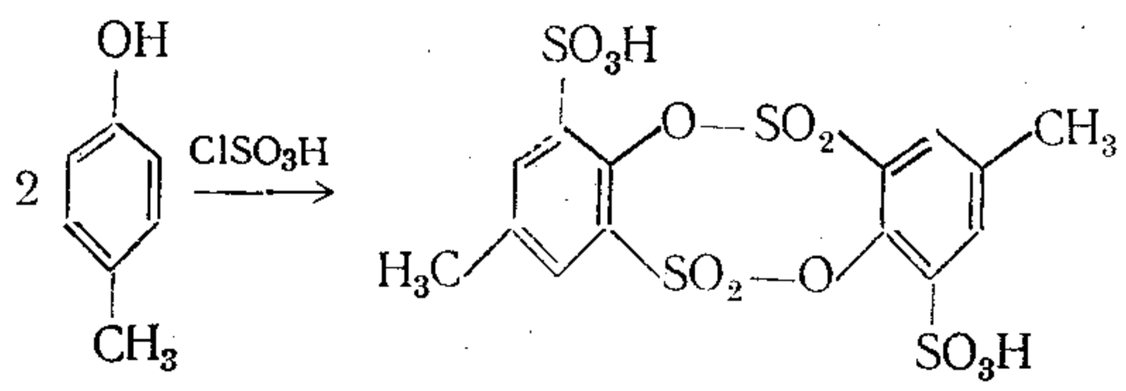
ПОБОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ РЕАКЦИИ СУЛЬФИРОВАНИЯ

Сульфирование алифатических углеводородов, как уже упоминалось, обычно проводится при помощи трехокиси серы. В этих условиях, кроме сульфокислот, образуется довольно значительное количество продуктов окисления—главным образом оксисульфокислот[43].

Сульфирование ароматических соединений чаще всего сопровождается побочной реакцией образования сульфонов Ar_2SO_2, особенно в тех случаях, когда применяют активные сульфирующие агенты (например, трехокись серы или хлорсульфоновую кислоту) в количестве, недостаточном для основной реакции. Реакция образования сульфонов обратима; в присутствии избытка серной кислоты эти соединения переходят в сульфокислоты[55]. Очень характерно образование циклических сульфонов в ряду дифенила[56]:



Фенолы в аналогичных условиях образуют так называемые сульфонилиды:



Ароматические соединения, содержащие в бензольном ядре алкильные и галоидные заместители, во время реакции сульфирования претерпевают перегруппировку (так называемая реакция Якобсона[57—59]). Особенно легко вступают в эту реакцию иодпроизводные[60].

ВЫДЕЛЕНИЕ СУЛЬФОКИСЛОТ

Сульфокислоты—жидкие или твердые тела, сильно гигроскопичные и очень легко растворимые в воде. Из водных растворов они часто кристаллизуются в виде гидратов. Иногда можно выделить сульфокислоту из водного раствора путем добавления концентрированной соляной кислоты. Однако чаще всего сульфокислоты выделяют в виде натриевых, кальциевых, бариевых или свинцовых солей.

Высаливание сульфокислот поваренной солью заключается в смещении равновесия вправо:

$$ArSO_3H + NaCl \rightleftarrows ArSO_3Na + HCl$$

Натриевые соли сульфокислот очищают от примеси хлористого натрия перекристаллизацией из абсолютного спирта.

Для разделения смесей сульфокислот путем дробной кристаллизации из спирта чаще всего применяют их бариевые или свинцовые соли. Свободные сульфокислоты получают путем насыщения водных растворов их свинцовых солей сероводородом с последующим упариванием профильтрованного раствора в вакууме досуха.

Для идентификации сульфокислот особенно пригодны их соли с *п*-толуидином[61, 62]. Эти соли хорошо кристаллизуются и отличаются характерной температурой плавления.

41. БЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТА (НАТРИЕВАЯ СОЛЬ)*

$$C_6H_6 + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5SO_3H + H_2O$$

$$C_6H_5SO_3H + NaCl \longrightarrow C_6H_5SO_3Na + HCl$$

Реактивы

Бензол	39 *г*
Олеум, 7—8%-ный	150 *г*
Бикарбонат натрия	40 *г*
Хлористый натрий	100 *г*
Активированный уголь	1 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 250 *мл*
Стакан	емк. 800 *мл*
Колба коническая	емк. 750 *мл*
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Воронка для горячего фильтрования	

В круглодонную колбу емкостью 250 *мл* помещают 150 *г* 7—8%-ного олеума и малыми порциями (приблизительно через каждые 3 минуты) вносят 39 *г* (0,5 моля) сухого бензола, не содержащего тиофена. Каждую следующую порцию бензола вносят только после тщательного перемешивания и полного растворения предыдущей порции в олеуме. В начальный

* Проверила N. Porowska.

период реакционную смесь охлаждают, погружая колбу в сосуд с холодной водой так, чтобы температура поддерживалась в интервале 40—50°. Продолжительность реакции 15—20 минут. По окончании реакции смесь охлаждают до комнатной температуры и при перемешивании выливают в стакан с 400 *мл* холодной воды, причем раствор сильно разогревается. После охлаждения отфильтровывают образовавшийся в качестве побочного продукта реакции дифенилсульфон $(C_6H_5)_2SO_2$ и к фильтрату осторожно добавляют 40 *г* бикарбоната натрия, а затем 100 *г* хлористого натрия. Раствор нагревают до кипения с небольшим количеством активированного угля, кипятят 2 минуты и фильтруют через складчатый фильтр на воронке для горячего фильтрования. Из фильтрата после охлаждения выпадает натриевая соль бензолсульфокислоты. Осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 70 *мл* насыщенного раствора хлористого натрия, затем небольшим количеством этилового спирта и сушат в сушильном шкафу при 120—130°.

Выход составляет 82—86 *г* (90—95% от теоретического).

Реакционная натриевая соль бензолсульфокислоты содержит немного хлористого натрия; ее можно очистить перекристаллизацией из спирта, которого берут из расчета 18 *г* на 1 *г* соли.

Другие методы получения

Бензолсульфокислоту можно получить путем длительной обработки бензола 98%-ной серной кислотой[63, 64]. Промышленный метод получения бензолсульфокислоты заключается в сульфировании бензола в газовой фазе[65].

42. ДИФЕНИЛСУЛЬФОН*

$$C_6H_6 + HOSO_3H \longrightarrow C_6H_5SO_3H + H_2O$$

$$C_6H_5SO_3H + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5SO_2C_6H_5 + H_2O \quad (\text{см.}^{66})$$

Реактивы

Бензол абсолютный, не содержащий тиофена	3100 *г*
Серная кислота, 100%-ная	160 *г*
Метиловый спирт	650 *мл*
Активированный уголь	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 3 *л*
Колба перегонная	емк. 500 *мл*
Холодильник Либиха	
Цилиндр мерный	емк. 1 *л*
Колба круглодонная	емк. 1 *л*
Стакан	емк. 1 *л*
Прибор для горячего фильтрования	
Воронка Бюхнера	∅ 12 *см*
Колба Бунзена	емк. 1 *л*
Колба коническая	емк. 1 *л*

Реакцию ведут в приборе для перегонки с водяным паром (рис. 163). В круглодонную колбу емкостью 3 *л* помещают 2 *л* безводного бензола, не содержащего тиофена, и нагревают на масляной бане до кипения. Трубку, отводящую пары бензола, в стык соединяют с вводной трубкой перегонной колбы емкостью 500 *мл*. Обе трубки, во избежание конденсации паров бензола, должны быть покрыты теплоизоляцией, лучше всего асбестовым шнуром. В перегонную колбу помещают 160 *г* (1,63 моля) 100%-ной серной кислоты, нагревают ее на масляной бане до температуры 130° и пропускают в нее пары бензола. Из реакционной смеси выделяются пары воды и избыточного бензола, которые конденсируются в холодильнике, и конденсат стекает в мерный цилиндр.

После 20 минут пропускания паров бензола температуру реакционной массы повышают до 180° (термометр должен быть погружен в жидкость),

* Проверила Z. Skrowaczewska.

а через 2 часа—до 205—215°. Жидкость в колбе быстро темнеет, и вода отгоняется в течение первого часа. Реакция продолжается 10—12 часов (примечание 1) и требует перегонки около 3,5 *л* бензола (примечание 2). Реакцию прекращают, когда дистиллят станет почти прозрачным, а количество отогнавшейся воды будет равно приблизительно 60—64 *мл*. Реакционную смесь охлаждают до 30—40° и выливают, при перемешивании стеклянной палочкой, в стакан с водой емкостью 1 *л*. Образовавшийся дифенилсульфон выделяется в виде сероватого кристаллического осадка. Смесь выдерживают несколько часов, затем осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают горячей водой и сушат на воздухе.

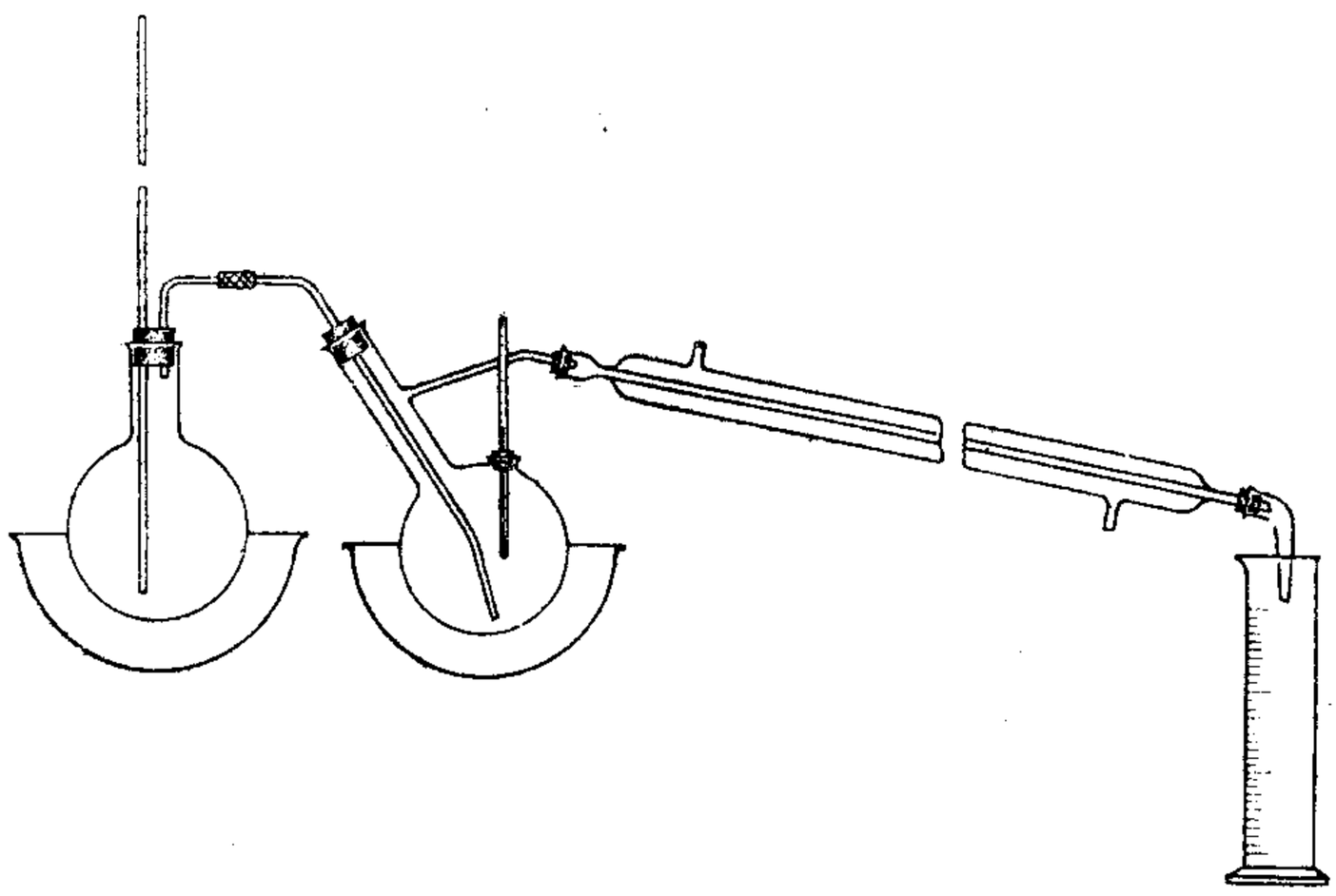


Рис. 163. Прибор для перегонки с водяным паром.

Выход сырого продукта (примечание 3) составляет 145—165 *г* (40—46% от теоретического, считая на серную кислоту). Сырой продукт плавится при температуре 104—116° (примечание 4).

Для очистки сырой дифенилсульфон (150 *г*) растворяют в 650 *мл* метанола при нагревании в круглодонной колбе, соединенной с обратным холодильником, добавляют немного активированного угля, кипятят несколько минут, фильтруют раствор горячим через обогреваемую воронку и оставляют для кристаллизации. Выделившиеся кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством метанола и сушат на воздухе.

Получают около 65 *г* кристаллов первой фракции с т. пл. 128—129°; после упаривания маточного раствора выделяют вторую фракцию с т. пл. на несколько градусов ниже. Дифенилсульфон—бесцветные пластинки с т. пл. 128—129°; довольно хорошо растворяется в метиловом и этиловом спирте, с трудом растворяется в бензоле и очень плохо—в горячей воде.

Примечания

1. Продолжительность реакции зависит от скорости перегонки бензола. Течение реакции можно контролировать, измеряя количество воды, отделяющейся от бензола в конденсате.

2. После отгонки почти всего количества бензола из круглодонной колбы реакцию прерывают и добавляют в колбу оставшееся количество бензола (1,5 *л*).

3. Выход можно повысить до 60%, если вести реакцию около 40 часов. Однако поскольку серная кислота—реагент очень дешевый, такое увеличение продолжительности реакции не оправдывается. Не вошедшая

в реакцию серная кислота образует бензолсульфокислоту, которую можно выделить, упаривая маточник на водяной бане и затем удаляя остаток воды нагреванием в вакууме (до температуры 100—110°). Эту кислоту можно употреблять вместо серной кислоты при получении следующей порции дифенилсульфона.

4. Дифенилсульфон этой степени чистоты вполне пригоден в качестве растворителя кислых сульфатов аминов в реакции запекания.

Другие методы получения

Дифенилсульфон получают также из бензолсульфокислоты и бензола[67]. Из новейших методов следует отметить метод, основанный на реакции взаимодействия ароматических углеводородов и 100%-ной серной кислоты в газовой фазе при температуре 150—200°[68].

43. БЕНЗОЛДИСУЛЬФОКИСЛОТА-1,3 (НАТРИЕВАЯ СОЛЬ)*

$$C_6H_6 + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5SO_3H + H_2O$$

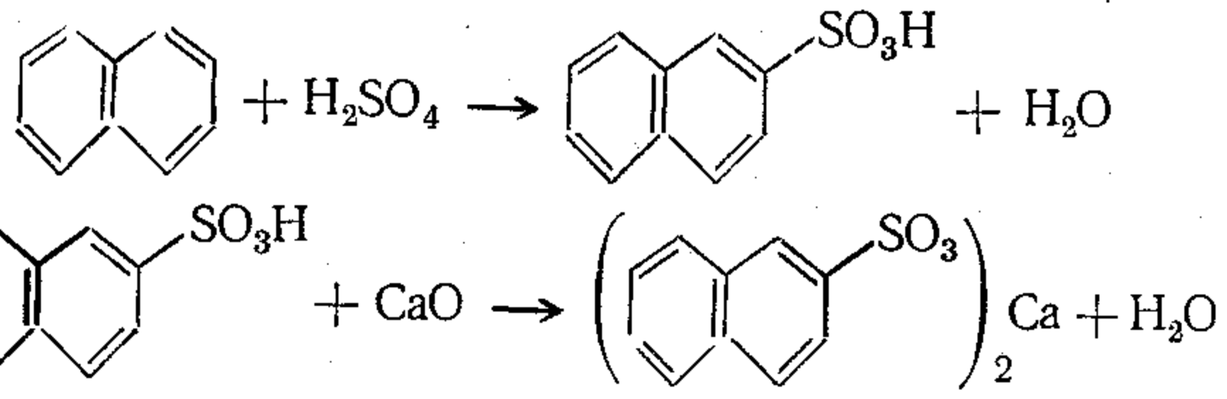
$$C_6H_5SO_3H + SO_3 \longrightarrow м\text{-}C_6H_4(SO_3H)_2 \quad (\text{см.}^{69})$$

Реактивы		Аппаратура	
Бензол	78 *г*	Колба для сульфирования или круглодонная колба с широким горлом	емк. 1 *л*
Олеум, 20%-ный	250 *г*	Мешалка механическая	
Олеум, 66%-ный	200 *г*	Воронка капельная	
Мел	400 *г*	Стакан	емк. 3 *л*
Сода	100 *г*	Воронка Бюхнера	
		Колба Бунзена	
		Чашка для выпаривания	
		Баня водяная	

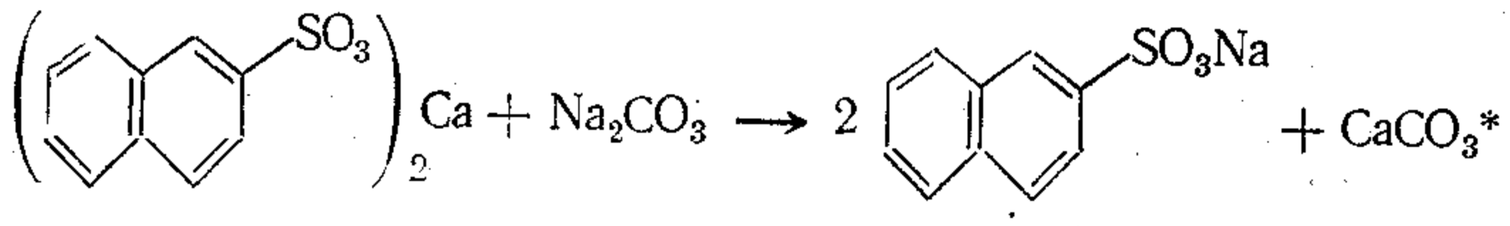
К 78 *г* (1 моль) бензола, при постоянном перемешивании, в течение 2 часов по каплям приливают 250 *г* 20%-ного олеума, охлаждая реакционную смесь так, чтобы температура не превышала 45°. Затем в течение 2 часов по каплям приливают 200 *г* 66%-ного олеума при температуре около 70°. По окончании реакции выдерживают смесь 1 час при температуре 90°. Затем реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры и выливают в стакан с 2 *л* воды; раствор нагревают до кипения и небольшими порциями добавляют 400 *г* мела. Выпавший осадок отсасывают на воронке Бюхнера и промывают несколько раз горячей водой. В объединенный раствор добавляют около 100 *г* соды (до щелочной реакции на фенолфталеин), охлаждают до комнатной температуры, выпавший осадок углекислого кальция отсасывают на воронке Бюхнера и промывают водой. Фильтрат упаривают досуха на водяной бане и остаток сушат при температуре 130—140°.

Выход натриевой соли бензолдисульфокислоты-1,3 около 250 *г* (90% от теоретического).

44. β-НАФТАЛИНСУЛЬФОКИСЛОТА (НАТРИЕВАЯ СОЛЬ)**



* Проверила N. Porowska.
** Проверила H. Niebojewska.



Реактивы

Нафталин	50 *г*
Серная кислота, концентрированная	60 *г*
Окись кальция	70 *г*
Сода	50 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Чашка для выпаривания	емк. 1,5 *л*
Стакан	емк. 1 *л*
Баня масляная	
Тарелка пористая, фарфоровая	

В открытой круглодонной колбе емкостью 500 *мл* смешивают 50 *г* (0,4 моля) тщательно измельченного нафталина и 60 *г* (около 0,6 моля) концентрированной серной кислоты и нагревают 4 часа на масляной бане при температуре 170—180°. Затем смесь охлаждают, постепенно, при перемешивании, выливают в стакан, содержащий 1 *л* холодной воды, и отделяют осадок непрореагировавшего нафталина, отсасывая его на воронке Бюхнера или отделяя декантацией. Полученный раствор β-нафталинсульфокислоты (примечание 1) нагревают до кипения в большой чашке и нейтрализуют его 70 *г* окиси кальция, разведенной водой (примечание 2). Горячую смесь фильтруют через полотняный фильтр и несколько раз промывают осадок горячей водой. Если фильтрат получается мутный, его фильтруют через бумажный фильтр. Полученный разбавленный раствор кальциевой соли β-нафталинсульфокислоты (примечание 3) упаривают в фарфоровой чашке до тех пор, пока капля жидкости не начнет кристаллизоваться на стеклянной палочке. Раствор оставляют на ночь для кристаллизации, отсасывают выделившуюся кальциевую соль, промывают ее небольшим количеством воды и сушат на пористой тарелке.

Затем полученную соль растворяют в горячей воде и добавляют насыщенный раствор соды до щелочной реакции на лакмус. После охлаждения смесь фильтруют для отделения углекислого кальция. Фильтрат упаривают в чашке до появления первых кристаллов. Полная кристаллизация продолжается несколько часов. Вторую фракцию кристаллов можно получить дальнейшим упариванием маточного раствора. Обе фракции сушат в фарфоровой чашке на водяной бане.

Выход натриевой соли β-нафталинсульфокислоты—около 60 *г* (66% от теоретического).

Натриевая соль β-нафталинсульфокислоты получается в виде мелких стекловидных пластинок. В смеси с α-изомером кристаллизуется в виде очень мелких блестящих пластинок; растворяется в воде в отношении 100 : 6.

Примечания

1. Свободная безводная β-нафталинсульфокислота (т. пл. 91°)—сильно гигроскопичное вещество, которое на воздухе жадно соединяется с водой, разбухает и превращается в кристаллический порошок с т. пл. 83°; поэтому ее выделяют в виде натриевой соли—устойчивого соединения, вполне пригодного для дальнейшей переработки. Получение свободной кислоты из натриевой соли представляет значительные трудности, связанные со свойствами кислоты.

2. β-Нафталинсульфокислоту переводят в ее кальциевую соль для удаления избытка серной кислоты. Кальциевая соль сульфокислоты значительно лучше растворима в воде, чем сульфат кальция.

---

* Рассматриваемый метод описан Мерцом[70]; в него внесены лишь небольшие изменения.

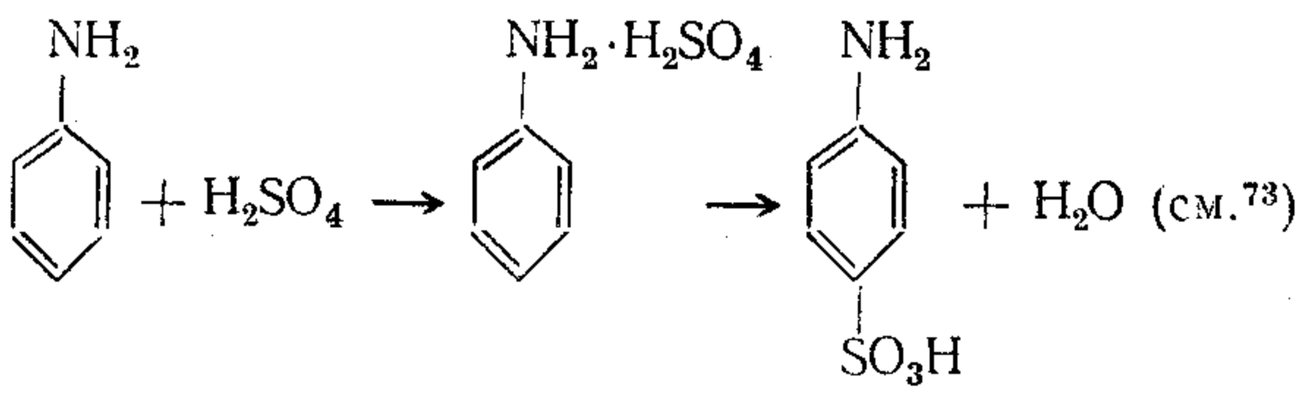
3. Отделение примеси α-изомера основано на различной растворимости кальциевых солей обеих кислот. Соль β-сульфокислоты более труднорастворима и, следовательно, раньше выпадает в осадок.

Другие методы получения

Свободную β-нафталинсульфокислоту можно получить из нафталина по методу Витта и из эфиров, образующихся из нафталинсульфохлорида при нагревании его до высокой температуры в запаянной трубке с этиловым или метиловым спиртом[72].

45. СУЛЬФАНИЛОВАЯ КИСЛОТА*

(4-аминобензолсульфокислота)



Реактивы		Аппаратура	
Анилин (см. работу 184, стр. 507)	15,5 *г*	Колба круглодонная	емк. 250 *мл*
Серная кислота концентрированная	50 *г*	Стакан	емк. 250 *мл*
		Воронка Бюхнера	
		Колба Бунзена	
		Колба коническая	
		Баня масляная	

В сухую круглодонную колбу емкостью 250 *мл* помещают 50 *г* (0,5 моля) концентрированной серной кислоты и постепенно, небольшими порциями, приливают 15,5 *г* (0,167 моля) свежеперегнанного анилина. Колбу нагревают 5 часов на масляной бане при температуре 185°. Для того чтобы убедиться в полноте образования сульфаниловой кислоты, к маленькой пробе реакционной смеси прибавляют раствор NaOH; отсутствие запаха анилина свидетельствует об окончании реакции.

После охлаждения реакционную массу выливают в стакан, содержащий 100 *мл* воды; сульфаниловая кислота выделяется в виде бесцветного осадка, который после охлаждения отсасывают на воронке Бюхнера.

Выход—16,5 *г* сырой сульфаниловой кислоты или, после перекристаллизации из воды, 15,5 *г* (47% от теоретического).

Если сырой продукт окрашен, то при перекристаллизации его обрабатывают активированным углем.

Сульфаниловая кислота кристаллизуется с двумя молекулами воды при температуре 0—21°. Кристаллы дигидрата выветриваются на воздухе.

Другие методы получения

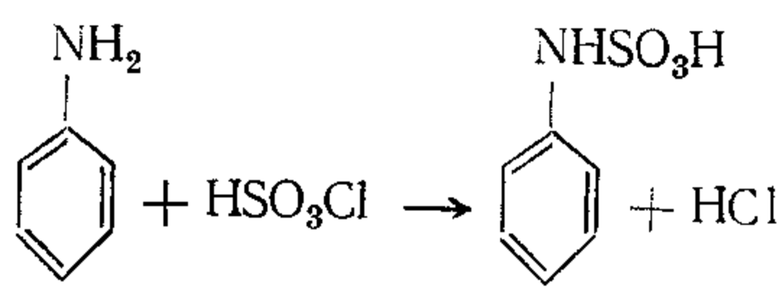
Сульфаниловую кислоту можно получить нагреванием анилина с сульфатом кальция[74] при температуре 200—240° или нагреванием анилина с двумя частями дымящей серной кислоты[75].

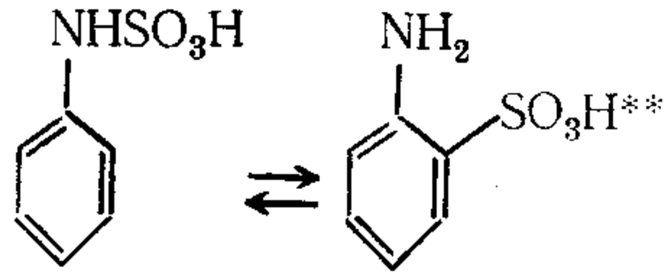
---

* Проверила J. Smolińska.

46. ОРТАНИЛОВАЯ КИСЛОТА*

(2-аминобензолсульфокислота)





Реактивы

Анилин (см. работу 184, стр. 507)	9,3 *г*
Хлорсульфоновая кислота, 98—100%-ная, ($d=1{,}79$)	12 *г*
Тетрахлорэтан (т. кип. 145°)	50 *г*
Едкий натр	5 *г*
Соляная кислота, концентрированная	25 *г*

Аппаратура

Колба перегонная длинногорлая	емк. 100 *мл*
Колба трехгорлая для сульфирования	емк. 100 *мл*
Мешалка с ртутным затвором	
Термометр	
Воронка капельная или бюретка	емк. 200 *мл*
Холодильник обратный, короткий	
Баня масляная или песочная	
Колба Бунзена	емк. 250 *мл*
Прибор для поглощения хлористого водорода	
Холодильник Либиха	дл. 60 *см*
Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Воронка делительная	емк. 500 *мл*
Прибор для перегонки с паром	емк. 100 *мл*
Стакан	
Воронка Бюхнера	ø 5 *см*

Собирают герметический прибор для сульфирования, состоящий из круглодонной трехгорлой колбы емкостью 100 *мл*, снабженной мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и коротким обратным холодильником, соединенным резиновой трубкой с прибором для поглощения хлористого водорода.

В колбу помещают 40 *г* свежеперегнанного тетрахлорэтана с т. кип. не ниже 145° (примечание 2) и 9,3 *г* (0,1 моля) анилина и, при перемешивании, по каплям вводят из бюретки 6,7 *мл* (12 *г*) хлорсульфоновой кислоты, разбавленной 10 *г* тетрахлорэтана. При этом происходит саморазогревание. Скорость приливания раствора хлорсульфоновой кислоты регулируют так, чтобы не допустить сильного разогревания (температура не должна превышать 60°).

В результате реакции образуется трудно растворимый в тетрахлорэтане хлорсульфонат анилина и, по введении половины кислоты, реакционная смесь загустевает.

После добавления всего количества кислоты бюретку заменяют термометром и нагревают колбу на масляной бане. При температуре около 80° начинается сильное выделение хлористого водорода. Скорость нагревания следует регулировать таким образом, чтобы выделение хлористого водорода не было очень бурным. По мере того как выделение хлористого

* Проверил M. Russocki.
** Примечание 1.

водорода замедляется, температуру реакционной смеси постепенно повышают до 120°; при этой температуре обычно выделение хлористого водорода прекращается.

Раствор осторожно нагревают до кипения (147—148°), выдерживают смесь при этой температуре в течение 5—6 часов, затем переносят ее в круглодонную колбу емкостью 500 *мл*, смывают продукты реакции со стенок колбы горячей водой (количество воды должно быть таким, чтобы объем всей жидкости не превышал половины объема колбы) и отгоняют тетрахлорэтан с водяным паром до тех пор, пока из холодильника не начнет стекать чистая вода. Дистиллят переносят в делительную воронку и отделяют тетрахлорэтан (нижний слой); при тщательном проведении процесса отделяется 40—45 *г* тетрахлорэтана.

В перегонную колбу, при встряхивании, добавляют 5 *г* едкого натра, растворенного в небольшом количестве воды (до щелочной реакции на фенолфталеин). При этом разрушается эмульсия сульфокислоты и за счет гидролиза сульфаминокислоты выделяется в виде масла анилин (примечание 3). Содержимое перегонной колбы повторно перегоняют с водяным паром до тех пор, пока проба дистиллята не перестанет давать фиолетовое окрашивание от добавления раствора гипохлорита кальция (примечание 4).

Щелочной остаток после перегонки упаривают до объема 25 *мл*, подкисляют горячей соляной кислотой до кислой реакции на бумагу конго и охлаждают. Выделившиеся кристаллы ортаниловой кислоты отсасывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре небольшим количеством холодной дистиллированной воды и сушат в сушильном шкафу при температуре 120°.

Выход (примечание 5)—около 12 *г* (около 70% от теоретического).

Ортаниловую кислоту можно так же, как и сульфаниловую кислоту, очистить путем перекристаллизации из воды.

Примечания

1. При непосредственном сульфировании анилина серной кислотой сульфогруппа вступает в пара-положение. Орто-производное получается при сульфировании хлорсульфоновой кислотой в органических растворителях. Реакция идет в две стадии: вначале образуется не устойчивая в кислых водных растворах сульфаминокислота (которая в водных растворах кислот распадается на анилин и серную кислоту). При нагревании в органических растворителях при температуре свыше 140° сульфаминокислота изомеризуется в *о*-аминобензолсульфокислоту, причем образуется небольшое количество и других изомеров. Степень изомеризации зависит от температуры.

2. Продажный тетрахлорэтан бывает влажным и загрязненным трихлорэтиленом, поэтому имеет пониженную температуру кипения, и при взаимодействии с ним хлорсульфоновая кислота разлагается. Тетрахлорэтан очищается перегонкой, которую ведут до тех пор, пока дистиллят не станет прозрачным и температура кипения не достигнет 145°. Остаток после перегонки применяют в качестве растворителя при сульфировании.

3. Если объем раствора будет большим, анилин может не выделиться, так как его растворимость в воде около 3%.

4. Хлорную известь взмучивают с десятикратным количеством воды, отсасывают или декантируют после отстаивания и прозрачный раствор используют в качестве реактива.

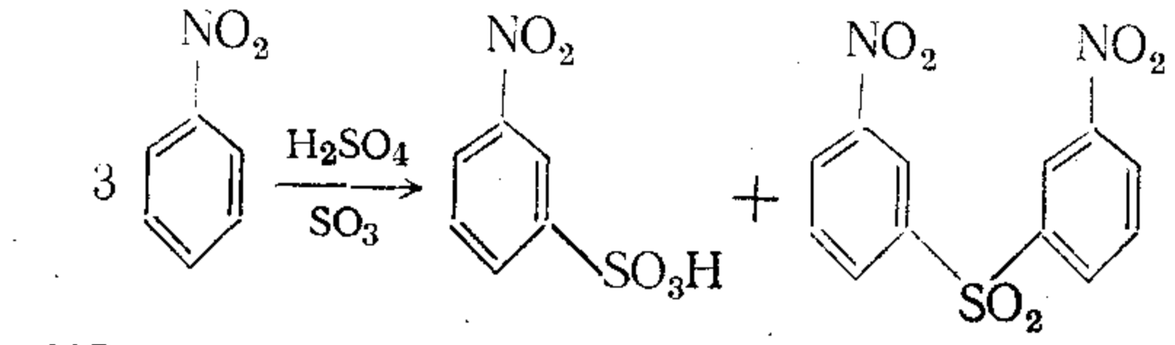
5. Выход зависит от температуры сульфирования, а также от температуры кипения растворителя.

Другие методы получения

Ортаниловую кислоту получают действием серной кислоты на сульфаминовую кислоту в растворе уксусной кислоты[6, 77] или восстановлением 2-нитробензосульфокислоты действием хлористого олова и соляной кислоты[78].

47. МЕТАНИЛОВАЯ КИСЛОТА*

(3-аминобензолсульфокислота)



Реактивы

Нитробензол (см. работу 21, стр. 214)	123 *г*
Олеум, 25%-ный	350 *г*
Поваренная соль	500 *г*
Железные опилки	200 *г*
Сода	50 *г*
Соляная кислота, концентрированная	100 *г*
Активированный уголь	20 *г*

Аппаратура

Колба трехгорлая для сульфирования	емк. 500 *мл*
2 термометра	
Воронка капельная	емк. 150 *мл*
Стакан	емк. 1 *л*
Мешалка с ртутным затвором	
Колба Бунзена	емк. 2 *л*
Воронка Бюхнера	⌀ 15 *см*
Пресс винтовой	
Котел железный или медный с плоским дном и трубкой для термометра	1—1,5 *л*
Чашка фарфоровая	⌀ 20 *см*

А. *м*-Нитробензолсульфокислота

Трехгорлую колбу для сульфирования емкостью 500 *мл* снабжают мешалкой, термометром и капельной воронкой и помещают в баню с 25%-ным раствором соли (примечание 1). В колбу вливают 350 *г* 25%-ного олеума (примечание 2) и, при перемешивании, в течение 10—15 минут приливают 123 *г* (1 моль) нитробензола; при этом смесь разогревается. По окончании добавления нитробензола баню постепенно нагревают до кипения и выдерживают смесь, постоянно перемешивая ее, при температуре 105—110° до тех пор, пока нитробензол полностью не исчезнет (при разбавлении капли раствора водой не должно происходить помутнения и не должен появляться запах нитробензола). Сульфирование продолжается 1—2 часа. Если реакция затягивается, к реакционной смеси можно добавить еще 50 *г* олеума.

По окончании сульфирования охлажденную реакционную массу осторожно, тонкой струей, при перемешивании, выливают в стакан, содержащий 200 *мл* воды и 300 *г* мелкоизмельченного льда. Затем к раствору небольшими порциями в течение 2—4 часов присыпают 200 *г* поваренной соли, при этом постепенно кристаллизуется натриевая соль сульфокислоты. Раствор перемешивают еще несколько часов (примечание 3) и оставляют на ночь. Выделившийся продукт отсасывают на воронке Бюх-

* Проверил M. Russocki.

нера, тщательно отжимают пробкой, заворачивают в полотно и медленно отжимают в винтовом прессе для более тщательного отделения его от кислого маточного раствора. Пасту (приблизительно 300 *г*) делят на две части: для получения метаниловой кислоты и для получения чистой натриевой соли *м*-нитробензолсульфокислоты.

150 *г* высушенной и измельченной пасты растворяют в 350 *мл* воды в стакане емкостью 1 *л* и, при перемешивании, нагревают до кипения; при этом продукт почти полностью растворяется и остается только небольшое количество нерастворенного сульфона. Раствор подщелачивают содой (проба с лакмусовой бумажкой), добавляют 10 *г* активированного угля и фильтруют горячим через воронку Бюхнера.

После охлаждения из раствора кристаллизуется бесцветный нитробензолсульфонат натрия; кристаллы отсасывают, промывают небольшим количеством воды, отжимают и сушат при температуре 50°. Из маточного раствора, добавляя к нему 30 *г* поваренной соли на каждые 100 *мл* раствора, можно выделить еще некоторое количество продукта.

Б. Метаниловая кислота

В реакционный котел емкостью 1—1,5 *л* насыпают 200 *г* чугунных опилок, приливают 500 *мл* воды, включают мешалку (примечание 4), добавляют 10 *г* 10%-ной серной кислоты и нагревают до кипения. Каплю раствора палочкой переносят на бумагу, при этом образуется бесцветное пятно. Помещенная рядом с ней капля 10%-ного раствора сульфида натрия должна дать на границе соприкосновения растворов темносерую полосу. К кипящему раствору небольшими порциями в течение 1 часа прибавляют 150 *г* мелкоизмельченной пасты *м*-нитробензолсульфоната натрия и время от времени добавляют небольшие количества воды, чтобы пополнить ее убыль при испарении и сохранить постоянный объем (примечание 5).

Пробу с сульфидом натрия повторяют через 10—15 минут, получая бесцветные пятна и темные полосы в пограничном слое, которые по мере течения реакции становятся более интенсивными; к концу реакции основное пятно может принять слегка коричневатый оттенок. Если это пятно на бумаге получается желтым или коричневым, следует прервать добавление пасты *м*-нитробензолсульфоната натрия и дождаться появления прозрачного пятна (примечание 6).

После прибавления всего количества пасты реакционную смесь выдерживают еще 20 минут и, если раствор прозрачен, нейтрализуют его содой, внося ее малыми порциями до тех пор, пока в пробе на бумаге с сульфидом натрия не исчезнет темная полоса, а проба на желтую бриллиантовую бумагу не даст красного окрашивания (pH=8).

Горячий раствор фильтруют через предварительно нагретую воронку Бюхнера и осадок тщательно промывают горячей водой. Осадок, содержащий окислы железа и избыток опилок, отбрасывают, а фильтрат упаривают в фарфоровой чашке до объема 300 *мл*; в случае надобности добавляют активированный уголь и фильтруют горячим. Горячий раствор подкисляют концентрированной соляной кислотой до кислой реакции на бумагу конго и оставляют на ночь. Выделившийся кристаллический осадок метаниловой кислоты отсасывают, промывают водой и сушат при 100°. Выход—около 75 *г* (85—90% от теоретического).

Примечания

1. Применение солевой бани вместо масляной удобно, так как гарантирует от перегрева.

2. Следует проверить концентрацию SO_3 в олеуме. Малое содержание SO_3 может быть помехой в процессе сульфирования.

3. Операция высаливания должна проводиться постепенно.

4. Скорость реакции восстановления зависит от развитой поверхности железа, поэтому опилки берут со значительным избытком, тем бо́льшим, чем они крупнее. Этот избыток особенно важен в случае, если реакция проводится в железном реакторе. Опилки или, лучше, чугунные стружки можно измельчить в ступке или в мельнице. Перемешивание в реакторе должно быть таким, чтобы опилки не падали на дно.

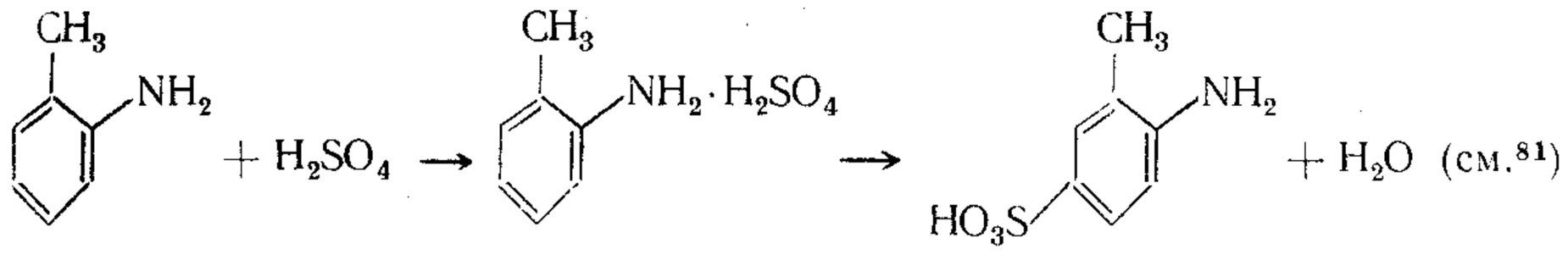
5. Трудно следить за уровнем жидкости в лабораторном аппарате через одно маленькое отверстие, из которого выходит пар. Для наблюдений можно приспособить наклонное зеркальце или обратный холодильник и вносить пасту через отверстие, закрываемое корковой пробкой.

6. Появление темной бронзовой или желтой окраски зависит от образования промежуточных продуктов восстановления нитросоединений и указывает на неполноту восстановления. Причиной этого может быть слишком быстрое добавление нитросоединения, недостаточная поверхность железа, недостаточная кислотность (бледная полоска с сульфидом натрия) или низкая температура реакции.

Другие методы получения

Метаниловую кислоту получают восстановлением *м*-нитробензолсульфокислоты, действием хлористого олова в присутствии соляной кислоты[78, 79], электролитическим восстановлением[80], каталитическим восстановлением под давлением (см. работу 199, стр. 534) или непосредственным аминированием и сульфированием бензола (см. работу 61, стр. 284).

48. 4-АМИНО-3-МЕТИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТА*



Реактивы

о-Толуидин (см. работу 187, стр. 510)	40 *г*
Серная кислота, 100%-ная	36,6 *г*
Дифенилсульфон (см. работу 42, стр. 252)	60 *г*
Едкий натр	20 *г*
Соляная кислота концентрированная	
Активированный уголь	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Прибор для перегонки водяным паром	
2 стакана	емк. 600 *мл*
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	емк. 500 *мл*
Воронка стеклянная с пористым дном	
Баня масляная	
Холодильник обратный	
Ступка	

В круглодонную колбу емкостью 500 *мл* помещают 40 *г* (0,373 моля) свежеперегнанного *о*-толуидина (т. кип. 198—200°), добавляют 60 *г* дифенилсульфона и медленно приливают 36,6 *г* (0,373 моля) 100%-ной серной кислоты. В результате интенсивной экзотермической реакции образуется белый осадок сульфата *о*-толуидина (примечание 1). Колбу закрывают пробкой с трубкой для ввода водяного пара, медленно нагревают ба масляной бане в течение 1 часа до температуры 180—185° (температура вани на 10° выше). Дифенилсульфон расплавляется и растворяет суль-

* Проверила Z. Skrowaczewska.

фат. Когда образуется однородный раствор, колбу соединяют при помощи трубки с водоструйным насосом. Происходит бурная реакция образования сульфокислоты с выделением воды; раствор в колбе густеет, и выделяется обильный осадок, вода быстро испаряется, сублимируется небольшое количество сульфона (примечание 2), и через некоторое время реакционная масса застывает. Нагревание в вакууме продолжают в течение 6 часов.

После охлаждения к реакционной смеси добавляют раствор 10 *г* едкого натра в 100 *мл* воды и нагревают с обратным холодильником до растворения сульфокислоты, что затрудняется присутствием дифенилсульфона. Раствор кипятят до тех пор, пока твердый дифенилсульфон не распадется на куски, которые нужно удалить из колбы. Раствор декантируют в перегонную колбу, а осадок растирают в ступке с небольшим количеством едкого натра и смывают в перегонную колбу.

Из полученного раствора перегонкой с водяным паром выделяют не вошедший в реакцию *о*-толуидин, охлаждают и отсасывают дифенилсульфон на воронке Бюхнера. Осадок тщательно отжимают, промывают горячей водой и сушат на воздухе. Всего регенерируют 98—99% дифенилсульфона, введенного в реакцию (примечание 3).

Фильтрат и промывные воды объединяют в стакане емкостью 600 *мл*, добавляют 1 *г* активированного угля, перемешивают мешалкой в течение 3 часов и фильтруют через складчатый фильтр. Фильтрат (не более 200 *мл*) подкисляют концентрированной соляной кислотой, причем выделяется белый кристаллический осадок 3-метил-4-аминобензолсульфокислоты.

Из маточного раствора, упаривая его в вакууме, выделяют около 20 *г* второй фракции. Осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством холодной воды и сушат при температуре 115—120°.

Выход—приблизительно 68 *г* (98% от теоретического), в том числе около 48 *г* (68% от теоретического) снежно-белой первой фракции.

4-Амино-3-метилбензолсульфокислота образует бесцветные пластинки, кристаллизующиеся с 1 молекулой воды, которую она теряет при температуре 120°; кристаллы не плавятся, а темнеют и разлагаются при температуре 330—350°; кислота довольно хорошо растворяется в воде и плохо—в растворах, содержащих соляную кислоту.

Примечания

1. Реакция образования сернокислого *о*-толуидина сильно экзотермична, поэтому для уменьшения очень бурного течения реакции в качестве растворителя и разбавителя применяют дифенилсульфон. Очень большое значение имеет последовательность прибавления реагентов: вначале вводят амин, затем сульфон, а кислоту по каплям добавляют к смеси амина и сульфона, чтобы ослабить бурное течение реакции.

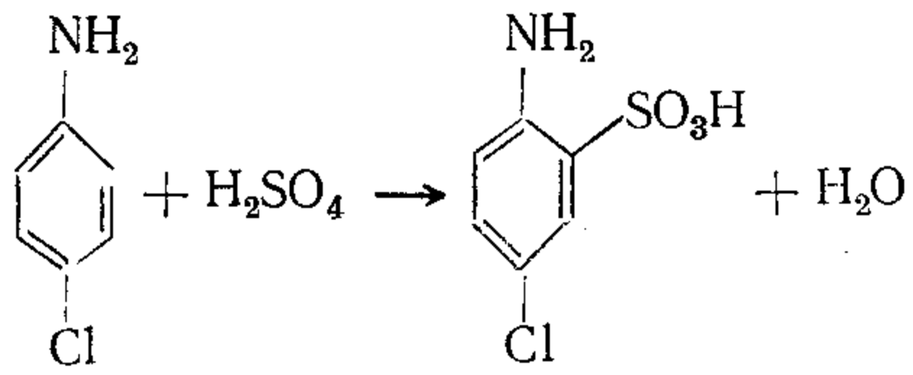
2. Если отводящая трубка будет забита дифенилсульфоном, его следует расплавить, осторожно нагревая трубку горелкой.

3. Полученный дифенилсульфон достаточно чист, и его можно снова употреблять в качестве рствoрителя.

Другие методы получения

При действии олеума, содержащего 50% SO_3, при температуре ниже 0° образуется также изомерная 3-амино-4-метилбензолсульфокислота[82]. Сернокислый *о*-толуидин методом запекания переводят в 4-амино-3-метилбензолсульфокислоту, так называемую кислоту Клауса—Иммеля[83].

49. 5-ХЛОР-2-АМИНОБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТА*



Реактивы

п-Хлоранилин	10 *г*	
Серная кислота, 100%-ная	7,7 *г*	
Дифенилсульфон (см. работу 42, стр. 252)	15 *г*	

Аппаратура

Прибор по рис. 164	
Стакан	емк. 800 *мл*
Воронка	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	

В реакционную пробирку прибора для запекания (рис. 164) (примечание 1) вносят 10 *г* (0,078 моля) *п*-хлоранилина с т. пл. 70°, затем 15 *г* дифенилсульфона и по каплям вводят 7,7 *г* (0,078 моля) 100%-ной серной кислоты. При этом происходит экзотермическая реакция образования сульфата *п*-хлоранилина. Во внешний сосуд прибора для запекания на высоту 3—4 *см* наливают анилин и погружают в него закрытую пробкой реакционную пробирку. Анилин нагревают до кипения и кипятят до конца реакции (примечание 2). Когда реакционная смесь расплавится и образуется однородный, окрашенный в темно-синий цвет раствор, реакционную пробирку соединяют с водоструйным насосом и создают в системе вакуум; происходит энергичная реакция образования сульфокислоты с выделением воды, которая испаряется. Через несколько минут реакционная смесь превращается в светло-фиолетовую кристаллическую массу. Нагревание в вакууме ведут в течение 7 часов; по охлаждении сплав обрабатывают 500 *мл* горячей воды и раствор отсасывают от дифенилсульфона. Из фильтрата после охлаждения выкристаллизовывается 5-хлор-2-аминобензолсульфокислота в виде белых игл. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством холодной воды, сушат и получают 12 *г* первой фракции сульфокислоты, а из маточного раствора после упаривания получают 2 *г* второй и 1,3 *г* третьей фракции.

Общий выход—15,3 *г* (94% от теоретического, считая на *п*-хлоранилин).

Из реакции возвращается около 96% дифенилсульфона, пригодного для повторного синтеза.

5-Хлор-2-аминобензолсульфокислота образует бесцветные иглы, которые при нагревании краснеют и при температуре 320—340° разлагаются; она довольно хорошо растворяется в горячей воде, в безводном спирте и ледяной уксусной кислоте.

Примечания

1. Прибор для запекания (рис. 164), по Е. Сухарди, позволяет проводить реакции при постоянной, строго определенной температуре. Прибор состоит из двух частей: в пробирку большого размера с впаянной в верхней ее части боковой согнутой под прямым углом трубкой вставлена на шлифе более высокая реакционная пробирка с впаянной в верхней части узкой боковой трубкой, которую и соединяют с водоструйным насосом. Отверстие реакционной трубки закрывается резиновой пробкой. Наружная пробирка служит нагревательной баней. Ее наполняют соответствующей жидкостью, поддерживаемой в состоянии кипения

* Проверила Z. Skrowaczewska.

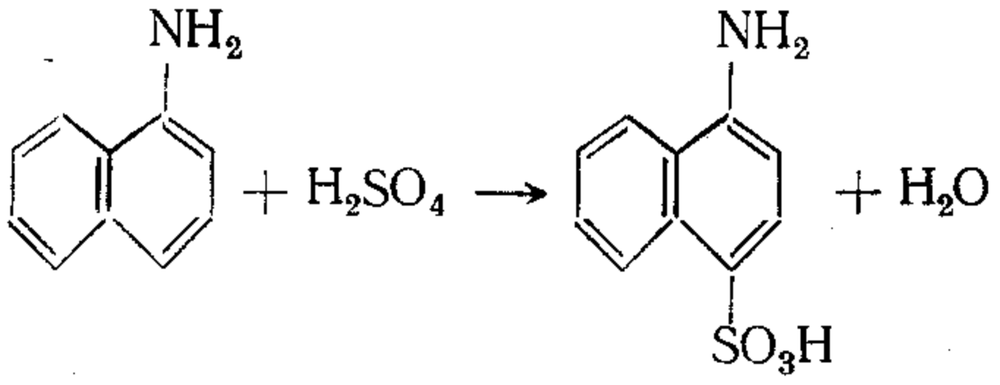
(высота уровня 3—4 *см*). Пары кипящей жидкости нагревают реакционный сосуд и поддерживают в нем постоянную температуру. Длинная узкая боковая трубка играет роль обратного холодильника.

2. Температура в реакционном сосуде соответствует температуре кипения нагреваемой жидкости (в данном случае анилина) и равна около 180°.

Другие методы получения

5-Хлор-2-аминобензолсульфокислоту получают нагреванием сухого сульфата *n*-хлоранилина с восьмикратным количеством 15%-ного олеума. Одновременно образуется также изомерная 2-хлор-5-аминобензолсульфокислота[84]. Аминосульфокислота сульфирует *n*-хлоранилин при температуре 250°, образуя главным образом 5-хлор-2-аминобензолсульфокислоту[85]; при действии хлорсульфоновой кислоты образуется только *о*-сульфокислота[86]. 5-Хлор-2-аминобензолсульфокислоту получают с выходом 49% из *n*-хлорацетанилида действием рассчитанного количества 100%-ной серной кислоты[87].

50. НАФТИОНОВАЯ КИСЛОТА*



Реактивы

α-Нафтиламин (см. работу 189, стр. 513)	10 *г*
Серная кислота, 100%-ная	6,8 *г*
Дифенилсульфон (см. работу 42, стр. 252)	15 *г*
Едкий натр	5 *г*
Соляная кислота, концентрированная, техническая	18 *мл*
Активированный уголь	

Аппаратура

Прибор для запекания (рис. 164)	
Ступка фарфоровая	
Прибор для перегонки с паром	
Воронка Бюхнера	⌀ 5 *см*
Колба Бунзена	емк. 250 *мл*
Стакан	емк. 500 *мл*

В реакционную пробирку для запекания (см. рис. 164) помещают 10 *г* α-нафтиламина и 15 *г* дифенилсульфона. К смеси добавляют по каплям 6,8 *г* 100%-ной серной кислоты (примечание 1). В результате экзотермической реакции образуется сульфат α-нафтиламина, выделяющийся в виде белого осадка. Реакционную смесь нагревают на анилиновой бане до образования однородного раствора и затем включают вакуум. Начинается бурная реакция образования нафтионовой кислоты с выделением воды. Нафтионовая кислота выделяется в виде кристаллического осадка, и реакционная масса скоро затвердевает; продолжительность реакции 7 часов. Охлажденный плав обрабатывают горячим, разбавленным раствором 5 *г* едкого натра, а нерастворившуюся часть растирают в фарфоровой ступке с едким натром и смывают в колбу. Объединенные растворы и оставшиеся твердые куски переносят в круглодонную колбу и перегоняют с водяным паром для отделения непрореагировавшего α-нафтиламина. Из остатка после перегонки отсасывают дифенилсульфон на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат на бумаге (примечание 2).

---

* Проверила Z. Skrowaczewska.

Фильтрат, содержащий натриевую соль нафтионовой кислоты, охлаждают до комнатной температуры, переносят в стакан, добавляют небольшое количество активированного угля и перемешивают в течение 3 часов. Затем раствор фильтруют через складчатый фильтр (примечание 3) и из фильтрата действием небольшого избытка соляной кислоты выделяют нафтионовую кислоту, которая выпадает в виде белой с розовым оттенком кристаллической массы. Осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают холодной водой и сушат при температуре 130°.

Выход—приблизительно 13 *г* сухой кислоты, не содержащей кристаллизационной воды (90% от теоретического, считая на технический 95%-ный α-нафтиламин).

Нафтионовая кислота имеет вид бесцветных игл, кристаллизующихся с 0,5 моля воды, которую теряет при температуре 130°. При нагревании выше 130° кислота, не плавясь, разлагается с выделением SO_2.

В холодной воде она практически нерастворима, так же как и в спирте. Растворы нафтионовой кислоты и ее солей обладают сильной флуоресценцией. Натриевая соль хорошо растворима в воде и спирте.

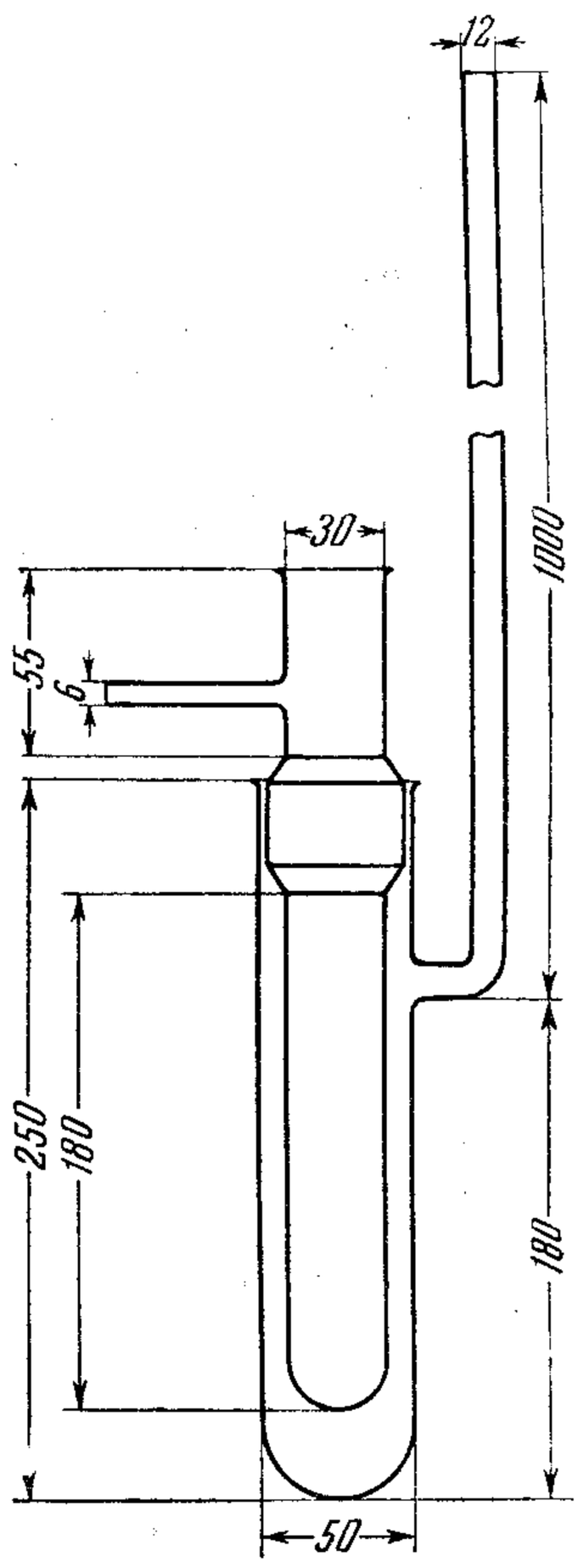


Рис. 164. Прибор для запекания.

Примечания

1. Последовательность введения реагентов должна быть следующей: сначала вводят амин, затем дифенилсульфон и, наконец, по каплям—серную кислоту. Этим путем регулируют бурную экзотермическую реакцию амина с серной кислотой.

2. Почти количественно выделившийся дифенилсульфон (около 15 *г*) окрашен в светло-фиолетовый цвет, плавится при температуре 105—110°; его можно снова применять в качестве растворителя для запекания α-нафтиламина. После нескольких плавок, когда в результате загрязнений температура плавления его снизится до 98—100°, дифенилсульфон очищают перекристаллизацией из метанола.

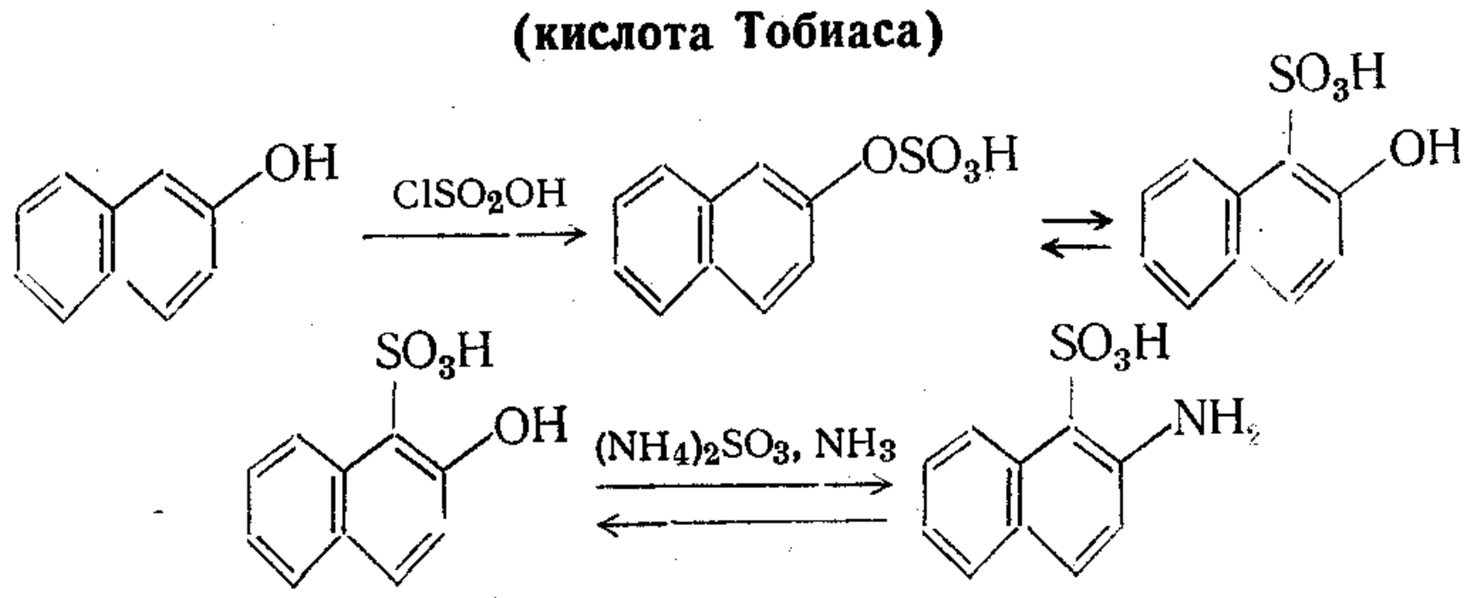
3. Раствор натриевой соли можно упарить и выделить нафтионат натрия в кристаллическом виде.

Другие методы получения

Нафтионовую кислоту получают из α-нитронафталина, нагревая его с сульфатом аммония в водно-спиртовом растворе[88]. Общепринятый метод основывается на нагревании равных весовых количеств α-нафтиламина и серной кислоты до температуры 180—200°[89].

Другой метод получения нафтионовой кислоты заключается в аммонолизе 4-хлор- или 4-бромнафталинсульфокислоты 25%-ным раствором водного аммиака при температуре 200—210°[90].

51. 2-АМИНОНАФТАЛИНСУЛЬФОКИСЛОТА-1 (НАТРИЕВАЯ СОЛЬ) (кислота Тобиаса)



Реактивы

β-Нафтол безводный (см. работу 155, стр. 444)	72 *г*
Нитробензол безводный (см. работу 21, стр. 214)	280 *г*
Хлорсульфоновая кислота, свежеперегнанная (т. кип. 151°)	62 *г*
Едкий натр	10 *г*
Бензол	250 *г*
Соляная кислота концентрированная	90 *г*
Поваренная соль	1 *кг*
Лед	3 *кг*
Аммиак, 25%-ный раствор	200 *г*
Сульфит аммония, 50%-ный раствор	60 *г*

Аппаратура

Колба с пятью горлами (для сульфирования)	емк. 500 *мл*
Мешалка с ртутным затвором	
Воронка капельная	емк. 50 *мл*
2 термометра	от —10° до +150°
Прибор для поглощения хлористого водорода	
2 трубки U-образные с $CaCl_2$	
Воронка делительная	емк. 1 *л*
Колба Бунзена	емк. 1 *л*
2 стакана	емк. 1 *л*
Воронка Бюхнера	⌀ 10 *см*
Автоклав с мешалкой на 25 *ати*	емк. 500 *мл*
Колба перегонная	емк. 250 *мл*
Воронка капельная	емк. 50 *мл*
Колба перегонная	емк. 100 *мл*
Стакан	емк. 500 *мл*
Колба Бунзена	емк. 500 *мл*

А. 2-Оксинафталинсульфокислота-1

Колбу для сульфирования емкостью 500 *мл* снабжают капельной воронкой емкостью 50 *мл*, термометром (от —10 до +150°), погруженным в жидкость, и трубками для ввода воздуха и удаления хлористого водорода, защищенными хлоркальциевыми трубками (примечание 1). В колбу помещают 280 *г* безводного нитробензола и 72 *г* (0,5 моля) β-нафтола, включают мешалку и осторожно нагревают на пламени горелки до температуры 105—110°. При этой температуре через реакционную смесь в течение 10 минут пропускают со скоростью 10 пузырьков в секунду ток воздуха, предварительно пропущенного через трубку с хлористым кальцием. При этом наблюдают, чтобы остатки водяных паров не конденсировались на стенках колбы, которые следует слегка подогревать пламенем горелки. Затем колбу охлаждают водой и отводную трубку соединяют через U-образную трубку, наполненную хлористым кальцием, с прибором для поглощения хлористого водорода. По мере охлаждения β-нафтол частично кристаллизуется; по достижении комнатной температуры колбу охлаждают льдом с солью и при температуре +5° по каплям приливают 62 *г* (35 *мл*, 0,5 моля) хлорсульфоновой кислоты. Если нитробензол начнет кристаллизоваться (т. пл. 5,7°), образуя корку на стенках колбы, следует быстро прилить часть кислоты.

Скорость прибавления кислоты регулируют таким образом, чтобы температура реакционной смеси не превышала +5° и чтобы не было бурного выделения хлористого водорода. К концу сульфирования обра-

* Проверил M. Russocki.

зуется 2-оксинафталинсульфокислота-1, которую можно выделить в чистом виде, для чего ее отфильтровывают, промывают бензолом и сушат в вакууме при комнатной температуре.

По окончании прибавления кислоты реакционную смесь охлаждают и удаляют хлористый водород, пропуская ток сухого воздуха до исчезновения кислой реакции (проба паров на бумагу конго). Содержимое колбы быстро выливают в стакан с 300 *мл* воды и 100 *г* измельченного льда, выдерживают некоторое время, переносят жидкость в делительную воронку, встряхивают в течение 2 минут так, чтобы не образовалась эмульсия, и сливают водный слой в стакан. Слой нитробензола дважды извлекают водой, порциями по 100 *мл*, объединяя водные растворы; о конце экстракции судят по пробе из водной вытяжки, действуя на нее поваренной солью. Затем нитробензол извлекают раствором едкого натра до устойчивой щелочной реакции на фенолфталеин; щелочную вытяжку собирают в отдельный стакан, а нитробензол промывают еще 100 *мл* воды.

Полученные два раствора (кислый и щелочной) обрабатывают раздельно.

1. Кислая вытяжка неустойчива, работать с ней требуется быстро и при низкой температуре. Для удаления остатков нитробензола раствор трижды промывают бензолом (порциями по 50 *мл*). Полученный раствор нейтрализуют содой, сушат и, при перемешивании, добавляют 200 *г* молотой поваренной соли. 2-Оксинафталинсульфокислота-1 кристаллизуется в виде блестящих пластинок, которые отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством насыщенного раствора хлористого натрия и тщательно отжимают на воронке.

Выход—около 150 *г* пасты, содержащей 0,3—0,35 моля кислоты.

Для более тщательного удаления маточника пасту можно отжать под прессом. Сушить пасту следует очень осторожно, при температуре до +50°. Однако для дальнейшего аминирования применяют влажную пасту. Чистоту препарата проверяют, растворяя 1 *г* продукта в 5 *мл* 5%-ного раствора соды: раствор не должен флуоресцировать, а при добавлении нескольких капель диазотированного анилина не должно появляться окраски (это свидетельствует об отсутствии изомеров, так как 2-оксинафталинсульфокислота-1 не реагирует с диазосоединениями).

2. Из щелочной вытяжки удаляют нитробензол, извлекая его бензолом. Раствор подкисляют 30%-ной соляной кислотой (реакция на бумагу конго); выделяется не вошедший в реакцию β-нафтол.

Чем лучше были высушены прибор и реактивы и чем чище была хлорсульфоновая кислота, тем меньше должно быть непрореагировавшего β-нафтола и тем выше должен быть выход 2-оксинафталинсульфокислоты-1.

Для определения выхода 2-оксинафталинсульфокислоты-1 вместо выделения и отсасывания не вошедшего в реакцию β-нафтола его можно определить титрованием щелочного раствора 0,1 н. раствором хлористого *п*-нитрофенилдиазония.

Б. 2-Аминонафталинсульфокислота-1
(кислота Тобиаса)

В автоклав (примечание 2) емкостью 500 *мл*, снабженный мешалкой, помещают 200 *г* 25%-ного раствора аммиака, 60 *г* 50%-ного раствора сульфита аммония (примечание 3) и 70 *г* полученной пасты 2-оксинафталинсульфокислоты-1. Автоклав закрывают, включают мешалку и нагревают на горелке при температуре 150—160° в течение 8 часов. Давление не должно превышать 20 *ати*, оно зависит от концентрации аммиака.

По окончании реакции охлажденный раствор переносят в стакан и, при перемешивании, добавляют 70 *г* поваренной соли.

Смесь перемешивают в течение 2 часов; затем выделившийся продукт отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 50 *мл* насыщенного раствора поваренной соли и тщательно отжимают. Полученную пасту растворяют в 150 *мл* горячей воды, добавляют щепотку активированного угля и фильтруют горячий раствор. Фильтрат при температуре 30—40°, при перемешивании, подкисляют хорошо охлажденной соляной кислотой; выпадают кристаллы кислоты Тобиаса. Кислота Тобиаса кристаллизуется в виде блестящих пластинок. По охлаждении продукт отсасывают, промывают холодной водой и сушат, рассыпая тонким слоем, на бумаге или в сушильном шкафу при температуре 50°.

Выход—45 *г* кристаллического продукта.

Содержание 2-аминонафталинсульфокислоты-1 определяют диазотированием 1 н. раствором нитрита натрия.

Примечания

1. 2-Оксинафталинсульфокислоту-1 трудно получить сульфированием β-нафтола серной кислотой, так как присутствие концентрированной серной кислоты и повышенная температура благоприятствуют образованию ее изомеров.

Чтобы получить чистую 2-оксинафталинсульфокислоту-1, сульфирование следует вести в нейтральной среде и при низкой температуре. Свободная 2-оксинафталинсульфокислота-1 очень гигроскопична и неустойчива в водных растворах, особенно при нагревании. В присутствии изомеров она легко гидролизуется с образованием β-нафтола и серной кислоты; поэтому не следует сушить ее в сушильном шкафу.

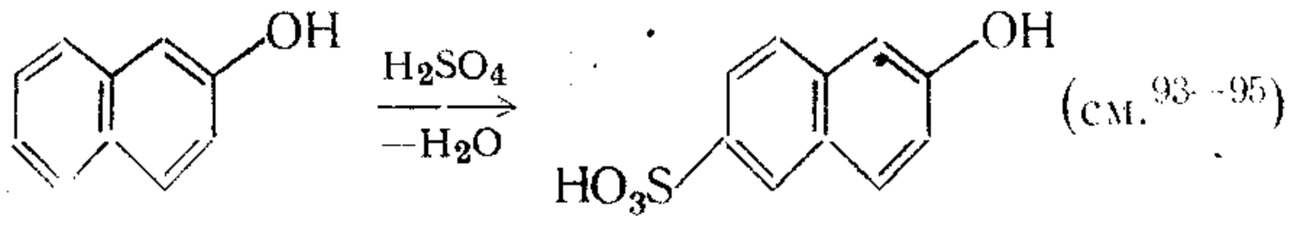
2. Аммониевые соли сульфокислот в водных растворах обладают кислой реакцией; автоклав должен быть эмалированным или из кислотоупорной стали; при отсутствии таких автоклавов можно использовать стальной автоклав, но с применением большого избытка аммиака.

3. Сульфит аммония приготовляют, насыщая двуокисью серы 40 *г* 25%-ного раствора аммиака при охлаждении льдом до тех пор, пока не исчезнет запах аммиака. Раствор должен иметь очень слабую щелочную реакцию на фенолфталеин, но щелочную—на желтую бриллиантовую бумагу (pH=8).

Другие методы получения

2-Аминонафталинсульфокислоту-1 можно получить при нагревании под давлением натриевой соли 2-оксинафталинсульфокислоты-1 с аммиаком[91] или с раствором сульфита аммония и аммиаком[92].

52. 2-ОКСИНАФТАЛИНСУЛЬФОКИСЛОТА-6* (НАТРИЕВАЯ СОЛЬ) (кислота Шеффера)



(см. 93—95)

Реактивы

β-Нафтол (см. работу 155, стр. 444)	14,4 *г*
Серная кислота, концентрированная	28,0 *г*
Хлористый натрий	35,0 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная емк. 1 *л*
Мешалка
Баня водяная
Стакан фарфоровый
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена

* Проверил M. Marcinkowski.

В круглодонную колбу емкостью 1 *л*, снабженную мешалкой и термометром, помещают 28 *г* (0,28 моля) концентрированной серной кислоты и, при энергичном перемешивании, нагревают ее до 30° (примечание 1). При этой температуре вносят небольшими порциями 14,4 *г* (0,1 моля) мелко растертого β-нафтола (100%-ного). Колбу нагревают на водяной бане и выдерживают в течение 6 часов при температуре кипения водяной бани. Затем горячий раствор выливают в стакан, содержащий 180 *мл* холодной воды; при этом выделяется не вошедший в реакцию β-нафтол, который отфильтровывают. К фильтрату добавляют 35 *г* мелко измельченной поваренной соли и оставляют на несколько часов. Через 3—5 часов выделяется натриевая соль 2-оксинафталинсульфокислоты-6.

Выход—15 *г* (62% от теоретического).

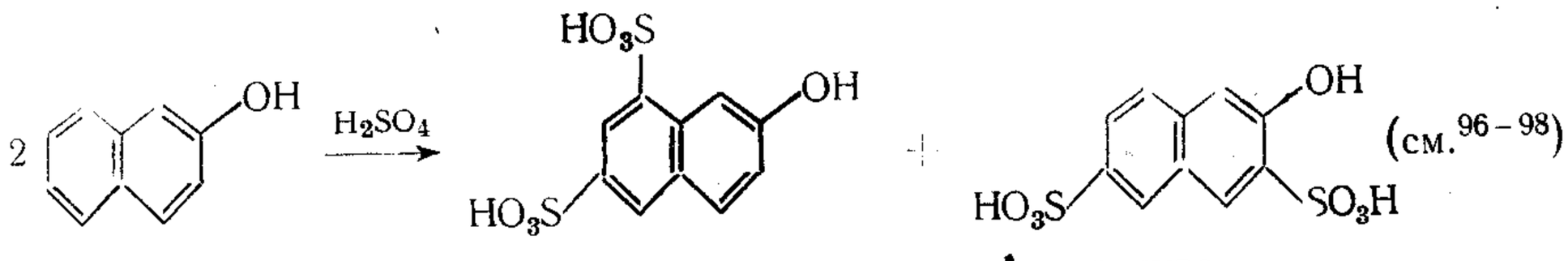
Полученную соль можно перекристаллизовать с активированным углем из 3—4-кратного количества воды. Чистая кислота кристаллизуется в виде белых пластинок с т. пл. 125°; легко растворима в воде и спирте.

Примечание

1. Следует обращать особенное внимание на температуру, при которой вносится β-нафтол. Указанным выше методом, т. е. сульфированием β-нафтола, получают и другие сульфокислоты: кислоты *G* и *R*, а также баварскую кислоту, образованию которых способствует проведение реакции при температуре выше 30°.

53. 2-ОКСИНАФТАЛИНДИСУЛЬФОКИСЛОТА-6,8 (КАЛИЕВАЯ СОЛЬ) И 2-ОКСИНАФТАЛИНДИСУЛЬФОКИСЛОТА-3,6* (НАТРИЕВАЯ СОЛЬ)

(кислоты *G* и *R*)



(см. 96 – 98)

Реактивы

β-Нафтол (см. работу 155, стр. 444)	72 *г*
Серная кислота, 100%-ная	200 *г*
Олеум, 20%-ный	100 *г*
Хлористый калий	215 *г*
Хлористый натрий	140 *г*

Аппаратура

Колба трехгорлая для сульфирования	емк. 500 *мл*
Воронка капельная	емк. 100 *мл*
Кристаллизатор или чашка 2 стакана	емк. 1,5 *л*
Воронка Бюхнера	∅ 15 *см*
Колба Бунзена	емк. 2 *л*

В трехгорлую колбу для сульфирования емкостью 500 *мл*, снабженную мешалкой с затвором, термометром и капельной воронкой емкостью 100 *мл*, помещают 200 *г* 100%-ной серной кислоты. Затем, охлаждая колбу холодной водой (в случае необходимости с добавкой льда), при сильном перемешивании, небольшими порциями вносят 72 *г* (0,5 моля) мелко измельченного β-нафтола с такой скоростью, чтобы температура смеси не превышала +20° (примечание 1); эту температуру поддерживают до конца реакции, который определяют по пробе (капля раствора должна полностью растворяться в воде). Смесь нагревают на водяной бане и выдерживают, постоянно перемешивая, при температуре 30—35° в течение 6 часов. Затем колбу охлаждают водой и при температуре не выше 20° из капельной воронки по каплям приливают 100 *г* 20%-ного олеума (примечание 2), перемешивают еще 1 час и постепенно нагревают раствор

* Проверил M. Russocki.

так, чтобы температура поднималась на 5° в час; по достижении температуры 60° перемешивают в течение 25 часов при температуре 60—65°.

К концу этого периода выделяются кристаллы кислоты *G* и масса загустевает; при этом, во избежание затвердевания реакционной массы, не следует прекращать перемешивание. Содержимое колбы выливают тонкой струей, при перемешивании, в стакан, содержащий 950 *мл* воды, отмечают уровень жидкости и нагревают ее до кипения в течение 1 часа, сохраняя постоянный объем (примечание 3). Затем в горячий раствор вносят 85 *г* хлористого калия и после его растворения оставляют раствор на ночь для кристаллизации. Выделившиеся кристаллы калиевой соли *G*-кислоты отсасывают на воронке Бюхнера, промывают дважды (порциями по 100 *мл*) 15%-ным раствором хлористого калия и тщательно отжимают. Получается около 200 *г* пасты, содержащей около 0,3 моля калиевой соли *G*-кислоты, с небольшой примесью кислоты Шеффера и *R*-кислоты. Содержание примесей можно определить, растворив отвешенную пробу в небольшом количестве воды с избытком бикарбоната натрия и оттитровав 0,1 н. раствором иода в присутствии крахмала (примечание 4). Суммарное содержание сульфокислот определяется по сочетанию с хлористым *м*-нитрофенилдиазонием.

Пасту растворяют в возможно малом количестве кипящей воды, фильтруют и фильтрат оставляют для кристаллизации.

Выделившиеся кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды, сушат при температуре 100° и измельчают в ступке.

Выход чистой дикалиевой соли *G*-кислоты 60—80 *г*. Эта соль (примечание 5) не должна обесцвечивать иод в растворе бикарбоната натрия и давать красное окрашивание с нитритом натрия (кислота Шеффера), а при сочетании с хлористым *м*-нитрофенилдиазонием не должна образовывать желто-оранжевый краситель. Из маточного раствора путем высаливания хлористым калием можно еще выделить значительное количество менее чистого продукта.

Маточный раствор после отделения сырой соли *G*-кислоты нагревают до 70° и, при перемешивании, добавляют к нему 100 *г* поваренной соли. После ее растворения оставляют раствор до следующего дня для кристаллизации. Выделившуюся сырую натриевую соль *R*-кислоты отсасывают на воронке Бюхнера и дважды промывают (порциями по 100 *мл*) 20%-ным раствором хлористого натрия. Осадок содержит около 0,1 моля соли *R*-кислоты, которую перекристаллизовывают из воды, как и соль *G*-кислоты, и сушат при температуре 100°.

Выход—около 20 *г* чистой натриевой соли *R*-кислоты. Определение ее титрованием иодом и хлористым *м*-нитрофенилдиазонием должно давать совпадающие результаты, что доказывает отсутствие *G*-кислоты. Соли *R*-кислоты сочетаются с диазосоединениями, образуя красные красители.

Примечания

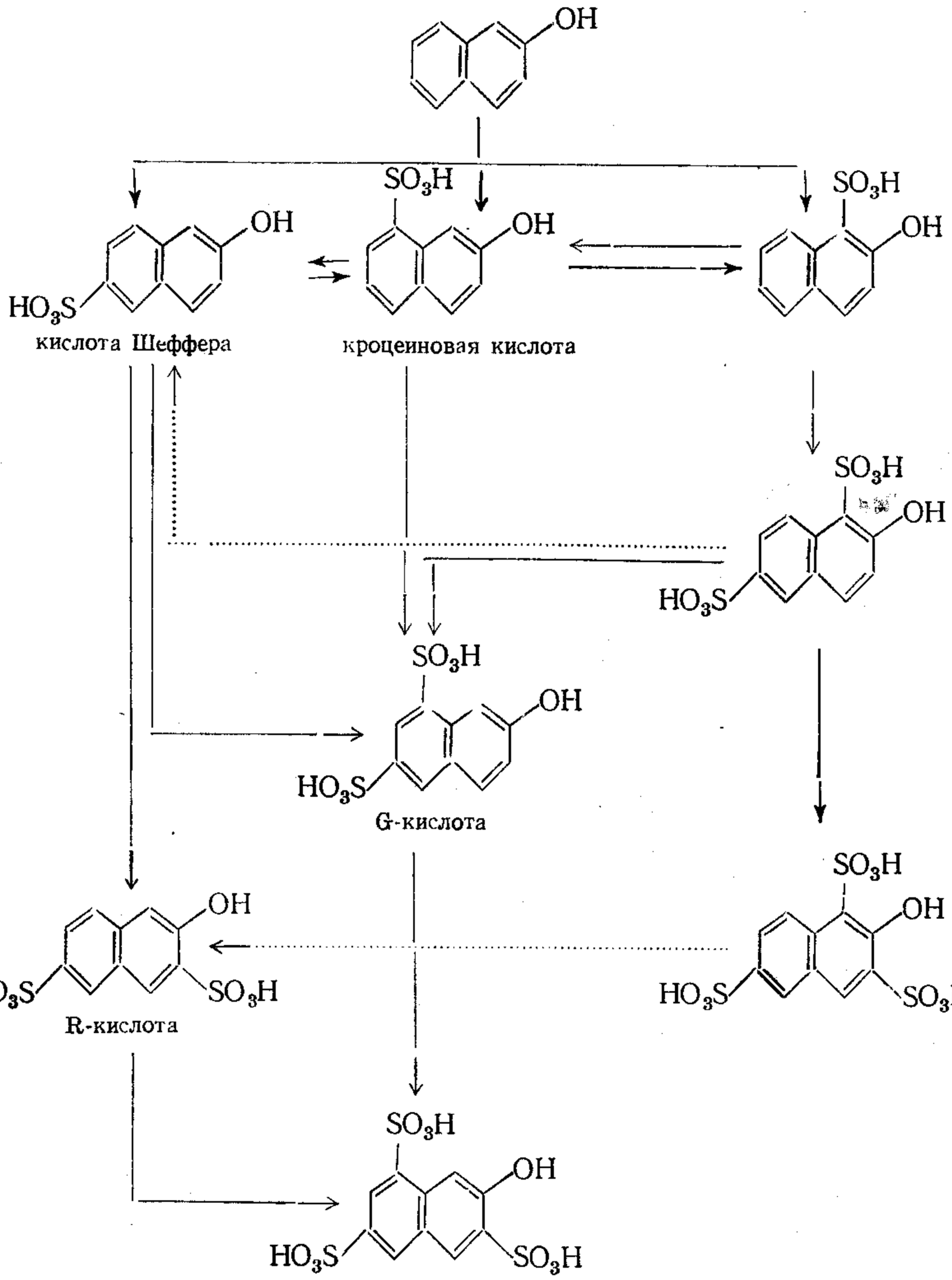
1. Схема сульфирования β-нафтола серной кислотой приведена в табл. 17 (см. также табл. 15, стр. 248).

При действии серной кислотой концентрацией ниже 85% образуются главным образом моносульфокислоты, которые изомеризуются в направлении от 1- до 6-сульфокислоты тем быстрее, чем выше температура реакции. При действии более концентрированной серной кислоты, и в особенности олеума, образуются ди- и трисульфокислоты.

2. Процентное содержание SO_3 в олеуме следует определять титрованием, так как олеум довольно гигроскопичен.

Таблица 17

Схема сульфирования β-нафтола серной кислотой



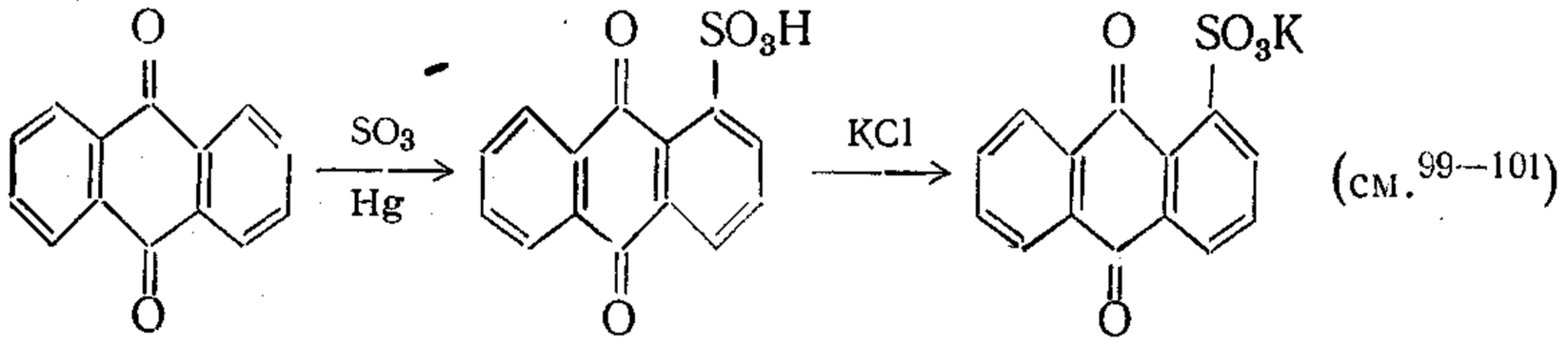
3. SO_3H-группа в положении 1 легко отщепляется при нагревании в кислых водных растворах.

4. Кислота Шеффера, *R*-кислота и 2-оксинафталинтрисульфокислота-3,6,8 определяются титрованием иодом в слабощелочных растворах.

5. Для разделения *G*- и *R*-кислот пользуются тем, что калиевая соль *G*-кислоты и натриевая соль *R*-кислоты мало растворимы. Примеси других изомеров или разрушаются путем гидролиза, или остаются в маточном растворе как более легко растворимые.

54. АНТРАХИНОНСУЛЬФОКИСЛОТА-1 (КАЛИЕВАЯ СОЛЬ)*

(тяжелая соль)



(см. 99—101)

* Проверил S. Galinowski.

Реактивы		Аппаратура	
Антрахинон, 99—99,5%-ный	1050 *г*	Котелок с железной крышкой и мешалкой	2,5 *л*
Олеум, 20—25%-ный	1000 *г*	Горшок эмалированный	емк. 12 *л*
Ртуть	10 *г*	Воронка Бюхнера	⌀ 25 *см*
Хлористый калий	500 *г*	Колба Бунзена	
Бихромат натрия	25 *г*		

В железный котелок емкостью 2,5 *л*, снабженный крышкой и мешалкой, загружают 1000 *г* 20—25%-ного олеума (240 *г* SO_3, **3** моля), добавляют 10 *г* ртути* или соответствующее количество сульфата ртути и через отверстие в крышке, при перемешивании, в течение 30 минут вносят 1050 *г* (5 молей) 99—99,5%-ного антрахинона (с т. пл. не ниже 280°). Затем котелок плотно закрывают, в течение 2 часов нагревают, поднимая температуру до 120°, и при этой температуре выдерживают еще 2 часа, после чего реакцию практически можно считать оконченной (примечание 1). Нагревание прекращают и при температуре 120—100° в течение 1—2 часов по каплям приливают 250 *мл* воды. При этом жидкая вначале реакционная масса настолько загустевает, что может полностью остановить мешалку (примечание 2).

В эмалированном или керамиковом сосуде реакционную массу разбавляют водой до объема 8 *л* и при температуре 40—60° перемешивают до получения гомогенного раствора. Если реакционная масса в котелке для сульфирования после добавления воды затвердевает, ее следует механически удалить со стенок. Образующуюся взвесь не вошедшего в реакцию антрахинона в смеси растворов антрахинонсульфокислоты-1 и серной кислоты фильтруют через воронку Бюхнера. Осадок антрахинона промывают 2 *л* воды до нейтральной реакции, сушат при температуре 100° и получают 500 *г* антрахинона (50% от взятого в реакцию), который можно применить для следующего сульфирования.

Фильтрат (желто-бурого цвета) в количестве около 10 *л* нагревают до 80° в эмалированном сосуде со стеклянной или деревянной мешалкой и приливают раствор 25 *г* бихромата натрия в 50 *мл* воды, а затем горячий раствор 400 *г* хлористого калия в 1,2 *л* воды. Почти сразу же выделяется обильный, тяжелый кристаллический желтый осадок калиевой соли антрахинонсульфокислоты-1. Осадок быстро оседает на дно, вследствие чего его называют «тяжелой солью». По охлаждении до комнатной температуры осадок отфильтровывают и промывают 5%-ным раствором хлористого калия до нейтральной реакции.

Выход составляет 1000—1200 *г* пасты, которая после сушки при температуре 100° дает 600—700 *г* приблизительно 90%-ной «тяжелой соли» (примечание 3), что составляет 70% от теоретического выхода (при расчете на вошедший в реакцию антрахинон).

Примечания

1. Сульфирование антрахинона в положение 1 происходит вполне аналогично сульфированию в положение 2 (см. «Серебряная соль», стр. 273), отличаясь только тем, что к реакционной массе в качестве катализатора добавляется ртуть. Сульфирование антрахинона в положение 1 в присутствии ртути протекает легче, чем сульфирование в положение 2 без ртути.

2. Это не наблюдается при сульфировании антрахинона в положение 2; возможно, что наряду с антрахиноном кристаллизуется также и антрахинонсульфокислота-1.

---

* Каталитическое влияние ртути открыто М. А. Ильинским[101].

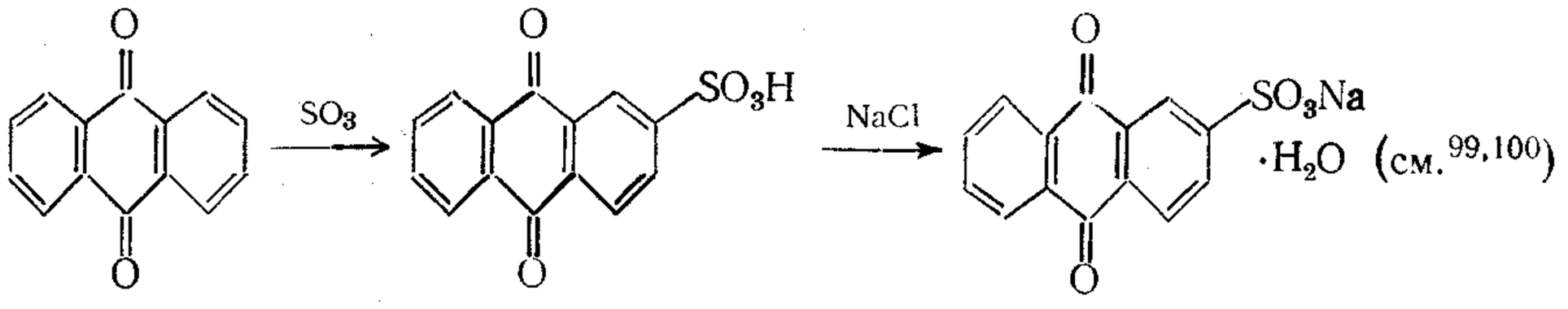
3. «Тяжелую соль» анализируют, превращая ее в 1-хлорантрахинон: 10 *г* соли растворяют в 500 *мл* кипящей дистиллированной воды, добавляют к раствору немного соды (до слабощелочной реакции на фенолфталеин) и фильтруют горячим. К фильтрату добавляют 50 *мл* 30%-ной соляной кислоты (х. ч.), кипятят с обратным холодильником и при температуре кипения в течение 10 часов по каплям приливают 20%-ный водный раствор $NaClO_3$, причем выделяется осадок 1-хлорантрахинона в виде волокнистых желтых кристаллов. Всего добавляют 100—150 *мл* 20%-ного раствора $NaClO_3$ (проба маточного раствора, подщелоченного раствором NaOH, не должна давать красной окраски с $Na_2S_2O_4$). По окончании реакции образовавшийся осадок 1-хлорантрахинона отсасывают, промывают, сушат до постоянного веса и взвешивают. Если количество 1-хлорантрахинона (мол. вес 242,5) обозначить A, то процентное содержание «тяжелой соли» (Z) будет равно

$$Z = \frac{A \cdot 326 \cdot 100}{242{,}5 \cdot 10} \%$$

Температура плавления 1-хлорантрахинона должна быть 160—162° (как минимум допускается 156°).

55. АНТРАХИНОНСУЛЬФОКИСЛОТА-2 (НАТРИЕВАЯ СОЛЬ)*

(«серебряная соль»)



Реактивы

Антрахинон, 99—99,5%-ный	1050 *г*
Олеум, 20—25%-ный	1000 *г*
Поваренная соль	900 *г*
Бихромат натрия	25 *г*

Аппаратура

Котелок чугунный с крышкой и мешалкой	емк. 2,5 *л*
Воронка капельная	емк. 250 *мл*
Сосуд эмалированный	емк. 15 *л*
Воронка Бюхнера	∅ 25 *см*
Колба Бунзена	

В чугунный котел емкостью 2,5 *л* (примечание 1), снабженный крышкой и мешалкой, загружают 1000 *г* 20—25%-ного олеума (240 *г*, 3 моля SO_3) и, при перемешивании, при комнатной температуре в течение 30 минут через отверстие в крышке вносят 1050 *г* (5 молей) 99—99,5%-ного антрахинона с т. пл. не ниже 280° (примечание 2).

По мере добавления антрахинона реакционная масса загустевает и разогревается до 50—60°. Если загустевание реакционной массы будет препятствовать движению мешалки, котел следует нагреть пламенем горелки до температуры 100°. По окончании добавления антрахинона (объем реакционной массы к этому времени равен 1,5 *л*) котел плотно закрывают крышкой, в течение 30 минут нагревают, поднимая температуру до 120°, и выдерживают 3 часа; после этого повышают температуру до 140° и выдерживают еще 3 часа. В течение этого времени SO_3 поглощается полностью, и реакцию можно считать оконченной. Нагревание прекращают и через отверстие в крышке, при перемешивании, по каплям, в течение 1—2 часов при температуре 120—140° приливают 200 *мл* холодной воды; за счет теплоты растворения температура повышается (примечание 3).

* Проверил S. Galinowski.

По мере прибавления воды реакционная масса загустевает за счет выделения антрахинона; конечный объем ее составляет около 2 *л*. Мешалку выключают, снимают крышку и содержимое котелка выливают в эмалированный или керамиковый сосуд, снабженный стеклянной или деревянной просмоленной мешалкой и содержащий 7,5 *л* холодной воды. Самопроизвольно разогревающийся почти до 50° раствор перемешивают до образования гомогенной массы. Взвесь, состоящую из не вошедшего в реакцию антрахинона, водного раствора антрахинонсульфокислоты-2 и серной кислоты, отсасывают на воронке Бюхнера с кислотоупорным (из шерсти или стеклянного полотна) или бумажным фильтром. Вместо воронки Бюхнера можно применять стеклянную воронку с пористой пластинкой. На фильтре остается антрахинон, а в растворе—сульфокислота и серная кислота.

Если процесс выделения антрахинона проведен правильно, регенерированный антрахинон отсасывается легко. Осадок промывают водой до нейтральной реакции и сушат в сушильном шкафу при температуре 100°.

Выход регенерированного антрахинона составляет 500 *г* (50% антрахинона, взятого для сульфирования). Такой антрахинон может быть применен в смеси со свежим антрахиноном для последующей операции сульфирования.

Прозрачный коричневато-желтый фильтрат (примечание 4) в количестве около 8 *л* нагревают в эмалированном сосуде до 80° и, при перемешивании, добавляют горячий раствор (температура 80°) 800 *г* поваренной соли в 2,5 *л* воды; при этом почти немедленно начинает выделяться обильный кристаллический осадок натриевой соли антрахинонсульфокислоты-2 в виде бледно-желтых блестящих серебристых пластинок (откуда и происходит название «серебряная соль»). Для отбеливания «серебряной соли» к реакционной массе добавляют раствор 25 *г* бихромата натрия в 50 *мл* воды; смесь охлаждают до комнатной температуры в течение двух часов и отфильтровывают. Маточный раствор содержит некоторое количество антрахинон-2,6- и антрахинон-2,7-дисульфокислот. Осадок промывают на воронке Бюхнера 5%-ным раствором поваренной соли до нейтральной реакции (около 2 *л* раствора).

Выход пасты серебряной соли составляет 1200—1300 *г*, после сушки получается около 700 *г* сухого продукта.

Полученная таким образом соль содержит до 10% загрязнений (примечание 5); выход ее составляет 80% от теоретического, считая на антрахинон.

Примечания

1. Для сульфирования лучше применять чугунный котел с мешалкой и плотно прилегающей крышкой, в связи с тем что при реакции нужно хорошо герметизировать аппарат во избежание потерь SO_3. Кроме того, для перемешивания реакционной массы густой и неоднородной консистенции требуется применять мощную мешалку.

2. При применении загрязненного антрахинона выход продукта сульфирования понижается главным образом вследствие того, что SO_3 затратится прежде всего на сульфирование примесей. Затрата олеума в зависимости от степени загрязнения антрахинона может возрастать в 1,5—2 раза. Одним из простейших методов качественной оценки чистоты антрахинона является определение окраски его раствора в концентрированной серной кислоте: она должна быть бледно-желтой; зеленоватая или бурая окраска свидетельствует о присутствии антрацена.

Если возникает подозрение, что в приборе для сульфирования или сырье могут находиться следы ртути, то к реакционной массе следует добавить 20 *г* NaCl, в результате чего происходит выделение ртути в виде Hg_2Cl_2. Присутствие ртути может сильно снизить выход серебряной соли (см. получение антрахинонсульфокислоты-1, стр. 271). Олеум, как видно из молярных соотношений, применяют в таком количестве, чтобы сульфировалась только половина антрахинона, чем достигается снижение количества образующихся побочных дисульфопроизводных.

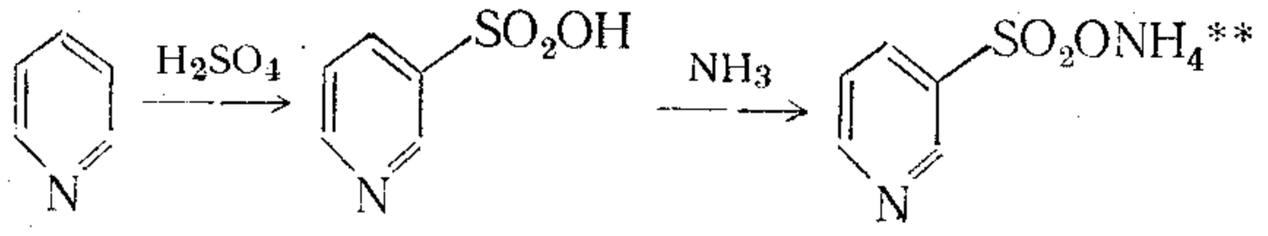
3. При постепенном разбавлении сульфомассы водой выделяется не вошедший в реакцию антрахинон в кристаллическом виде; при выливании реакционной массы в воду антрахинон выделяется в плохо фильтрующейся коллоидной форме. Количество воды (250 *мл*), которую по каплям прибавляют к реакционной массе, рассчитано таким образом, чтобы полностью выделить антрахинон (нерастворимый в серной кислоте с концентрацией ниже 90%) и довести концентрацию H_2SO_4 в реакционной массе приблизительно до 80%. Дальнейшее разведение массы в чугунном котелке нецелесообразно в связи с возможностью его коррозии.

4. В случае применения антрахинона, загрязненного антраценом, сульфо-масса и фильтрат могут иметь темно-бурую и даже черную окраску.

5. Серебряную соль анализируют. Для этого 10 *г* соли растворяют в 500 *мл* дистиллированной воды, нагревают до кипения и, если раствор не прозрачен, фильтруют горячим; осадок промывают водой и промывные воды добавляют к фильтрату. Раствор разбавляют до 100 *мл*, нагревают до кипения и приливают 50 *мл* солянокислого *о*-толуидина, приготовленного растворением 138 *г* *о*-толуидина в 150 *мл* 10 н. соляной кислоты и разведенного до объема 1000 *мл*. При охлаждении до комнатной температуры выпадает осадок труднорастворимой соли *о*-толуидина и антрахинонсульфокислоты-2 в виде оливково-черных кристаллов, которые отсасывают, промывают холодной водой и сушат. Если количество выделившегося осадка соли состава $C_{14}H_7O_2SO_3H \cdot C_6H_4CH_3NH_2$ (мол. вес 395) составляет *A*, то содержание в нем «серебряной соли» $C_{14}H_7O_2SO_3Na \cdot H_2O$ (мол. вес 328) будет равно:

$$Z = \frac{A \cdot 328 \cdot 100}{395 \cdot 10} \%$$

56. ПИРИДИНСУЛЬФОКИСЛОТА-3 (АММОНИЕВАЯ СОЛЬ)*



Реактивы

Пиридин	60 *г*
Олеум, 60—65%-ный	120 *г*
Ртуть	0,9 *г*
Обожженная известь	120 *г*
Едкий барий	10 *г*
Аммиак, 25%-ный раствор	136 *г*
Углекислый газ из баллона	

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая (на шлифе)	емк. 250 *мл*
Гильза стеклянная для термометра (на шлифе)	
Воронка капельная	емк. 50 *мл*
Холодильник воздушный (на шлифе)	
Промывалка для газа (на шлифах)	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Чашка фарфоровая	емк. 1 и 2 *л*
Стаканы	
Чашка фарфоровая	

* Проверила H. Bojarska-Dahlig.

** Описанный метод[102] является модификацией метода Вульфа[103, 104].

Реакцию ведут в круглодонной трехгорлой колбе, которая снабжена стеклянной заполненной ртутью гильзой для термометра, капельной воронкой и мешалкой и охлаждается водой со льдом. В колбу помещают 120 *г* 60—65%-ного олеума и при сильном перемешивании, медленно, по каплям, приливают 39,5 *г* (40,5 *мл*—0,5 моля) пиридина (примечание 1). По окончании приливания пиридина капельную воронку и мешалку снимают, добавляют 0,9 *г* ртути и присоединяют воздушный холодильник, соединенный стеклянной трубкой с пустой склянкой. Третье отверстие колбы закрывают стеклянной пробкой. Колбу помещают на воздушную баню, постепенно, в течение 1—2 часов, нагревают до 260° и выдерживают при этой температуре в течение 6—8 часов (примечание 2). Затем нагревание прекращают, бурую реакционную массу (после охлаждения до 60°) выливают в стакан, содержащий 600 *мл* воды, и ополаскивают колбу еще 100 *мл* воды.

Полученный раствор для удаления ионов SO_4'' обрабатывают известковым молоком, прибавляя его до щелочной реакции на фенолфталеин. Осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды, к фильтрату добавляют насыщенный раствор едкого бария, проверяя полноту осаждения хлористым барием (примечание 3). Осадок сульфата бария отделяют, промывают на фильтре небольшим количеством воды и к фильтрату добавляют 150 *мл* 25%-ного раствора аммиака. Затем раствор насыщают углекислым газом, проверяя полноту осаждения по отсутствию помутнения при добавлении к отфильтрованной пробе раствора карбоната натрия. Осадок карбонатов бария и кальция отфильтровывают, промывают водой и упаривают фильтрат на водяной бане до начала кристаллизации. После нескольких часов выдержки выделившиеся кристаллы отсасывают на холоду, промывают 20 *мл* пиридина и сушат, постепенно повышая температуру от 30 до 90°.

Выход аммониевой соли пиридинсульфокислоты-3—около 66 *г* (75% от теоретического). Соль кристаллизуется в виде желтоватых кристаллов. Сырой продукт можно перекристаллизовывать из воды, причем получаются бесцветные кристаллы с т. пл. 238—242°, плавящиеся с разложением при быстром нагревании.

Для дальнейшей переработки в 3-оксипиридин можно применять неочищенный продукт.

Примечания

1. Пиридин следует сушить над едким натром в течение нескольких дней, а затем перегнать с отбором фракции, кипящей при температуре 114—116°.

Во время добавления пиридина к олеуму, нагревания и затем выливания содержимого колбы в воду следует надевать защитные очки и проводить эти операции в вытяжном шкафу.

2. Нагревание в начальной стадии должно быть очень медленным, так как реакция протекает довольно бурно.

3. Раствор едкого бария быстро мутнеет вследствие поглощения CO_2 из воздуха; поэтому удобнее применять хлористый барий.

Другие методы получения

Пиридин-3-сульфокислоту получают сульфированием пиридина серной кислотой или олеумом в присутствии катализаторов или без них. Сульфируя дымящей серной кислотой в течение 20 дней, Фишер[105] получил кислоту с выходом 50%. Вейдел[106] в очень мягких условиях реакции с применением в качестве катализатора сульфата аммония удалось сократить продолжительность реакции до 40—60 часов при выходе 65%.

57. БЕНЗОЛСУЛЬФОХЛОРИД*

$$C_6H_6 \xrightarrow{HSO_3Cl} C_6H_5SO_2Cl \quad (см.^{107,108})$$

Реактивы

Бензол 15,6 *г*
Хлорсульфоновая кислота 65,3 *г*
Лед

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая емк. 250 *мл*
Мешалка
Воронка капельная
Воронка делительная
Колба Клайзена
Холодильник
Приемник
Вакуум-насос

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 250 *мл*, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром и охлаждаемую водой и льдом, помещают 65,3 *г* (0,56 моля) хлорсульфоновой кислоты и, при энергичном перемешивании, очень медленно, по каплям, приливают 15,6 *г* (0,5 моля) бензола, поддерживая температуру реакции не выше 5°.

По окончании приливания бензола смесь перемешивают еще 4—5 часов при этой же температуре (примечание 1) и затем выливают ее в стакан, содержащий 500 *г* льда. Продукт выделяется в виде густого масла, которое отделяют в делительной воронке, промывают водой, сушат над хлористым кальцием и перегоняют в вакууме при температуре 120°/10 *мм* рт. ст.

Выход чистого продукта—22 *г* (62% от теоретического).

Бензолсульфохлорид—маслянистая жидкость, кипящая с разложением при температуре 251°. Применяется для получения сульфамидов.

Примечание

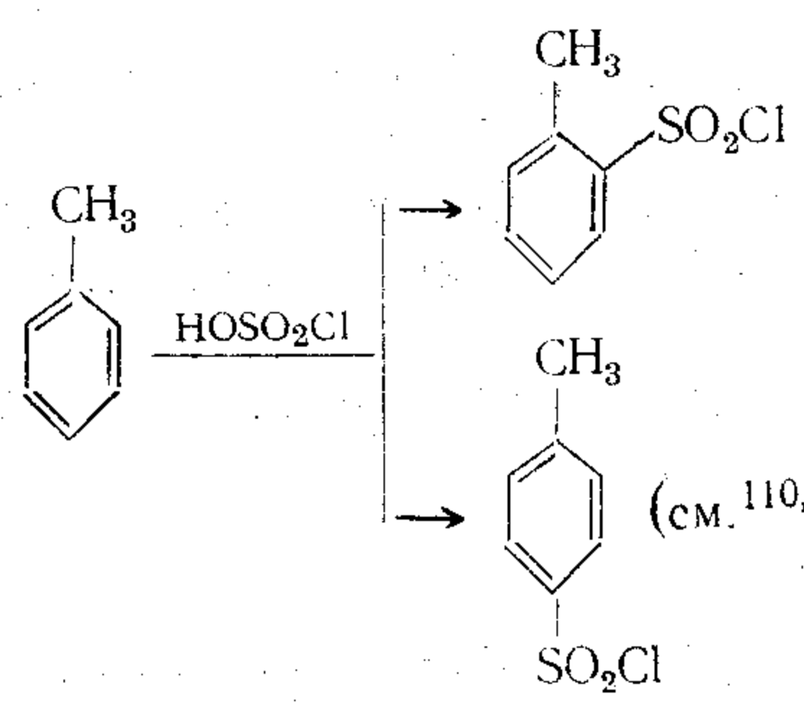
1. Во время хлорсульфирования следует очень внимательно следить за температурой, так как отклонение от этих условий приводит к образованию большого количества дисульфопродуктов, что сильно снижает выход основного продукта реакции.

Другие методы получения

Бензолсульфохлорид получают также из натриевой соли бензолсульфокислоты и PCl_5[109].

58. *о-* И *п-*ТОЛУОЛСУЛЬФОХЛОРИДЫ**

(хлорангидриды *о-* и *п-*толуолсульфокислот)



(см.[110,111])

* Проверил M. Marcinkowski.
** Проверил M. Dziankowski.

Реактивы	
Толуол абсолютный	92 *г* (105,5 *мл*)
Хлорсульфоновая кислота	265 *г*

Аппаратура	
Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 750 *мл*
Мешалка механическая	
Воронка капельная	
Стакан толстостенный	емк. 1 *л*
Воронка с пористой пластинкой	
Прибор для поглощения хлористого водорода	
Прибор для перегонки в вакууме	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 750 *мл*, снабженную мешалкой, капельной воронкой, термометром и газоотводной трубкой, соединенной с прибором для поглощения хлористого водорода, вливают 265 *г* (2,25 моля, около 150 *мл*) хлорсульфоновой кислоты. Затем, при сильном перемешивании, в течение 45—55 минут по каплям приливают 92 *г* (1 моль) абсолютного толуола, причем происходит энергичная реакция с выделением воды, и через 10 минут температура реакционной смеси поднимается до 40°. Колбу следует охлаждать так, чтобы температура реакционной массы не превышала 35—45°.

По окончании приливания толуола реакционную смесь перемешивают еще 30 минут, охлаждая ее до комнатной температуры. Полученный в виде желтоватой маслянистой жидкости продукт реакции выливают в толстостенный стакан емкостью 1 *л*, содержащий 500 *г* мелко измельченного льда. При этом реакционную смесь следует очень тщательно перемешивать и следить за тем, чтобы температура выделения хлорангидридов была по возможности низкой. По окончании разложения почти весь лед тает, а на дне сосуда собирается густая масса сульфохлоридов. Кислотный слой сливают, а слой сульфохлоридов дважды промывают холодной водой порциями по 100 *мл*. Полученную смесь сульфохлоридов вымораживают в течение 12 часов при температуре от —15 до —20°.

После вымораживания вследствие кристаллизации пара-изомера смесь становится полутвердой. Ее переносят в воронку с пористым дном и тщательно в течение двух часов отсасывают, с тем чтобы по возможности полнее отделить орто-изомер. Осадок хлорангидрида *п*-толуолсульфокислоты промывают холодной водой до полного отмывания маслянистых примесей.

После удаления воды получают приблизительно 70 *г* сырого *п*-толуолсульфохлорида (около 38% от теоретического выхода) и 80 *г* сырого *о*-толуолсульфохлорида (около 42% от теоретического); общий выход составляет около 80% от теоретического.

Сульфохлориды можно перегнать в вакууме, причем перед перегонкой их нужно тщательно высушить. Для этого лучше всего *о*-толуолсульфохлорид разбавить, а *п*-толуолсульфохлорид растворить в легкокипящей фракции бензина и сушить растворы над безводным сульфатом натрия.

о-Толуолсульфохлорид—бесцветная маслянистая жидкость с т. кип. 126°/10 *мм* рт. ст.

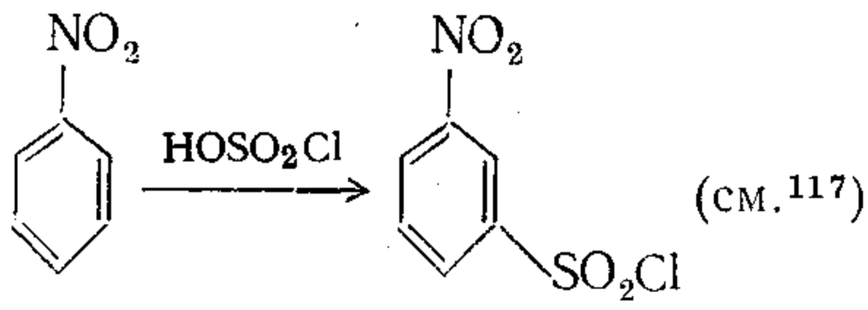
п-Толуолсульфохлорид кристаллизуется в виде чешуек с т. пл. 69° и т. кип. 135°/10 *мм* рт. ст.

Другие методы получения

о- и *п*-Толуолсульфохлориды можно получить действием пятихлористого фосфора на соли *о*- и *п*-толуолсульфокислот[112—114] или действием хлора на взвеси *о*- и *п*- толуолсульфокислот или их солей в водных растворах едкого натра или кали[115, 116].

59. *м*-НИТРОБЕНЗОЛСУЛЬФОХЛОРИД*

(хлорангидрид *м*-нитробензолсульфокислоты)



(см.[117])

Реактивы		Аппаратура	
Нитробензол (см. работу 21, стр. 214)	12,3 *г*	Колба круглодонная	емк. 250 *мл*
Хлорсульфоновая кислота	70 *г*	Мешалка	
		Воронка капельная	
		Баня масляная	

В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой и термометром и нагреваемую на масляной бане, помещают 70 *г* (0,61 моля) хлорсульфоновой кислоты и, при энергичном перемешивании, приливают 12,3 *г* (0,1 моля) нитробензола с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 35° (примечание 1). После окончания приливания нитробензола температуру реакционной смеси поднимают до 40—45° и, при перемешивании, выдерживают 3,5 часа. Затем повышают температуру до 105° и при перемешивании нагревают еще 5 часов, после чего оставляют реакционную массу до полного охлаждения (часов на 8, а лучше всего на ночь). Остывшую реакционную массу выливают при энергичном перемешивании в стакан, содержащий 500 *г* льда, причем продукт выпадает в осадок. Осадок отфильтровывают, промывают теплой водой до полного исчезновения кислой реакции (на бумагу конго) и сушат при температуре 55—60°.

Выход—19,5 *г* (около 88% от теоретического).

м-Нитробензолсульфохлорид—твердое вещество, светло-коричневого цвета. Технический продукт, получаемый в результате реакции, обычно немного темнее; он широко применяется в производстве так называемых супраминовых и супраноловых красителей.

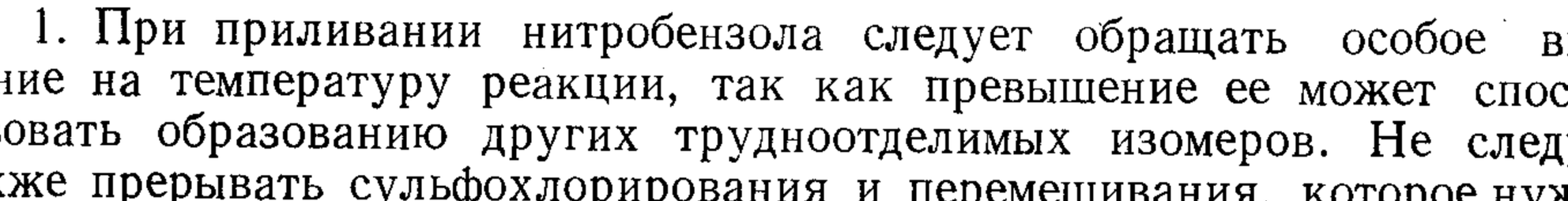
Примечание

1. При приливании нитробензола следует обращать особое внимание на температуру реакции, так как превышение ее может способствовать образованию других трудноотделимых изомеров. Не следует также прерывать сульфохлорирования и перемешивания, которое нужно вести с момента начала добавления нитробензола до окончания нагревания.

Другие методы получения

м-Нитробензолсульфохлорид получают из *м*-нитробензолсульфокислоты и пятихлористого фосфора[118, 119].

60. 2-МЕТИЛНАФТАЛИНСУЛЬФОКИСЛОТА-6 (НАТРИЕВАЯ СОЛЬ)*



(см.[120])

* Проверил M. Marcinkowski.
** Проверила D. Buza.

Реактивы

2-Метилнафталин	28,4 *г*
Серная кислота ($d=1,84$)	39,5 *г*
Сода, безводная	45 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная широкогорлая	емк. 100 *мл*
Мешалка	
Баня масляная или металлическая (сплав Вуда)	
Чашка фарфоровая	∅ 20 *см*
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
2 конические колбы	емк. 500 *мл*

В широкогорлую круглодонную колбу емкостью 100 *мл* помещают 28,4 *г* (0,2 моля) 2-метилнафталина и 39,5 *г* концентрированной серной кислоты; перемешивая, нагревают смесь в течение 5—6 часов на металлической или масляной бане при температуре 95—100°.

После охлаждения затвердевшую массу растворяют в 150—200 *мл* горячей воды (примечание 1) и к теплому раствору в чашке добавляют безводный карбонат натрия до слабощелочной реакции (на лакмусовую бумагу). Во время нейтрализации начинает выделяться осадок натриевой соли 2-метилнафталинсульфокислоты-6 (примечание 2), который отсасывают при комнатной температуре на воронке Бюхнера (примечание 3), промывают очень небольшим количеством воды и сушат.

Выход сырого продукта составляет 29—30 *г* (около 60% от теоретического).

Чистую соль получают путем перекристаллизации из 200 *г* кипящей воды с добавлением активированного угля.

Примечания

1. Если продукт сульфирования не полностью растворяется в воде, следует отфильтровать не вошедший в реакцию исходный метилнафталин.

2. 2-Метилнафталинсульфокислоту-6 можно также выделить в виде бариевой соли; выход—около 80% от теоретического.

3. Натриевая соль 2-метилнафталинсульфокислоты-6 менее растворима, чем соли одновременно образующихся изомерных метилнафталинсульфокислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Захаров, ЖХП, **6**, 1648 (1929).
2. H. Meyer, Ann., **433**, 330 (1923).
3. C. Downs, пат. США 1279295 и 1279296; C. A., **12**, 2572 (1918).
4. A. Bender, пат. США 1301360; C. A., **13**, 1862 (1919).
5. А. А. Спрысков, ЖХП, 8, 41 (1931).
6. Shepard, Henne, Ind. Eng. Chem., **22**, 356 (1930).
7. М. А. Ильинский, Ber., **36**, 4197 (1903).
8. J. Ambler, W. Cotton, Ind. Eng. Chem., **12**, 968 (1920).
9. G. Haüser, M. Korowicka, C. A., **33**, 159 (1939).
10. R. Behrend, M. Mertelsmann, Ann., **378**, 352 (1911).
11. G. Mohrmann, Ann., **410**, 373 (1915).
12. Герм. пат. 71566; Frdl., **3**, 19 (1893).
13. L. Leiserson и др., Ind. Eng. Chem., **40**, 508 (1948).
14. Kipping, J. Chem. Soc., **91**, 209, 717 (1907); **93**, 2090 (1908); **95**, 69 (1909).
15. Wedekind, Schenk, Ber., **44**, 198 (1911).
16. Pschorr, Klein, Ber., **34**, 4003 (1901).
17. Н. Н. Ворожцов, Анилинокрасочная промышленность, 4, 84 (1934).
18. Герм. пат. 647988; C. A., **31**, 8074 (1937).
19. W. Huber, Helv. Chim. Acta, **15**, 1372 (1932).
20. Casper, Petzold, FIAT, Microfilm Reel, № 87, Frames, 4648—60 (1933).
21. E. Moser, пат. США 2353351, 1944 г.
22. A. Kekulé, Ber., **2**, 330 (1869).
23. Апп., **205**, 65 (1880).
24. Н. Волынкин, ЖПХ, 9, 885 (1936).

25. C. Suter, Harrington, J. Am. Chem. Soc., **59**, 2575 (1937).
26. J. Steward, J. Chem. Soc., **121**, 2556 (1922).
27. Harding, J. Chem. Soc., **119**, 1261 (1921).
28. Pollak и др., Monatsh., **55**, 358 (1930).
29. Я. Цукерванник, А. Полетаев, ЖПХ, **20**, 1199 (1947).
30. А. Спрысков, ЖОХ, **16**, 1060 (1946); **17**, 591, 1309, 1947; **18**, 98, 749, 941 (1948); **21**, 2022 (1951).
31. R. Lantz, Bull. Soc. chim., **1947**, 95.
32. И. Воронков, ЖПХ, **20**, 464 (1947).
33. Fierz, Weissenbach, Helv. Chim. Acta, **3**, 312 (1920).
34. G. Hennion, C. Schmiddle, J. Am. Chem. Soc., **65**, 2468 (1943).
35. Bayer Co., герм. пат. 251695; C., **1912**, II, 1413.
36. FIAT, Microfilm Reel C 28, Frames 882—4 (1938).
37. А. П. Терентьев, С. К. Голубева, ДАН СССР, **51**, 689 (1946).
38. А. П. Терентьев, Л. А. Козицина, ДАН СССР, **51**, 631 (1946).
39. А. П. Терентьев, Л. А. Козицина, ДАН СССР, **55**, 625 (1947).
40. А. П. Терентьев, Л. В. Цымбал, ДАН СССР, **55**, 845 (1947).
41. Л. А. Козицина, Вестник Московского Университета, **1947**, № 3, стр. 109.
42. R. Worstall, Am. Chem. J., **20**, 664 (1898).
43. G. Burkhardt, J. Chem. Soc., **1930**, 2387.
44. M. Sveda, пат. США 2383752, 1945 г.
45. J. Crowder, пат. США 2268443, 1942 г.
46. M. Kharasch, H. Brown, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2142 (1939).
47. H. Schumacher, J. Stauff, Die Chemie, **55**, 341 (1942).
48. M. Kharasch и др., J. Am. Chem. Soc., **61**, 3089 (1939); **62**, 2393 (1940).
49. C. F. Reeda, пат. США 2046090.
50. W. Lockwood, Chem. Inds., **62**, (5), 760 (1948).
51. H. Grubb, E. Tucker, пат. США 2374193, 1945 г.; пат. США 2412679, 1946 г.
52. F. Asinger, W. Schmidt, F. Ebender, Ber., **75**, 34, 344 (1942).
53. S. Miron, G. Richter, J. Am. Chem. Soc., **71**, 453 (1949).
54. C. Suter и др., J. Am. Chem. Soc., **63**, 978 (1941); **65**, 507 (1943); **66**, 1105 (1944); **67**, 827 (1945); **68**, 139 (1946).
55. Gericke, Ann., **100**, 207 (1856).
56. Courtot, Lin, Bull. Soc. chim., [4], **49**, 1047 (1931).
57. Herzig, Ber., **14**, 1205 (1881).
58. O. Jacobsen, Ber., **19**, 1209 (1886).
59. Л. И. Смит, Органические реакции, т. I, Издатинлит, 1948, стр. 492.
60. Huntress, Carten, J. Am. Chem. Soc., **62**, 511 (1940).
61. И. С. Иоффе, ЖОХ, **3**, 448 (1933).
62. Dermer, J. Org. Chem., **7**, 581 (1942).
63. T. Masoński, E. Suchardа, Przemysł Chem., **18**, 478 (1934).
64. I. Tanasescu, M. Macarovici, Bull. soc. chim., [5], **5**, 1126 (1938).
65. Пат. США 2379585.
66. Fouque, Lacroix, Bull Soc. chim., [4], **33**, 180 (1923).
67. H. Meyer, Ann., **433**, 338 (1923).
68. Пат. США 2000061; C., **1935**, II, 3979.
69. H. E. Fierz-Dawid, G. Stamm, Helv. Chim. Acta, **25**, II, 368 (1942).
70. Merz, Weith, Ber., **3**, 196 (1871).
71. O. N. Witt, Ber., **48**, 751 (1915).
72. Kraft, Roos, Ber., **26**, 2823 (1893).
73. Schmitt, Ann., **120**, 132 (1861).
74. C. A. Bischoff, Ber., **23**, 1912 (1890).
75. Buckton, A. W. Hofmann, Ann., **100**, 163 (1856).
76. Bamberger, Kunz, Ber., **30**, 2276 (1897).
77. Герм. пат. 281176; 392460.
78. Goldschmidt, Z. phys. Chem., **56**, 1, 5, 6, 10, 40 (1906).
79. Goldschmidt, Z. phys. Chem., **48**, 435 (1904).
80. Haeussermann, Chem. Ztg., **17**, 209 (1893).
81. Gerver, Ann., **169**, 374 (1873).
82. Claus, Immel, Ann., **265**, 72 (1891).
83. Neville, Winther, J. Chem. Soc., **37**, 625 (1880).
84. Claus, Mann, Ann., **265**, 92 (1891).
85. Paal, Jaenicke, Ber., **28**, 3160 (1895).
86. Герм. пат. 392460; C., **1924**, I, 2632.
87. Suter, Weston, C., **1940**, II, 1283.
88. R. Piria, Ann., 78, 31 (1851).
89. R. Neville, A. Winther, Ber., **13**, 1948 (1880).
90. K. Oehler, герм. пат. 72336; Frdl., **3**, 435.

91. Tobias, герм. пат. 74688; Frdl., 3, 443.
92. Bucherer, J. prakt. Chem., [2], 70, 357 (1904).
93. Schaeffer, Ann., 152, 298 (1869).
94. Armstrong, Ber., 15, 201 (1882).
95. Герм. пат. 18027; Frdl., 1, 364.
96. Griess, Ber., 13, 1956 (1880).
97. Герм. пат. 32916; Frdl., 1, 383, 384.
98. Armstrong, Wynna, Chem. News, 61, 93 (1890).
99. J. Houben, Das Anthracen und die Anthrachinone.
100. FIAT, Final Report, 1313.
101. М. А. Ильинский, Ber., 36, 4197 (1903).
102. H. Bojarska-Dahlig, T. Urbański, Roczniki Chem., 26, 158 (1952).
103. Герм. пат. 541036, 1928 г.
104. Франц. пат. 685062, 1930 г.
105. O. Fisher, E. Renouf, Ber., 17, 755 (1884).
106. H. Weidel, E. Murmann, Monatsh., 16, 749 (1895).
107. Henmann, Köchlin, Ber., 15, 1118 (1882).
108. Кларк, Бабкок, Мэррей, Синтезы органических препаратов, т. I, Издатинлит, 1949, стр. 469.
109. Otto, Ann., 141, 366 (1867).
110. Beckurts, Otto, Ber., 11, 2062 (1878).
111. Klason, Wallin, Ber., 12, 1849 (1879).
112. Hubner, Terry, Ann., 169, 29 (1873).
113. Jensen, Ann., 172, 236 (1886).
114. Волкова, ЖРФХО, 2, 165 (1870)
115. Ullmann, Lehner, Ber., 38, 732 (1905).
116. Otto, v. Gruber, Ann., 142, 101 (1867).
117. Heyden, герм. пат. 89997; Frdl., 4, 39.
118. Glutz, Schrank, J. prakt. Chem., [2], 2, 223 (1870).
119. Biedermann, Ber., 8, 1675 (1875).
120. K. Dziewoński, J. Schoenówna, E. Waldmann, Ber., 58, 1211 (1925).

ГЛАВА IX

НЕПОСРЕДСТВЕННОЕ АМИНИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ*

(реакция Турского)

Непосредственным аминированием называется введение аминогруппы в ароматические соединения действием гидроксиламина в среде концентрированной серной кислоты в присутствии катализаторов:

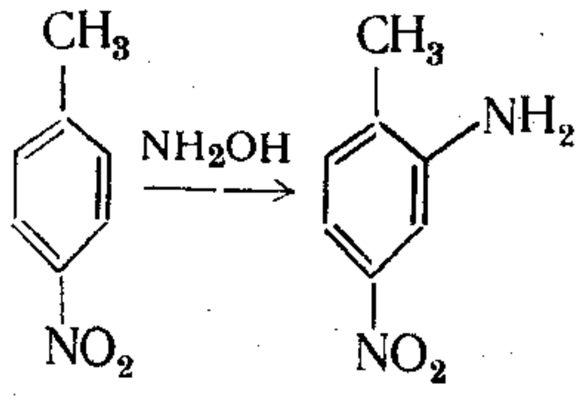
$$ArH + NH_2OH \xrightarrow[\text{Катализатор}]{H_2SO_4} ArNH_2 + H_2O$$

Катализаторами этой реакции являются растворимые в серной кислоте соли ванадия, молибдена, железа, титана, тория и циркония. В качестве аминирующего вещества чаще всего применяют сернокислый гидроксиламин, соли гидроксиламиносульфокислот или вещества, которые в концентрированной серной кислоте распадаются с образованием гидроксиламина.

Обычно аминирование проводят при температуре 100—140°, в 10—20-кратном количестве (по отношению к аминируемому ароматическому соединению) концентрированной (92—100%-ной) серной кислоты. Некоторые ароматические соединения в этих условиях подвергаются одновременно и сульфированию с образованием моносульфопроизводных. Например, из бензола образуется метаниловая кислота, в то время как при действии этим реактивом на несульфирующиеся соединения образуются только аминопроизводные.

Кроме ароматических углеводородов можно аминировать амины, аминоспирты, азосоединения, нитросоединения, производные антрахинона и хиноны полициклических, ароматических соединений, например дибензантрон и изодибензантрон.

При аминировании соединений, имеющих в своей молекуле заместители второго рода, аминогруппа вступает в мета-положение к этому заместителю; например, из *п*-нитротолуола образуется 4-нитро-2-аминотолуол:

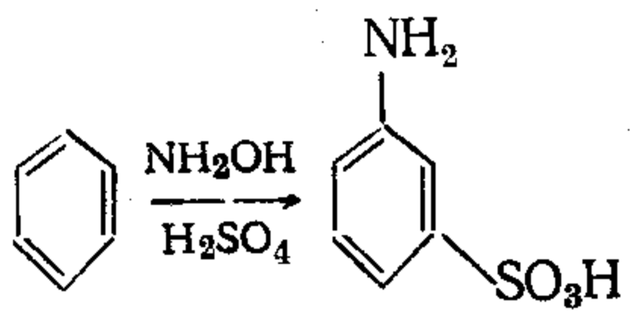


---

* Обработал M. Kowalski.

61. МЕТАНИЛОВАЯ КИСЛОТА*

(3-Аминобензолсульфокислота)



(см.[1])

Реактивы		Аппаратура	
Бензол	7,8 *г*	Колба коническая	емк. 100 *мл*
Серная кислота, 96%-ная	78 *г*	Стакан	емк. 1,5—2 *л*
Гидроксиламин сернокислый	8,5 *г*	Стакан	емк. 100 *мл*
Пятиокись ванадия	0,07 *г*	2 воронки Бюхнера	⌀ 15 и 7 *см*
Углекислый кальций	88 *г*	Колбы Бунзена	емк. 250 *мл*, 1,5 и 2 *л*
Активированный уголь	2 *г*	Чашка фарфоровая	20 *см*
Соляная кислота, концентрированная	15 *мл*	Баня водяная	
Сода	5 *г*		

В конической колбе емкостью 100 *мл* растворяют 0,07 *г* пятиокиси ванадия (примечание 1) в 78 *г* 96%-ной серной кислоты, при нагревании до 100—120°. Полученный раствор охлаждают до 30° и приливают к нему 7,8 *г* (0,1 моля) бензола; колбу закрывают пробкой с трубкой диаметром 5—7 *мм* и длиной 75 *см*, служащей воздушным холодильником, и нагревают ее на водяной бане, часто встряхивая, до температуры 51—55°. После 15—20 минут нагревания сульфирование бензола заканчивается (примечание 2).

К реакционной смеси добавляют 8,5 *г* (около 0,065 моля) сернокислого гидроксиламина, перемешивают до растворения, закрывают пробкой с воздушным холодильником и нагревают на кипящей водяной бане в течение 30—40 часов (примечание 3). По окончании реакции аминирования (примечание 4) и охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры смесь выливают тонкой струей в стакан емкостью 1,5—2,0 *л*, содержащий 600 *мл* воды. Затем нейтрализуют серную кислоту, постепенно добавляя 85—88 *г* углекислого кальция (сильное вспенивание). После полной нейтрализации (проба на бумагу конго) выделившийся осадок отсасывают на воронке Бюхнера (диаметром 15 *см*), переносят в стакан и обрабатывают 500 *мл* воды, перемешивая осадок палочкой и нагревая до кипения для отмывания метаниловой кислоты, и снова отсасывают на той же воронке. Оба фильтрата соединяют вместе и упаривают на водяной бане до объема 400 *мл*. Затем к раствору добавляют 5—6 *г* углекислого натрия, для того чтобы превратить кальциевую соль метаниловой кислоты в натриевую, а оставшийся в растворе сульфат кальция—в труднорастворимый карбонат (примечание 5).

Выделившийся осадок карбоната кальция отсасывают на воронке Бюхнера (диаметром 7 *см*), промывают 100 *мл* воды, а затем фильтрат и промывные воды упаривают до объема 50 *мл*.

Раствор переносят в стакан емкостью 100 *мл*, чашку ополаскивают небольшим количеством воды, добавляют 2 *г* активированного угля и нагревают до температуры 50—60° в течение 15 минут. Затем отфильтровывают уголь, промывают его небольшим количеством воды, упаривают раствор до объема 40 *мл*, добавляют 15 *мл* концентрированной соляной кислоты до сильнокислой реакции на бумагу конго и оставляют раствор на 24 часа для кристаллизации. Выделившуюся метаниловую кислоту тща-

* Проверил M. Kowalski.

тельно отсасывают на воронке Бюхнера (диаметром 7 *см*) и сушат при температуре 100°.

Выход 82—86%-ной метаниловой кислоты—14 *г* (66,5—70% от теоретического).

Полученная метаниловая кислота представляет собой серый с розоватым оттенком порошок.

Примечания

1. Вместо пятиокиси ванадия можно также применять эквивалентные количества ванадата аммония или сернокислого ванадия.

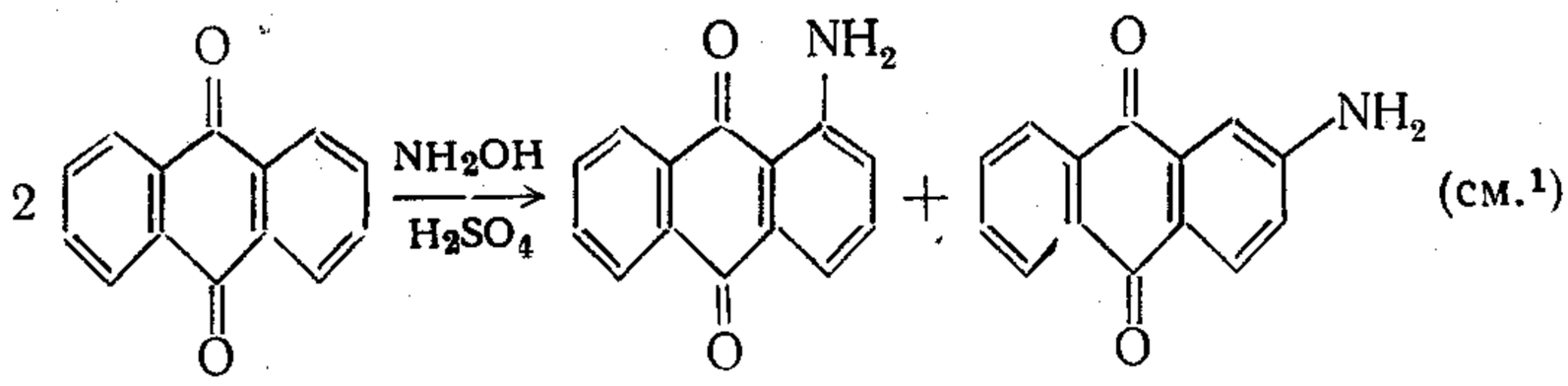
2. Конец сульфирования отмечают по прекращению расслоения жидкости.

3. Нагревание на водяной бане можно вести с перерывами.

4. Конец аминирования определяют по реактиву Фелинга. В пробирку со смесью равных количеств растворов Фелинга I и II добавляют 4—5 капель реакционной смеси и нагревают на горелке. В случае окончания реакции желтый или красный осадок меди не должен выделяться.

5. Полноту превращения кальциевой соли в натриевую проверяют следующим образом: к отфильтрованной пробе прибавляют раствор карбоната натрия; если осадок выделяется, следует добавить к реакционной массе еще карбоната натрия и повторить пробу.

62. 1- И 2-АМИНОАНТРАХИНОН*



(см.[1])

Реактивы

Антрахинон	10 *г*
Пятиокись ванадия	0,1 *г*
Гидроксиламин сернокислый	5 *г*
Серная кислота, 96%-ная	220 *г*
Серная кислота, 78%-ная	75 *г*
Серная кислота, 62%-ная	100 *г*
Серная кислота, 35%-ная	50 *г*
Сульфат натрия	200 *г*

Аппаратура

Колба коническая	емк. 150 *мл*
Воздушный холодильник	дл. 75 *см*, ⌀5—7 *мм*
Воронка с пористой пластинкой № 3	
Стакан	емк. 400 *мл*
Стакан	емк. 1,5 *л*
Баня водяная	
2 колбы Бунзена	

В сухой конической колбе емкостью 150 *мл* растворяют, при нагревании до температуры 100—120°, 0,1 *г* пятиокиси ванадия** в 200 *г* 96%-ной серной кислоты. Полученный раствор охлаждают до 30°, добавляют к нему 5 *г* (0,038 моля) сернокислого гидроксиламина и встряхивают до полного растворения. Затем добавляют 10 *г* (0,048 моля) антрахинона, соединяют колбу с воздушным холодильником диаметром 5—7 *мм* и длиной 75 *см* и нагревают на водяной бане до растворения антрахинона. Раствор нагревают на кипящей водяной бане в течение 20—30 часов***; по окончании аминирования его охлаждают до комнатной температуры (примечание 1) и тонкой струей выливают в стакан емкостью 400 *мл*, содержащий смесь воды со льдом, взятых в таком количестве, чтобы конечная концентрация серной кислоты была 78%. Колбу смывают

* Проверил M. Kowalski.
** См. работу 61, Метаниловая кислота, примечание 1.
*** См. работу 61, Метаниловая кислота, примечание 3.

еще 20 *г* концентрированной серной кислоты, которую затем добавляют к продукту реакции. Из раствора выпадает не вошедший в реакцию антрахинон. Стакан нагревают на асбестовой сетке до температуры 160—170°, медленно охлаждают и оставляют на 24 часа для кристаллизации. Выделившийся осадок антрахинона отфильтровывают на воронке с пористой пластинкой (№ 3) и промывают 78%-ной серной кислотой (примечание 2). Фильтрат и промывную кислоту объединяют и разбавляют водой так, чтобы конечная концентрация серной кислоты была 62%; при этом выделяется осадок сульфата 2-аминоантрахинона. Смесь нагревают на сетке до полного растворения осадка и оставляют для кристаллизации на 24 часа. Выделившийся осадок отфильтровывают на воронке с пористым дном (№ 3), промывают 100 *г* 62%-ной серной кислоты и тщательно отжимают от серной кислоты. Затем меняют колбу Бунзена и промывают осадок сначала водой, затем—горячей водой, слегка подщелоченной аммиаком, снова горячей водой до нейтральной реакции и сушат при температуре 100°.

Выход 2-аминоантрахинона—от 2,7 до 3,2 *г* (25—30% от теоретического).

Полученный продукт окрашен в оранжевый цвет и имеет т. пл. 297—300°.

Фильтрат и кислоту после промывания 2-аминоантрахинона объединяют и разбавляют водой в стакане емкостью 1,5 *л* так, чтобы концентрация кислоты была 35%; нагревают до растворения выделившегося осадка, добавляют около 200 *г* сульфата натрия так, чтобы получить 20%-ный раствор, и оставляют для кристаллизации на 48 часов. Выделившийся осадок отсасывают на воронке с пористым дном (№ 3), промывают 50 *г* 35%-ной серной кислоты, холодной водой, горячей водой с аммиаком, горячей водой до нейтральной реакции и сушат при температуре 100°.

Выход 1-аминоантрахинона около 1,6 *г* (15% от теоретического).

Полученный продукт окрашен в красно-бурый цвет и плавится при температуре 240—243°. В фильтрате после выделения 1-аминоантрахинона остается еще некоторое количество 1-аминоантрахинона в смеси с диаминоантрахинонами.

Примечания

1. Конец аминирования определяют следующим образом: 7—8 капель реакционной смеси выливают в пробирку с 4 *мл* воды. Выделившийся осадок отфильтровывают через маленькую воронку, добавляют раствор к смеси растворов Фелинга I и II, взятых в равных объемах. Если аминирование окончено, то при нагревании этой смеси осадок меди не выделяется.

2. Регенерированный в количестве 20—25% антрахинон после промывки 78%-ной серной кислотой, холодной водой, горячей водой с аммиаком, горячей водой и сушки при температуре 100° можно употреблять для повторного аминирования.

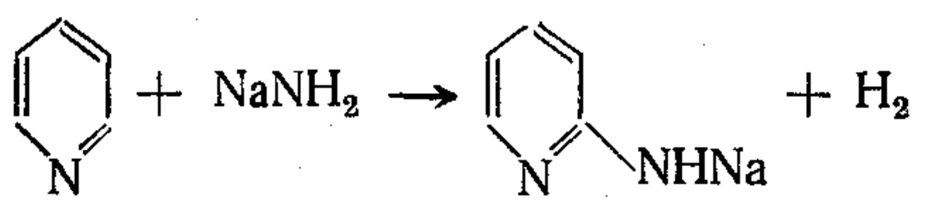
ЛИТЕРАТУРА

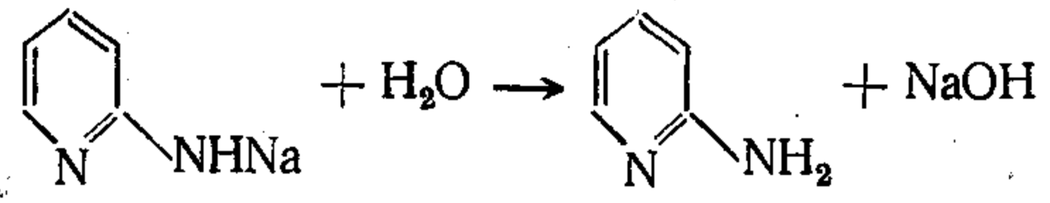
1. Польск. пат. 34038.

ГЛАВА X

РЕАКЦИЯ ЧИЧИБАБИНА*

Реакция Чичибабина[1] позволяет осуществить непосредственное введение аминогруппы в положение 2 молекулы пиридина и некоторых его производных[2]. Реакция основана на действии амида натрия, например на пиридин, обычно в присутствии соответствующего растворителя. При реакции выделяется водород и образуется натриевое производное аминопиридина, при гидролизе которого выделяется свободный аминопиридин:





При аминировании пиридина, кроме 2-аминопиридина, всегда образуются в небольших количествах побочные продукты: 4-аминопиридин, 2,6-диаминопиридин, дипиридилы и дипиридиламины.

Аналогично в реакцию с амидом натрия вступают такие гомологи пиридина, которые имеют по меньшей мере одно свободное α-положение. Если оба α-положения замещены (как, например, в 2,6-лутидине), аминогруппа вступает в γ-положение; однако выход основного продукта реакции при этом крайне низок.

Реакция Чичибабина применима только к тем производным пиридина, которые не содержат группы, способные реагировать с амидом натрия (например, Cl, SO_3H) или восстанавливаться под действием выделяющегося водорода (например, группа OH, которая подвергается восстановлению). Из α- и β-аминопиридинов образуются диаминопиридины, из никотина—два изомерных аминоникотина, из хинолина—α-аминохинолин. Замещение происходит всегда в положение 2 (или 4), независимо от наличия других заместителей в цикле. 2,6-Диаминопиридин можно получить также непосредственно из пиридина—в присутствии избытка амида натрия и при повышенной температуре; однако в этом случае выход ниже, чем при проведении реакции в две стадии.

В качестве растворителей применяют углеводороды (толуол, ксилол, *n*-цимол, парафиновое масло), диметил- и диэтиланилин, а также жидкий аммиак[3]. При использовании жидкого аммиака реакцию следует проводить в замкнутом сосуде, что связано с большими трудностями, обусловленными значительным повышением давления вследствие выделения водорода, освобождающегося при реакции.

Кроме амида натрия применимы также амиды других металлов, растворимые в жидком аммиаке, и прежде всего амид калия и бария. Одна-

---

* Обработал E. Płażek.

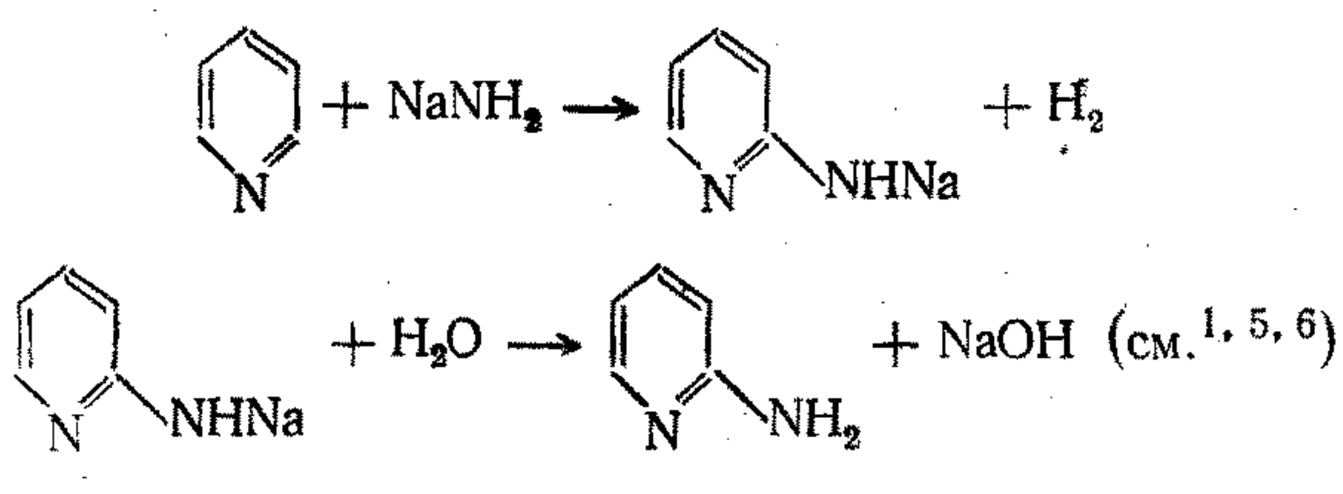
ко в промышленности и лабораторной практике применяют исключительно амид натрия.

Моноаминопроизводные пиридина и его гомологов получают при температуре в пределах 120—150°; вторую аминогруппу (или одновременно две аминогруппы) можно ввести только при повышенной температуре (до 170—200°). В зависимости от температуры реакции подбирают и соответствующий растворитель. Продолжительность реакции составляет несколько часов—иногда более десяти. Выходы продуктов реакции часто бывают очень высоки, в некоторых случаях они превышают 80%, в среднем же, однако, составляют около 50% от теоретического. Особенно высокие выходы получаются при применении в качестве растворителей диметил- или диэтиланилина[4]. Например, 2-аминопиридин получается из пиридина и амида натрия в среде диметиланилина при 90—115° с выходом 70—80%, а 2,6-диаминопиридин—при 150—180° с выходом 80—90%.

Техника выделения продуктов реакции, как правило, проста, но, конечно, зависит от свойств продуктов и от растворителя. Моноаминопроизводные пиридина и его низших гомологов, как правило, хорошо растворяются в воде, но практически нерастворимы в концентрированных растворах едкого натра. Ввиду этого для разложения натриевых производных следует применять минимальное количество воды, что делает возможным механическое отделение образовавшегося амина.

Применяемый для реакции амид натрия должен быть тщательно размолот в порошок. Аппаратура и реактивы должны быть тщательно высушены. Во время реакции необходимо энергично перемешивать реакционную массу. Под конец реакции масса затвердевает и перемешивание становится невозможным.

63. 2-АМИНОПИРИДИН*



Реактивы		Аппаратура	
Пиридин	200 *г*	Колба круглодонная	емк. 2 *л*
Амид натрия	150 *г*	Холодильник обратный, четырехшариковый	
Толуол	500 *мл*	Баня парафиновая	
Соляная кислота, 10%-ная	20 *мл*	Воронка делительная толстостенная	емк. 1 *л*
Едкий натр	20 *г*	Воронка капельная	емк. 250 *мл*
Эфир	30 *мл*	2 колбы для перегонки	емк. 250 и 500 *мл*
		Холодильник воздушный	дл. 70 *см*

В круглодонную колбу емкостью 2 *л* помещают 500 *мл* сухого толуола, 150 *г* (3,84 моля) хорошо измельченного амида натрия и 200 *г* (2,53 моля) сухого пиридина (примечание 1). Смесь нагревают в колбе с обратным холодильником в течение 8 часов при 125—130° (температура парафиновой бани). В течение первых 2 часов следует каждые 10—15 минут сильно встряхивать колбу (примечание 2). К концу реакции температура должна достигать 135°.

* Проверили Z. и T. Talikowie.

По охлаждении колбу перевертывают вверх дном и выдерживают в этом положении 2—3 часа (причем бо́льшая часть толуола стекает). Таким образом регенерируется около 380 *мл* толуола. Оставшуюся в колбе твердую, приставшую к стенкам массу осторожно разлагают действием 250 *мл* воды (реакция сильно экзотермическая!). Еще теплую жидкость переливают из колбы в делительную воронку. Нижний слой (раствор NaOH) отделяют (примечание 3), а верхний (остаток толуола и 2-аминопиридин) переносят в колбу для перегонки и перегоняют при нормальном давлении. Сначала отгоняют толуол (около 100 *мл*), затем собирают фракцию, кипящую при 190—215°.

Щелочной раствор экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт присоединяют к предгону первой перегонки (до 190°), содержащему главным образом толуол. Этот предгон встряхивают с 20 *мл* 10%-ной соляной кислоты, толуол отделяют (примечание 4), кислый раствор экстрагируют небольшим количеством эфира для удаления остатка толуола, затем сильно подщелачивают едким натром и вновь экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты соединяют и после отгонки эфира перегоняют. Таким образом, можно получить еще около 10—15 *г* 2-аминопиридина, присоединить к главной фракции (190—215°) и перегнать вторично. Фракция, кипящая в пределах 202—207°, представляет собой практически чистый 2-аминопиридин.

Выход составляет 165—175 *г* (69—74% от теоретического).

Примечания

1. Пиридин должен применяться чистый и абсолютно сухой. Наличие влаги вызывает перерасход амида натрия. Толуол также должен быть совершенно сухим.

2. Реакцию можно проводить также без встряхивания, однако выход при этом значительно снижается.

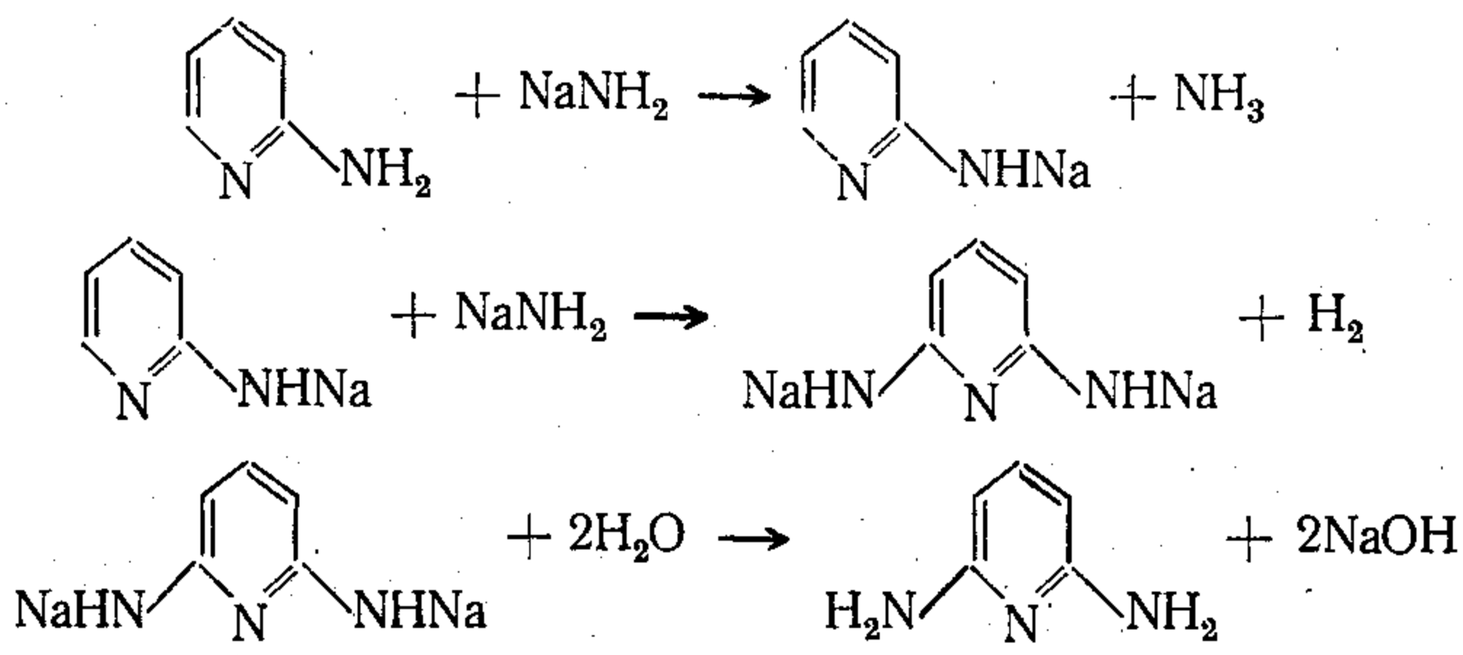
3. При разделении слоев нужно следить за тем, чтобы в жидкость, подвергаемую перегонке, не попал из нижнего слоя концентрированный раствор едкого натра, так как это вызывает осмоление продукта во время перегонки и снижает выход.

4. Регенерированный толуол можно вновь пускать в реакцию после тщательной сушки безводным хлористым кальцием и металлическим натрием.

Другие методы получения

2-Аминопиридин получают также из 6-аминоникотиновой кислоты декарбоксилированием при нагревании выше температуры плавления[7] из амида пиколиновой кислоты по Гофману[8, 9] или из 2-бромпиридина путем аммонолиза[10].

64. 2,6-ДИАМИНОПИРИДИН*



* Проверили Z. и T. Talikowie.

Реактивы

2-Аминопиридин (см. работу 63, стр. 288)	85 *г*
n-Цимол, безводный	250 *мл*
Амид натрия	115 *г*
Бензол	500 *мл*
Активированный уголь	5 *г*

Аппаратура

Колбы круглодонные	емк. 2 и 1 *л*
Трубка стеклянная	⌀ 2—3 *см* дл. 60—70 *см*
Баня масляная	
Холодильник обратный четырехшариковый	
Тарелка из пористого фарфора	
Колба Бунзена	
Воронка Бюхнера	
Воронка стеклянная с пористым дном	

В круглодонную широкогорлую колбу емкостью 2 *л* помещают 85 *г* (0,9 моля) свежеперегнанного 2-аминопиридина, 250 *мл* безводного *n*-цимола и 115 *г* (около 3 молей) тщательно измельченного амида натрия. Горло колбы затыкают пробкой, сквозь которую пропущена стеклянная трубка диаметром 2—3 *см* и длиной 60—70 *см*, служащая обратным холодильником. Смесь нагревают на масляной бане сперва 2 часа при температуре бани 140—160°. При этом начинает выделяться аммиак. Затем температуру бани повышают до 180—190° и такую температуру поддерживают в течение 6—7 часов. При температуре выше 160° начинает выделяться водород; к концу реакции выделение водорода прекращается. По охлаждении колбу переворачивают вверх дном и оставляют в этом положении на 2—3 часа. Почти весь *n*-цимол стекает и в дальнейшем может быть использован для следующей операции. Натриевое производное разлагают небольшими порциями воды. По охлаждении кристаллизуется 2,6-диаминопиридин, который отсасывают на воронке с пористым дном, промывают небольшим количеством холодной воды и отжимают на пористой тарелке для полного высушивания. Продукт перекристаллизовывают из бензола с добавкой активированного угля (примечание 1).

Выход—70—78 *г* (71—79% от теоретического). Т. пл. 119—121°.

Примечание

1. Для кристаллизации следует брать некоторый избыток бензола и фильтровать через складчатый фильтр, так как 2,6-диаминопиридин очень легко кристаллизуется и забивает фильтр, затрудняя тем самым фильтрование.

Другие методы получения

2,6-Диаминопиридин можно получать непосредственно из пиридина, применяя избыток амида натрия[1], или из дипиколиновой кислоты по Курциусу[11].

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Чичибабин, Зейде, ЖРФХО, **46**, 1216 (1914); **47**, 835 (1915); **53**, 238 (1921).
2. М. Леффлер, Органические реакции, т. I, Издатинлит, 1948, стр. 115.
3. Bergstrom, J. Org. Chem., **2**, 411 (1937); **3**, 233 (1938).
4. Ostromysleński, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1713 (1934).
5. Герм. пат. 374291.
6. Герм. пат. 362446.
7. Marckwald, Ber., **26**, 2187 (1893); **27**, 1317 (1894).
8. H. Meyer, Monatsh., **15**, 164 (1894).
9. Camps, Arch. Pharm., **240**, 354 (1902).
10. Hertog, Wibaut, Rec. trav. chim., **51**, 381 (1932).
11. Meyer, Mally, Monatsh., **33**, 393 (1912).

ГЛАВА XI

РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ И АЦИЛИРОВАНИЯ

А. РЕАКЦИЯ ФРИДЕЛЯ—КРАФТСА*

Галоидоалкилы и галоидоангидриды кислот в присутствии безводного хлористого алюминия** конденсируются с ароматическими соединениями, причем один из атомов водорода в ароматическом ядре замещается алкильной или ацильной группой (реакция Фриделя—Крафтса)***

$$C_6H_6 + RCl \xrightarrow{AlCl_3} RC_6H_5 + HCl \quad (1)$$

$$C_6H_6 + RCOCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COR + HCl \quad (2)$$

Реакция (1) применяется главным образом для получения алкилированных ароматических углеводородов; реакция (2) является одним из главных методов получения ароматических кетонов и имеет широкое применение.

Реакцию Фриделя—Крафтса чаще всего проводят в присутствии хлористого алюминия, но иногда применяют и другие катализаторы, которые можно расположить по их убывающей активности:

$$AlCl_3 > FeCl_3 > SnCl_4 > BF_3 > ZnCl_2$$

Таким образом, скорость реакции алкилирования или ацилирования в случае необходимости можно регулировать, применяя вместо хлористого алюминия менее активный катализатор.

Некоторые кислоты, как HF, H_2SO_4 (96%-ная) и H_3PO_4, а также P_2O_5 оказывают каталитическое действие при реакциях алкилирования ароматических соединений. Активность этих катализаторов зависит от природы алкилирующего агента. Так, например, серная и фосфорная кислоты очень энергично катализируют реакции алкилирования олефинами и спиртами и очень слабо—реакции алкилирования галоидопроизводными.

АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Галоидопроизводные алифатических соединений очень легко конденсируются с ароматическими соединениями в присутствии хлористого алюминия. Скорость реакции зависит от природы галоида и уменьшается в ряду F>Cl>Br>J[1]. На скорость реакции влияет также и природа ал-

---

* Обработала J. Delesówna.

** Впервые галоидные соли алюминия были применены в качестве катализаторов органических реакций Г. Г. Густавсоном. Особенно большое значение имеют его работы по изучению механизма реакции взаимодействия ароматических углеводородов с галоидалкилами в присутствии галогенидов алюминия. [См. Г. Густавсон, ЖРФХО, **10**, 390 (1871); С. г., **136**, 1065 (1903); **140**, 940 (1905)]. (*Примечание редактора.*)

*** Подробнее о реакции Фриделя—Крафтса см. Ч. Томас, Безводный хлористый алюминий в органической химии, Издатинлит, 1949 г.; Ч. Прейс, Органические реакции, Сборник 3, Издатинлит, 1951 г., стр. 7; Л. Бутц, А. Ратина, Органические реакции, Сборник 5, Издатинлит, 1951 г., стр. 195. (*Примечание редактора.*)

кильного остатка. Скорость реакции убывает в ряду $R_3C > R_2CH > RCH_2 > CH_3$. Хлористый бензил и его производные конденсируются с ароматическими соединениями так же легко, как и третичные галоидоалкилы. В полигалоидопроизводных можно сразу заменить все атомы галоида на арильные остатки:

$$3C_6H_6 + CHCl_3 \longrightarrow C_6H_5{-}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{C}}H{-}C_6H_5 + 3HCl$$

Исключение составляет четыреххлористый углерод, который реагирует только с тремя молекулами бензола, образуя трифенилхлорметан:

$$3C_6H_6 + CCl_4 \longrightarrow (C_6H_5)_3CCl + 3HCl$$

Кроме галоидных алкилов, в качестве алкилирующих агентов могут применяться олефины и спирты:

$$C_6H_6 + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2CH_3$$

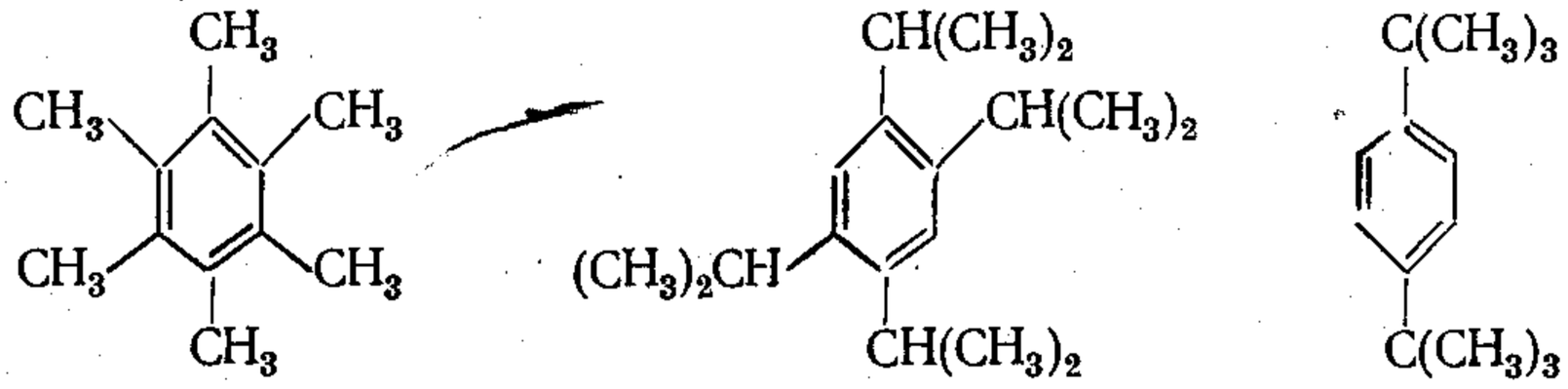
В этих случаях лучшим катализатором реакции также является хлористый алюминий. Для проведения конденсации с галоидоалкилами и ненасыщенными углеводородами необходимо небольшое количество катализатора, и наоборот, при алкилировании спиртами требуется применять более 1 моля $AlCl_3$ на 1 моль спирта, так как между хлористым алюминием и спиртом происходит реакция, в которую оба компонента вступают в равномолекулярном отношении:

$$C_2H_5OH + AlCl_3 \longrightarrow C_2H_5OH \cdot AlCl_3 \longrightarrow C_2H_5OAlCl_2 + HCl$$

$$C_2H_5OAlCl_2 \xrightarrow{\text{нагревание}} C_2H_5Cl + AlOCl$$

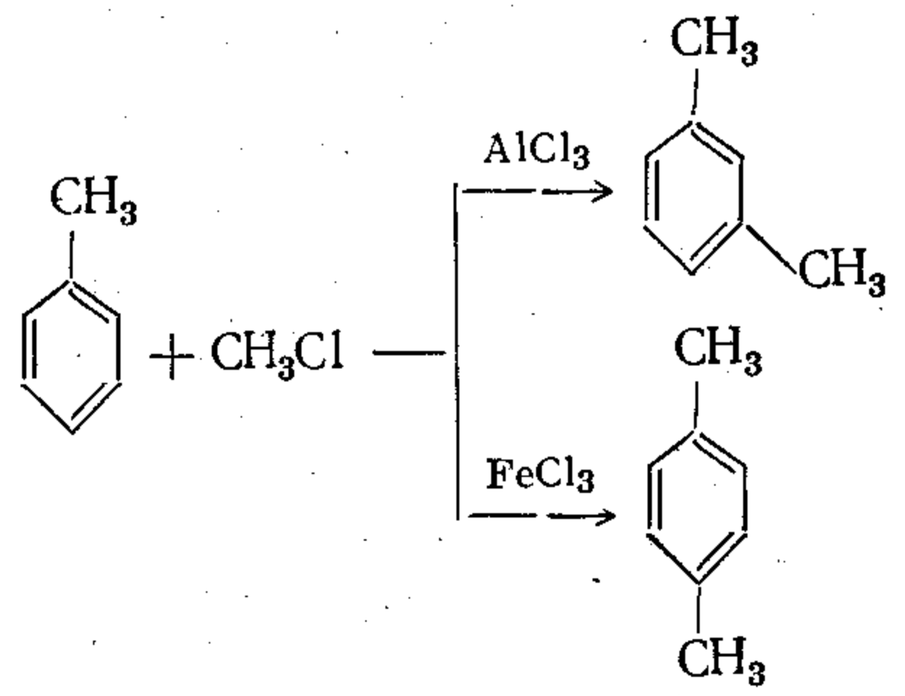
При алкилировании бензола обычно получаются не однородные продукты, а смесь моно-, ди- и полизамещенных. Причиной образования смеси углеводородов является меньшая скорость реакции алкилирования самого бензола по сравнению со скоростью реакции алкилирования образующегося в первой стадии алкилбензола с галоидоалкилом, еще присутствующим в реакционной смеси. Течение реакции частично можно регулировать путем соответствующего подбора стехиометрических количеств реагентов. Применение очень большого избытка бензола позволяет получить моноалкилзамещенный продукт с довольно хорошим выходом; для получения полизамещенных производных бензола применяют избыток алкилирующего агента. Однако в каждом случае нельзя полностью избежать образования продуктов разной степени замещения, что снижает выход и представляет известные трудности при выделении основного продукта реакции.

Максимальное количество алкильных заместителей, которое можно ввести в бензольное ядро, зависит от их величины и строения. Все атомы водорода в молекуле бензола можно заменить метильными, этильными и пропильными радикалами. Изопропильный радикал может заменить только четыре атома водорода в ядре, а третичный изобутильный—только два:

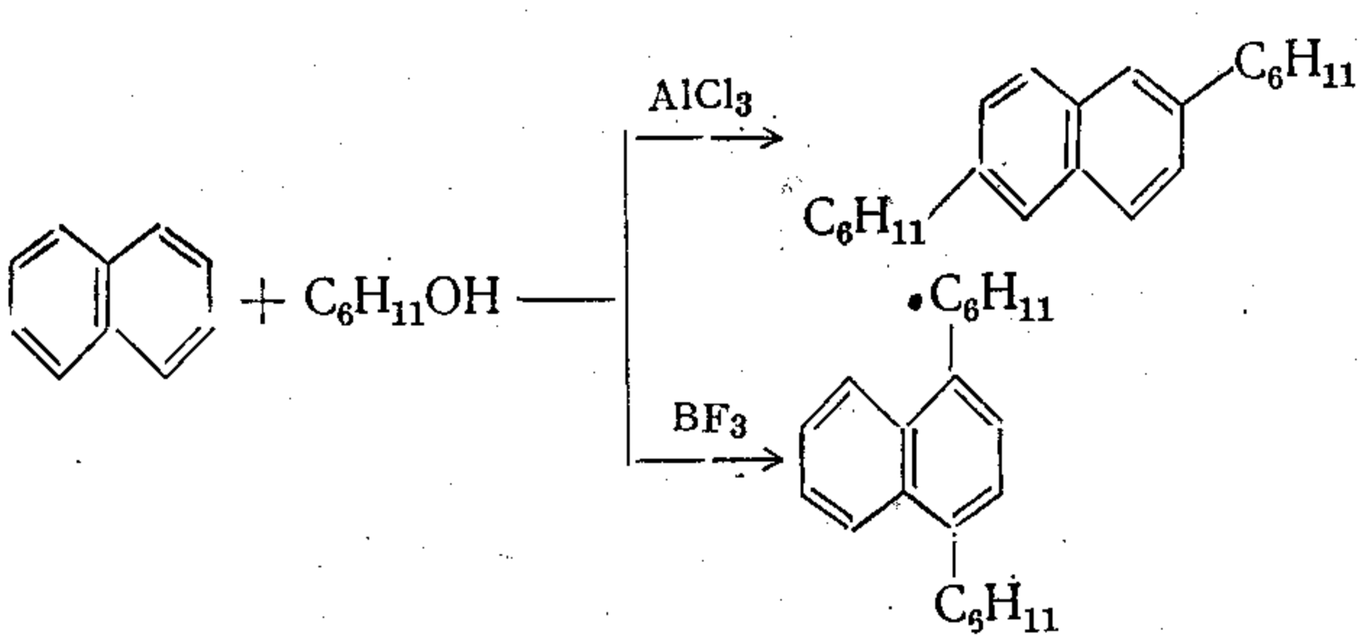


Положение заместителей, введенных в бензольное ядро, зависит от условий реакции и природы катализатора. При низкой температуре и

в присутствии менее активных катализаторов, например $FeCl_3$ или BF_3, образуется главным образом *п*-диалкилбензол; при высокой температуре и применении больших количеств $AlCl_3$ образуется *м*-диалкилбензол:



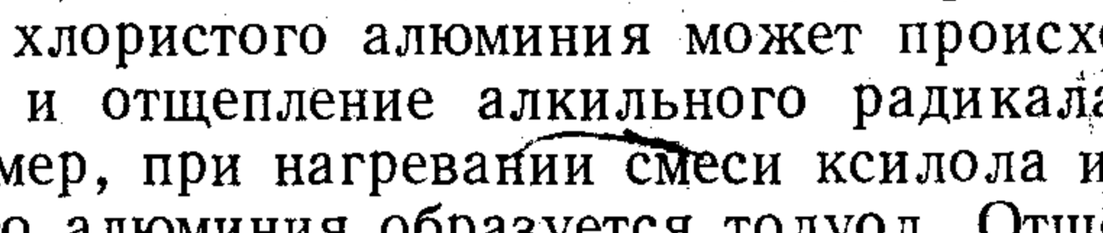
Подобное влияние катализатора на направление замещения замечено и для реакций получения диалкилпроизводных нафталина. Основным продуктом конденсации нафталина с циклогексанолом в присутствии хлористого алюминия является 2,6-дициклогексилнафталин[2], в то время как в присутствии трехфтористого бора образуется 1,4-дициклогексилнафталин[3]:



При введении в бензольное ядро трех алкильных радикалов также получаются два изомера: в более мягких условиях реакции получается 1,2,4-триалкилбензол, а в более жестких—1,3,5-триалкилбензол[4].

Под влиянием хлористого алюминия может происходить не только присоединение, но и отщепление алкильного радикала от ароматического ядра. Например, при нагревании смеси ксилола и бензола в присутствии хлористого алюминия образуется толуол. Отщепление алкильных радикалов является одной из причин образования смеси продуктов с различной степенью алкилирования при проведении реакции Фриделя—Крафтса.

Образование смеси продуктов является не единственным фактором, осложняющим реакцию. Исследования показали, что во время конденсации ароматического соединения с первичными галоидными алкилами, обладающими неразветвленной цепью углеродных атомов, могут получаться также производные с разветвленной боковой цепью. Например, из бензола и бромистого пропила получается изопропилбензол:



Подобным же образом из нормального бромистого бутила и бензола получается вторичный бутилбензол, а из бромистого изобутила и бензола—третичный бутилбензол. Изомеризации углеродной цепи можно избежать, проводя[5] реакцию при температуре, близкой к 0°.

Строение полученного при реакции Фриделя—Крафтса алкилбензола иногда зависит от природы катализатора. Например, при алкилировании первичными спиртами в присутствии хлористого алюминия получаются алкилбензолы с нормальной цепью, а в присутствии трехфтористого бора или серной кислоты—алкилбензолы с разветвленной цепью[5].

При высоких температурах в присутствии хлористого алюминия может происходить не только перегруппировка, но и разрыв цепи углеродных атомов. Например, при температуре 30° из бензола и третичного бутилового спирта в присутствии $AlCl_3$ с хорошим выходом получается третичный бутилбензол, в то время как при температуре 80—95° получается смесь толуола, этилбензола и изопропилбензола[6].

Алкилирование по реакции Фриделя—Крафтса осуществимо и для некоторых производных бензола, например для моногалоидопроизводных и фенолов. Хлор-, бром- и иодбензол алкилируются труднее, чем бензол, причем алкильный радикал вступает в мета- или пара-положение к галоиду, в зависимости от катализатора и природы алкилирующего агента. Присутствие в молекуле нескольких атомов галоида или нитрогруппы полностью исключает возможность алкилирования.

Фенолы и ароматические эфиры алкилируются очень легко. Активирующее влияние OH-группы или алкокси-группы в реакции Фриделя—Крафтса настолько велико, что парализует дезактивирующее действие нитрогруппы. Например, *о*-нитроанизол алкилируется, в то время как нитробензол совершенно не алкилируется.

Гетероциклические соединения—тиофен, фуран и пиррол—также вступают в реакцию Фриделя—Крафтса.

Выбор растворителя в синтезе Фриделя—Крафтса довольно ограничен, поскольку очень многие органические соединения реагируют с хлористым алюминием и другими катализаторами, применяемыми для этой реакции. В качестве растворителей преимущественно применяют избыток ароматического углеводорода, а также сероуглерод, петролейный эфир и нитробензол.

Конденсация ароматического соединения с алкилирующим агентом, как правило, является экзотермической реакцией, в связи с чем ингредиенты реакции необходимо вводить постепенно. Обычно, проводя эту реакцию, алкилирующий агент добавляют к смеси ароматического соединения, катализатора и растворителя по каплям. Этот способ более удобен, чем постепенное добавление катализатора к смеси исходных веществ (как рекомендуется в некоторых старых методиках), в связи с сильной гигроскопичностью хлористого алюминия.

Выбор катализатора и его количества зависит от активности обоих компонентов реакции. Количество хлористого алюминия, применяемого для конденсации бензола с галоидоалканами, колеблется в пределах 0,1—0,4 моля на 1 моль галоидалкила. Если катализатор реагирует с одним из компонентов, как, например, в реакции с фенолом:

$$C_6H_5OH + AlCl_3 \longrightarrow C_6H_5OAlCl_2 + HCl$$

то необходимо применять катализатор в таком количестве, которое обеспечивает определенный избыток его.

Перед синтезом оба реагента и растворитель должны быть тщательно высушены, так как хлористый алюминий и другие катализаторы, применяемые в реакции Фриделя—Крафтса, очень легко подвергаются гидролизу. Прибор для проведения реакции также должен быть высушен и защищен от доступа влаги.

Обычно реакцию проводят при комнатной температуре, а в случае сильного разогревания реакционную смесь охлаждают льдом. После вве-

дения всего требуемого количества алкилирующего агента реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 15—30 минут для завершения реакции, затем реакционную массу охлаждают и разлагают, выливая в смесь льда и соляной кислоты.

Разложение следует производить сразу же по окончании реакции, так как длительное соприкосновение хлористого алюминия с реакционной смесью способствует течению побочных реакций.

АЦИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Синтез кетонов ацилированием ароматических соединений по методу Фриделя—Крафтса дает значительно лучшие выходы, чем синтез алкилбензолов. Препаративное применение этого метода для получения кетонов значительно шире, чем для получения алкилбензолов. Введение в молекулу карбонильной группы затрудняет дальнейшее замещение, благодаря этому при конденсации ароматических соединений с хлорангидридами кислот или другими ацилирующими агентами образуются однородные продукты реакции с хорошим выходом.

В противоположность алкильным радикалам радикалы алифатических кислот в условиях реакции не претерпевают перегруппировок. Вообще все хлорангидриды жирных и ароматических кислот конденсируются с ароматическими соединениями очень легко, что позволяет широко использовать реакцию Фриделя—Крафтса для синтеза кетонов различного строения:

$$C_6H_6 + CH_3COCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COCH_3 + HCl$$

$$C_6H_6 + C_6H_5COCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COC_6H_5 + HCl$$

Фосген и хлорангидрид щавелевой кислоты также применяют как ацилирующие агенты:

$$C_6H_6 + ClCOCl \longrightarrow C_6H_5COCl + HCl$$

$$2C_6H_6 + ClCOCl \longrightarrow C_6H_5COC_6H_5 + 2HCl$$

$$2C_6H_6 + ClCOCOCl \longrightarrow C_6H_5COCOC_6H_5 + 2HCl$$

При ацилировании фосгеном может быть получен кетон или хлорангидрид кислоты в зависимости от стехиометрического соотношения компонентов. При конденсации ароматических соединений с хлорангидридом щавелевой кислоты образуются α-дикетоны.

В реакции ацилирования, так же как в реакции алкилирования, хлористый алюминий является только катализатором. Несмотря на это, количество хлористого алюминия, необходимое для конденсации хлорангидридов кислот с ароматическими соединениями, значительно больше, чем в реакции получения алкилбензолов. Причиной этого является образование комплексного соединения $AlCl_3$ с хлорангидридом кислоты, в котором оба реагента соединяются в эквимолекулярном соотношении:

$$C_6H_5COCl + AlCl_3 \longrightarrow C_6H_5{-}\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}}\cdot AlCl_3$$

Аналогичные комплексные соединения образуются из хлористого алюминия и любого органического соединения, содержащего карбонильную группу. Образующийся в реакции кетон также связывает эквива-

лентное количество $AlCl_3$. В безводной среде эти комплексы устойчивы и кетон выделяется только при гидролизе реакционной смеси:

$$C_6H_5CO\cdot AlCl_3 \\ | \\ C_6H_5 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5COC_6H_5 + Al(OH)Cl_2 + HCl$$

Хлористый алюминий, координационно связанный с кетоном, не участвует в реакции, поэтому нужно применять его в таком количестве, чтобы после образования комплекса оставался еще некоторый избыток $AlCl_3$, необходимый в качестве катализатора для реакции конденсации.

Кроме хлорангидридов кислот, в качестве ацилирующих агентов применяют также ангидриды кислот:

$$\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\right\rangle O + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COCH_3 + CH_3COOH$$

Для конденсации с ангидридами необходимо еще большее количество хлористого алюминия; хотя образующийся в результате реакции кетон связывает только один эквивалент хлористого алюминия, однако одновременно образуется уксусная кислота, реагирующая с другим эквивалентом катализатора:

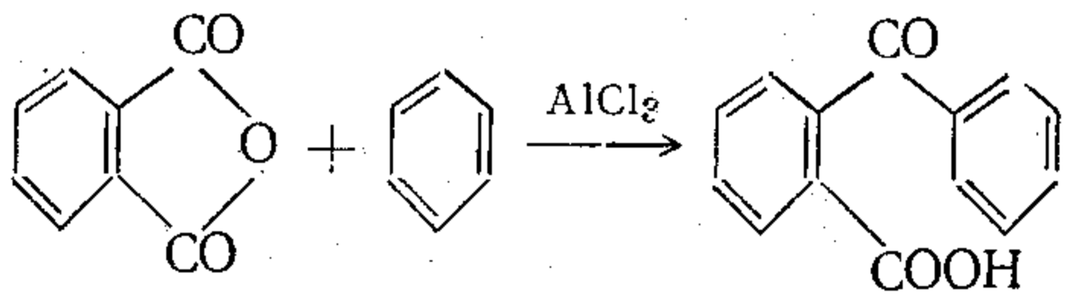
$$CH_3COOH + AlCl_3 \longrightarrow CH_3COOAlCl_2 + HCl$$

Поэтому при синтезе кетонов следует применять более двух молей хлористого алюминия на один моль ангидрида.

Применение ангидрида вместо хлорангидрида кислоты часто благоприятно влияет на выход реакции. При конденсации толуола с уксусным ангидридом получается *п*-метилацетофенон в количестве даже несколько большем, чем стехиометрически рассчитано по отношению к количеству взятого в реакцию ангидрида, особенно в присутствии большого избытка $AlCl_3$[7]. Причина увеличения выхода продукта заключается в образовании дополнительного количества хлористого ацетила, возникающего из соли уксусной кислоты под действием хлористого алюминия:

$$CH_3COOAlCl_2 \xrightarrow{AlCl_3} CH_3COCl + AlOCl$$

Аналогично ангидридам монокарбоновых кислот реагируют и ангидриды дикарбоновых кислот. Продуктами реакции в этом случае являются кетокислоты; например, из фталевого ангидрида и бензола образуется *о*-бензоилбензойная кислота (*о*-карбоксилбензофенон).



Аналогично из янтарного ангидрида и бензола образуется β-бензоилпропионовая кислота:

$$\begin{matrix} CH_2CO \\ | \quad \diagdown O \\ CH_2CO \end{matrix} + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5COCH_2CH_2COOH$$

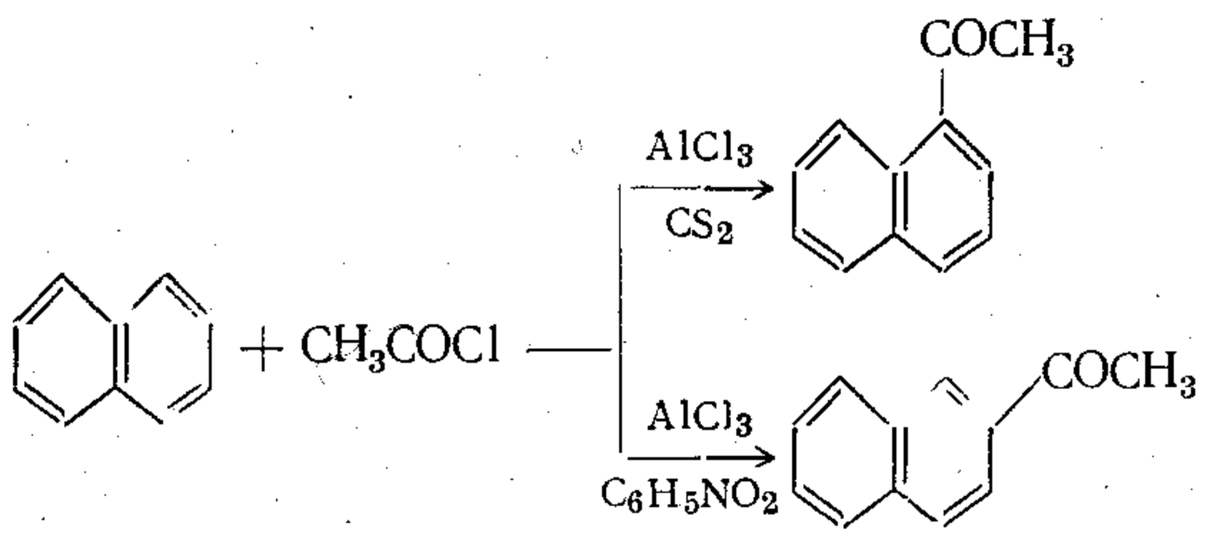
Реакция Фриделя—Крафтса применима также к ангидридам ненасыщенных дикарбоновых кислот. Например, при конденсации малеинового ангидрида с бензолом получается β-бензоилакриловая кислота[8]:

$$\begin{matrix} CHCO \\ \| \quad \diagdown O \\ CHCO \end{matrix} + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5COCH{=}CHCOOH$$

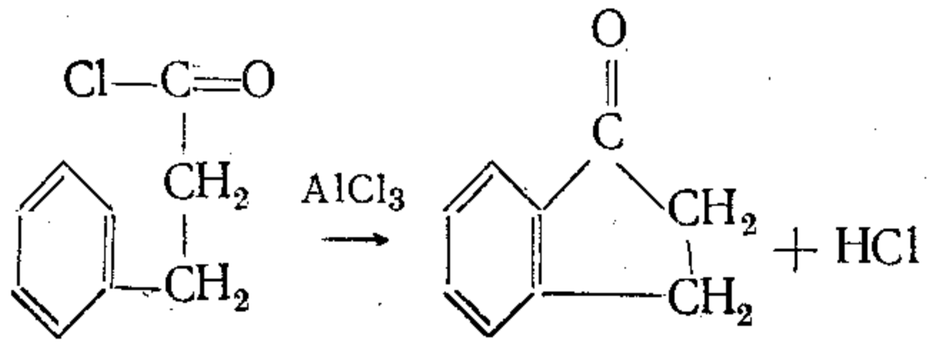
Все ароматические и гетероциклические соединения, способные к конденсации с алкилирующими агентами, реагируют также с хлорангидридами и ангидридами кислот. Фенолы реагируют с хлорангидридами кислот, образуя сложные эфиры, которые под действием хлористого алюминия претерпевают перегруппировку Фриса, в результате которой получаются оксикетоны (см. стр. 299).

При ацилировании моноалкил- и моногалоидопроизводных бензола и эфиров фенола ацильная группа замещает водород в пара-положении. Иногда образуется смесь орто- и пара-изомеров; однако ни в одном случае не наблюдалось образование мета-изомеров.

Нафталин может давать два изомерных кетона, что прежде всего зависит от природы применяемого растворителя (сероуглерод или нитробензол):



Хлорангидриды арилалифатических кислот, в которых боковая цепь содержит не менее двух атомов углерода, под действием хлористого алюминия превращаются в циклические кетоны:



Во многих случаях замыкание цикла может происходить при нагревании хлорангидрида даже в отсутствие катализатора. Однако при этом циклизация происходит медленно; присутствие хлористого алюминия сильно ее ускоряет. Скорость циклизации хлорангидридов β- или α-арилалифатических кислот так велика, что реакцию можно вести в среде бензола как растворителя. Условием хорошего выхода циклических кетонов является кратковременное нагревание реакционной смеси при умеренной температуре (температура кипения сероуглерода или бензола), благодаря чему предотвращается осмоление.

Способ проведения реакции ацилирования в основном не отличается от способа, применяемого при реакции алкилирования. Конденсация ароматических соединений с ацилирующими агентами, как и с алкилирующими, является реакцией экзотермической, и поэтому хлорангидрид или ангидрид кислоты необходимо прибавлять к смеси ароматического соединения и катализатора постепенно, по каплям. По окончании добавления ацилирующего агента реакционную смесь нагревают на водяной бане от 1 до 3 часов, т. е. немного дольше, чем при алкилировании. Продолжительное нагревание (до прекращения выделения хлористого водорода) часто отрицательно влияет на выход кетона, так как при этом образуются высококипящие продукты осмоления. При синтезе ацетофенона из высококипящей фракции выделен дипион $C_6H_5C(CH_3)=CHCOC_6H_5$—

продукт конденсации двух молекул ацетофенона, образующийся при длительном нагревании реакционной смеси[9].

Б. РЕАКЦИИ ГАТТЕРМАНА—КОХА*

Реакция Гаттермана—Коха**, дающая возможность непосредственно ввести альдегидную группу в бензольное ядро, заключается во взаимодействии смеси окиси углерода и хлористого водорода с ароматическими углеводородами в присутствии хлористого алюминия и однохлористой меди. По-видимому, в условиях реакции под каталитическим влиянием однохлористой меди образуется хлористый формил, который в присутствии хлористого алюминия конденсируется с ароматическим углеводородом по реакции Фриделя—Крафтса:

$$CO + HCl \xrightarrow{Cu_2Cl_2} [HCOCl]$$

$$C_6H_6 + [HCOCl] \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CHO + HCl$$

Эта реакция имеет практическое применение прежде всего для получения гомологов бензальдегида. В зависимости от условий реакции альдегидная группа может замещать водород, стоящий в пара- или мета-положении по отношению к алкильной группе. Если реакцию проводить без растворителя, как правило, происходит замещение в пара-положение[10]. При проведении же реакции в нитробензоле получается *м*-алкилбензальдегид[11].

При синтезе *п*-метил- и *п*-этилбензальдегида не отмечалось побочных реакций, понижающих выход, но при конденсации изопропилбензола с окисью углерода и хлористым водородом получается небольшое количество *п*-изопропилбензальдегида и одновременно образуется 2,4-диизопропилбензальдегид, бензальдегид и смесь *м*- и *п*-диизопропилбензолов. Одновременное алкилирование и дезалкилирование в значительной мере наблюдается и при формилировании полиалкилбензолов[12].

Из галоидопроизводных бензола только один хлорбензол может быть превращен в *п*-хлорбензальдегид реакцией Гаттермана—Коха. Формилирование бром- и иодбензола дает отрицательные результаты. Сам бензол формилируется окисью углерода и хлористым водородом в присутствии хлористого алюминия в очень незначительной степени, поэтому при формилировании гомологов бензола в качестве растворителя часто применяют бензол. Бензальдегид можно получить с хорошим выходом при применении в качестве катализатора бромистого алюминия вместо хлористого алюминия.

Реакцию формилирования обычно проводят следующим образом. Через смесь углеводорода, хлористого алюминия и однохлористой меди в течение нескольких часов пропускают сухой хлористый водород и окись углерода. При реакции необходимо энергично перемешивать реакционную смесь, чтобы по возможности увеличить поверхность соприкосновения фаз. Температуру реакционной смеси поддерживают в пределах 35—40°. По окончании реакции смесь выливают на лед для разложения хлористого алюминия, затем отгоняют альдегид с водяным паром.

В связи с легкостью гидролиза хлористого алюминия перед реакцией исходные вещества и аппаратура должны быть тщательно высушены.

Количество катализатора, необходимое для получения хорошего выхода альдегида, зависит от природы формилируемого ароматического

---

* Обработала J. Delesówna.

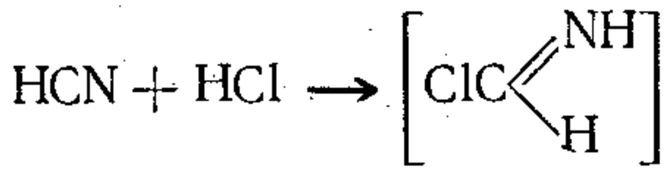
** О реакции Гаттермана — Коха см. обзорные статьи: И. В. Мачинская, Реакции и методы исследования органических соединений, Сборник 7, Госхимиздат, 1958 г., стр. 277; Н. Краунз, Органические реакции, Сборник 5, Издатинлит, 1951 г., стр. 271; Ч. Томас, Безводный хлористый алюминий в органической химии, Издатинлит, 1949 г., стр. 595. (*Примечание редактора.*)

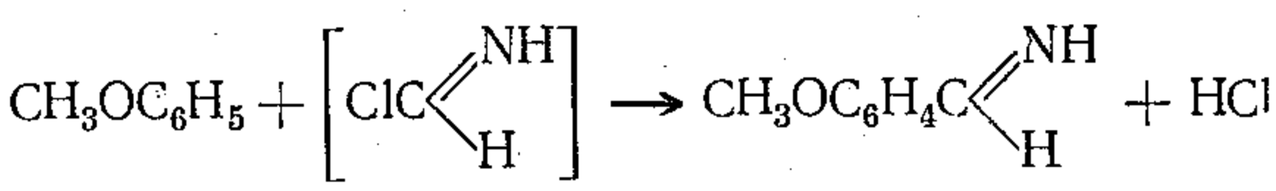
углеводорода. Чаще всего применяют один моль $AlCl_3$ на моль углеводорода. Большой избыток $AlCl_3$ может вызвать дальнейшую конденсацию с образованием производных антрацена или трифенилметана[13].

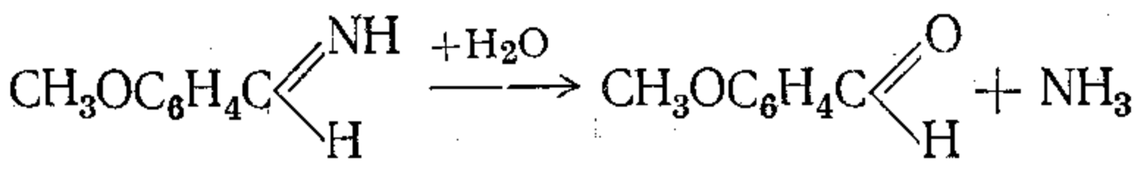
При проведении реакции Гаттермана—Коха под давлением выход альдегидов повышается. Особенно сильно сказывается влияние давления в случае формилирования бензола и изопропилбензола. В этих условиях бензальдегид получается с выходом 90%[11], а изопропилбензальдегид—с выходом 60%[14]. При этом не требуется применять в качестве катализатора однохлористую медь.

При формилировании фенолов и их эфиров окисью углерода и хлористым водородом не образуются соответствующие окси- и алкоксиальдегиды ароматического ряда; последние, однако, могут быть получены непосредственно из фенолов и их эфиров при обработке не окисью углерода, а цианистым водородом. В качестве катализатора для этой реакции применяют хлористый алюминий или хлористый цинк.

Вероятно, в процессе реакции из хлористого водорода и цианистого водорода образуется хлористый формилимид, который конденсируется с ароматическим соединением, причем отщепляется хлористый водород и образуется альдимин[15]. При нагревании с разбавленной соляной кислотой альдимин гидролизуется в соответствующий альдегид:



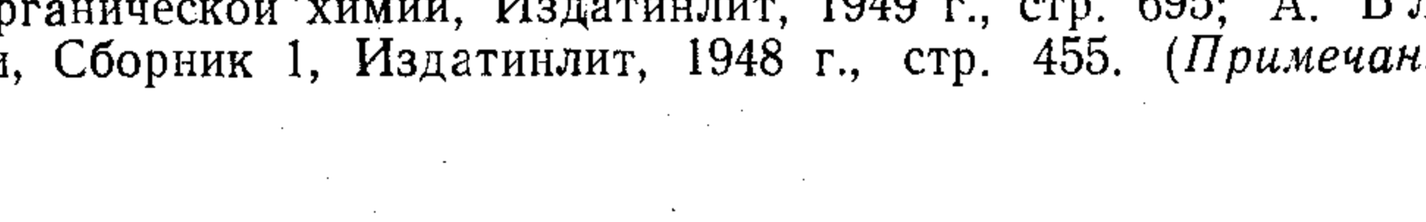




Если вместо окиси углерода применять цианистый водород, то удается получать ароматические альдегиды с лучшими выходами; исключение составляет бензальдегид. Практически удобной модификацией метода получения альдегидов через альдимины является замена цианистого водорода цианистым цинком[16].

В. ПЕРЕГРУППИРОВКА ФРИСА*

Эфиры фенолов под влиянием безводного хлористого алюминия перегруппировываются в орто- и пара-оксикетоны[17] согласно следующей схеме:



Эта реакция называется перегруппировкой Фриса**. Для получения ароматических оксикетонов перегруппировка Фриса в общем более удобна, чем непосредственная реакция Фриделя—Крафтса с фенолами. При этом, хотя оба изомера (орто- и пара-) образуются одновременно, их соотношение зависит прежде всего от температуры, затем от природы растворителя и количества примененного хлористого алюминия,

---

* Обработала T. Bisanzowa.

** Подробнее о перегруппировке Фриса см. Ч. Томас, Безводный хлористый алюминий в органической химии, Издатинлит, 1949 г., стр. 695; А. Блатт, Органические реакции, Сборник 1, Издатинлит, 1948 г., стр. 455. (*Примечание редактора.*)

а также от строения самого эфира. На многочисленных примерах доказано, что повышение температуры способствует перегруппировке в орто-положение и, наоборот, при низкой температуре образуется преимущественно пара-изомер.

Розенмунд и Шнурр[18] установили, что *м*-крезилацетат при температуре 25° дает *п*-оксикетон с выходом 80%, а при температуре 165°—*о*-оксикетон с выходом 95%.

В качестве растворителей для этой реакции чаще всего употребляют нитробензол или сероуглерод и иногда тетрахлорэтан или хлорбензол. В некоторых случаях перегруппировку проводят без растворителя, непосредственно нагревая эфир с хлористым алюминием. Из растворителей наибольшее влияние на направление перегруппировки оказывает нитробензол, который хорошо растворяет хлористый алюминий и тем самым способствует реакции, делая возможным ее течение при более низкой температуре, а это, как уже указывалось, благоприятствует образованию пара-оксипроизводных.

В случае применения в качестве растворителя сероуглерода последний обычно по окончании реакции отгоняют и заканчивают реакцию при более высокой температуре уже без растворителя[19].

Для проведения перегруппировки в зависимости от природы эфира применяют хлористый алюминий в количестве 1—2 моля по отношению к эфиру. Чаще всего применяют молярное соотношение 1 : 1, однако если в молекуле эфира имеются группы, способные к образованию комплексных соединений с хлористым алюминием, количество последнего должно быть увеличено до 2 молей на 1 моль эфира (например, при перегруппировке гваякола[20]).

Иногда в качестве катализатора вместо хлористого алюминия применяют хлорное железо, хлористый цинк, хлорное олово или трехфтористый бор.

Легкость, с которой эфиры фенолов подвергаются перегруппировке Фриса, в значительной степени зависит от их строения: от природы кислотного остатка и от природы заместителей и их положения в ядре. Исследования показали, что наиболее легко перегруппировываются сложные эфиры низших алифатических кислот (содержащих до 5 углеродных атомов в цепи), затем эфиры арилалифатических кислот (например, $C_6H_5CH_2COOH$), труднее перегруппировываются эфиры коричной кислоты и наиболее трудно—эфиры ароматических кислот[18]:

$$C_nH_{2n-1}CO > C_6H_5CH_2CO > C_6H_5CH{=}CHCO > C_6H_5CO$$

Направление перегруппировки зависит также от природы сложного эфира. Увеличение молекулярного веса ацильной группы способствует перегруппировке в *о*-оксикетоны; например, среди сложных эфиров *м*-крезола только ацетат перегруппировывается в *п*-оксикетон; эфиры других высших кислот дают *о*-оксикетоны[21]. Однако решающее влияние на возможность перегруппировки имеет строение фенольного остатка. Заместители, направляющие в мета-положение, как, например, группы NO_2, COOH, COR и т. д., затрудняют, а иногда даже совершенно препятствуют реакции. Присутствие группы NO_2 или C_6H_5CO в орто- или пара-положении делает реакцию невозможной; присутствие группы COOH и CH_3CO в орто-положении тормозит реакцию, а в пара-положении—полностью ее исключает.

В случае перегруппировки сложных эфиров фенолов с алкильными группами в ядре нужно всегда считаться с возможностью их полимеризации, особенно при нагревании до высокой температуры или длительном соприкосновении с хлористым алюминием[22].

Перегруппировке Фриса могут подвергаться сложные эфиры многоосновных фенолов. Например, эфиры пирокатехина перегруппировываются главным образом в 4-ацилпроизводные; одновременно с меньшим выходом образуются 3-ацилпроизводные. При этом можно пользоваться обычной методикой перегруппировки, но лучше эквивалентные количества диэфира пирокатехина обрабатывать двукратным молярным количеством хлористого алюминия[23].

Выбор условий реакции[18] зависит от того, требуется ли получить *о*- или *п*-оксикетоны. Для направления остатка COR в пара-положение лучше всего проводить реакцию при комнатной температуре в нитробензоле. Эфир растворяют в нитробензоле, при охлаждении и перемешивании добавляют небольшими порциями хлористый алюминий (реакция экзотермична). Реакционную смесь оставляют при комнатной температуре на 24—48 часов и затем разлагают комплексное соединение продукта реакции с хлористым алюминием, выливая его на смесь льда с небольшим количеством концентрированной соляной кислоты. Нитробензол удаляют перегонкой с водяным паром. Продукт реакции можно очистить путем перевода его в натриевую соль, добавляя раствор едкого натра, или путем экстрагирования и перегонки в вакууме. Разделения орто- и пара-оксикетонов чаще всего можно добиться путем перегонки с водяным паром, так как обычно только *о*-оксикетоны отгоняются с водяным паром.

Если целью перегруппировки является получение *о*-оксикетона, реакцию лучше всего проводить в растворе сероуглерода, а затем, отогнав его, нагревать остаток в течение некоторого времени при температуре от 120 до 180°.

Г. АЛКИЛИРОВАНИЕ СПИРТАМИ В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ*

Ароматические углеводороды можно алкилировать спиртами в присутствии серной кислоты. Верлей[24], применяя олеум (около 30% SO_3), получил выходы продуктов реакции около 60%; Бергу[25] удалось повысить выходы до 65—70%. Отрицательной стороной применения олеума является образование в качестве побочных продуктов реакции сульфопроизводных. М. Мейер[26] применил 70—80%-ную серную кислоту, что позволило избежать сульфирования и смолообразования.

Реакция алкилирования с метиловым спиртом вообще не идет, а с этиловым спиртом идет с трудом. Хорошие результаты получаются с высшими алифатическими спиртами, а наилучшие—с бензиловым спиртом. В процессе реакции происходит изомеризация радикала спирта, поэтому таким способом нельзя ввести в ядро заместители с нормальной цепью. Первичные спирты изомеризуются во вторичные, а вторичные—в третичные. Реакция идет по следующей схеме:

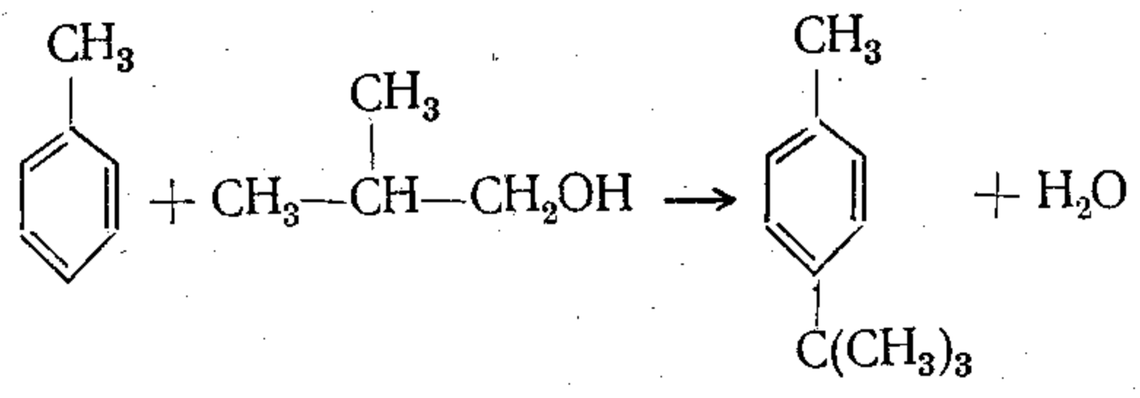
$$C_6H_6 + CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5CH(CH_3)_2 + H_2O$$

Легкость алкилирования зависит от природы заместителей, находящихся в ядре. Присутствие групп NO_2, SO_3H и галоидов затрудняет, а иногда делает невозможным введение алкильного радикала. Присутствие алкильных радикалов способствует дальнейшему алкилированию, причем главным образом получаются пара-производные. Орто-производные образуются в очень малом количестве.

---

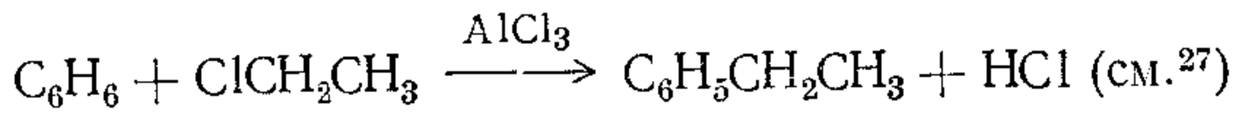
* Обработал J. Sawlewicz.

В некоторых случаях метод алкилирования спиртами имеет преимущество перед методом Фриделя—Крафтса потому, что в результате реакции образуется чистый пара-изомер, в то время как в реакции Фриделя—Крафтса образуется смесь пара- и мета-изомеров. Например, из толуола и изобутилового спирта образуется чистый 1-метил-4-*трет*-бутилбензол[24, 25]:



Реакцию обычно проводят следующим образом. К нагретой до температуры 40—80° серной кислоте (70—80%-ной), при энергичном перемешивании, очень медленно, в течение 3—5 часов, приливают смесь ароматического углеводорода и спирта.

65. ЭТИЛБЕНЗОЛ*



Реактивы

Хлористый этил	38 *г*
Бензол	190 *г*
Хлористый алюминий, безводный	6,65 *г*
Соляная кислота, техническая	20 *г*
Серная кислота, техническая	150 *г*
Хлористый кальций	20 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая с барботером	емк. 500 *мл*
Мешалка с ртутным затвором	
2 склянки промывные	емк. 250 *мл*
Холодильник обратный шестишариковый	
Воронка делительная	емк. 500 *мл*
Баня водяная	
Колба круглодонная, короткогорлая	емк. 500 *мл*
Дефлегматор Вигре	дл. 30 *см*
Холодильник Либиха	дл. 40 *см*
Ступка фарфоровая	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 *мл*, установленную на водяной бане и снабженную мешалкой с ртутным затвором, помещают 190 *г* (2,44 моля) бензола и 6,65 *г* (0,05 моля) тщательно растертого хлористого алюминия (примечание 1), включают мешалку (примечание 2) и нагревают содержимое колбы до 85°. Затем в течение 1,5—2 часов из баллона через две промывные склянки и барботер (примечание 3) вводят 38 *г* (0,6 моля) хлористого этила.

Количество пропущенного хлористого этила контролируют периодическим взвешиванием баллона (примечание 4). После введения 38 *г* хлористого этила реакционную массу нагревают до кипения в течение еще одного часа.

По охлаждении реакционную массу переносят в делительную воронку, обрабатывают 5%-ной соляной кислотой, затем промывают водой и сушат над безводным хлористым кальцием. После сушки продукт перегоняют из круглодонной колбы емкостью 500 *мл* с дефлегматором Вигре, отбирая фракцию, кипящую в интервале 133—139°.

Выход этилбензола—около 47 *г* (74% от теоретического, считая на хлористый этил). Этилбензол кипит при температуре 130°. Он представляет собой бесцветную жидкость с запахом, напоминающим запах бен-

* Проверил St. Porejko.

зола. В спирте и эфире он растворяется в любом отношении. Этилбензол применяется главным образом для получения стирола; в последнее время его применяют для производства хлоромецитина.

Примечания

1. Все операции с безводным хлористым алюминием следует проводить по возможности быстро вследствие его большой гигроскопичности.

2. Энергичное перемешивание является необходимым условием получения продукта с хорошим выходом.

3. Первую склянку заполняют концентрированной серной кислотой, вторую оставляют пустой. Вводное отверстие первой склянки соединяют с баллоном, содержащим хлористый этил, а выводное отверстие ее соединяют с выводным отверстием пустой склянки. Выводное отверстие пустой склянки соединяют с барботером, которым может служить специально оттянутая трубка, доходящая до дна колбы.

4. Баллон с хлористым этилом не должен быть очень тяжелым, так как в противном случае трудно заметить небольшую убыль в весе. Вместо баллона можно применять ампулу с хлористым этилом, погруженную в баню со слегка подогретой водой.

Другие методы получения

Классическим методом получения этилбензола является метод этилирования бензола этиленом в присутствии хлористого алюминия[28]. Этилбензол получается также из бромбензола и бромистого этила действием натрия[29] или восстановлением ацетофенона амальгамой цинка и соляной кислотой[30].

66. АЦЕТОФЕНОН

(метилфенилкетон)

Метод *а**

$$C_6H_6 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COCH_3 + CH_3COOH$$

Реактивы		Аппаратура	
Бензол, безводный	88 *г* (100 *мл*)	Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 250 *мл*
Хлористый алюминий, безводный	80 *г*	Мешалка с ртутным затвором	
Уксусный ангидрид	25 *г* (23 *мл*)	Холодильник обратный	
Этиловый эфир		Воронка капельная	
Соляная кислота, 10%-ная		Трубка U-образная	
Едкий натр, 10%-ный раствор		Воронка стеклянная	
Сульфат магния, безводный		Стаканы	емк. 400 *мл* и 1 *л*
Хлористый кальций, гранулированный		Воронка делительная	
		Баня водяная	
		Колба перегонная	
		Холодильник воздушный	
		Сборники	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 *мл* (примечание 1), снабженную термометром, мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, вносят 100 *мл* (88 *г*, 1,13 моля) абсолютного бензола (примечание 2) и 80 *г* (0,6 моля) измельченного хлористого алюминия (примечание 3). Форштосс обратного холодильника закрывают пробкой с двумя отверстиями. В одно из них вставляют капельную воронку, второе соединяют с U-образной трубкой, наполненной хлористым кальцием. Второй конец U-образной трубки присоединяют к опрокинутой стеклян-

* Проверили J. Beer и St. Lewak.

ной воронке, опущенной в стакан с водой так, чтобы края ее находились на расстоянии не более 1 *см* от поверхности воды. Включают мешалку и по каплям приливают 25 *г* (23 *мл* 0,25 моля) уксусного ангидрида, охлаждая колбу холодной водой (примечание 4). Продолжительность приливания уксусного ангидрида—около 30 мин. Для завершения реакции колбу нагревают на водяной бане при температуре 70—80° в течение 45 минут, затем охлаждают и выливают реакционную массу в стакан, содержащий 150 *г* воды со льдом. В случае выделения осадка гидроокиси алюминия добавляют разбавленную соляную кислоту до растворения осадка. Затем смесь переносят в делительную воронку, обрабатывают 50 *мл* эфира и отделяют эфирно-бензольный слой. Водный слой еще раз извлекают 30 *мл* эфира. Объединенные растворы промывают последовательно водой, 50 *мл* 10%-ного раствора едкого натра, снова водой и сушат безводным сульфатом магния (примечание 5). После отгонки растворителей перегоняют ацетофенон, собирая фракцию, кипящую при температуре 199—203°. Температура кипения чистого ацетофенона равна 202°.

По охлаждении продукт застывает, образуя бесцветные пластинки с т. пл. 20°. Ацетофенон не растворяется в воде, растворяется в эфире и спирте.

Выход—25% (83% от теоретического, считая на уксусный ангидрид).

Примечания

1. В связи с гигроскопичностью хлористого алюминия вся аппаратура должна быть тщательно высушена, равно как и реактивы, которые могут содержать воду.

2. Избыток бензола служит растворителем.

3. Если нет продажного хлористого алюминия соответствующего качества, его нужно подвергнуть сублимации или приготовить свежий. О получении хлористого алюминия в лаборатории см. главу IV, стр. 172.

4. Для охлаждения не следует применять лед, так как бензол может закристаллизоваться.

5. Безводный сульфат магния можно заменить безводным хлористым кальцием.

67. АЦЕТОФЕНОН

Метод *б**

$$C_6H_6+CH_3COCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COCH_3+HCl$$

Реактивы		Аппаратура
Бензол, безводный	88 *г* (100 *мл*)	Та же, что и в работе 66, стр. 303.
Хлористый алюминий, безводный	40 *г*	
Хлористый ацетил (см. работу 144, стр. 428)	29 *г* (27 *мл*)	
Этиловый эфир		
Соляная кислота, 10%-ная		
Едкий натр, 10%-ный раствор		
Сульфат магния		
Хлористый кальций, гранулированный		

Реакцию проводят так же, как и в описанном выше методе (см. работу 66, стр. 303), с той разницей, что из капельной воронки вместо уксусного ангидрида приливают 29 *г* (27 *мл*, 0,37 моля) хлористого ацетила.

Выход ацетофенона—26 *г* (60% от теоретического).

---

* Проверили J. Beer, St. Lewak.

Другие методы получения

Ацетофенон можно также получить из бензоилуксусной кислоты[31, 32] или ее эфиров[33, 34], окислением этилбензола[35], действием диазометана на бензальдегид[36], действием цинкодиметила на хлористый бензоил[37], из бензамида и магнийиодметила[38], наконец, перегонкой смеси кальциевых солей бензойной и уксусной кислот[39].

68. БЕНЗОФЕНОН

(дифенилкетон)

Метод *а**

$$C_6H_6 + C_6H_5COCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5COC_6H_5 + HCl \quad (см.^{40})$$

Реактивы

Бензол, безводный	120 *мл*
Хлористый бензоил	35 *г*
Хлористый алюминий, безводный	35 *г*
Хлористый кальций, гранулированный	
Соляная кислота	
Этиловый эфир	
Едкий натр	

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая, с мешалкой	емк. 250 *мл*
Холодильник шариковый	
Воронка капельная	емк. 100 *мл*
Трубка U-образная	
Воронка	
Стакан	емк. 1 *л*
Колба перегонная	емк. 250 *мл*
Холодильник воздушный	
Прибор для перегонки с водяным паром	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 250 *мл*, снабженную мешалкой с ртутным затвором, термометром и обратным холодильником (примечание 1), помещают 35 *г* (0,25 моля) тщательно измельченного безводного хлористого алюминия и 120 *мл* (106 *г*, 1,5 моля) безводного бензола (примечание 2). Форштосс обратного холодильника закрывают пробкой с двумя отверстиями; в одно из них вставляют капельную воронку, а второе через U-образную трубку с хлористым кальцием соединяют с опрокинутой стеклянной воронкой, опущенной в стакан с водой так, чтобы края ее находились на расстоянии 1 *см* от поверхности воды. В капельную воронку помещают 35 *г* (29 *мл*, 0,25 моля) хлористого бензоила.

Реакцию ведут при перемешивании, приливая хлористый бензоил с такой скоростью, чтобы течение реакции не было слишком бурным. По окончании приливания хлористого бензоила колбу нагревают на водяной бане при 50° до полного прекращения выделения хлористого водорода. Окрашенную в темно-бурый цвет реакционную массу переносят в перегонную колбу и отгоняют избыток бензола. Еще теплый остаток выливают в 200 *мл* смеси воды со льдом, к которой добавлено 10—20 *мл* концентрированной соляной кислоты для растворения осадка. Остаток бензола отгоняют с водяным паром (лучше из той же колбы), и остаток после перегонки извлекают эфиром. Эфирную вытяжку промывают 50 *мл* 5%-ного водного раствора едкого натра, сушат хлористым кальцием (примечание 3) и отгоняют эфир. Остаток перегоняют при обычном давлении, собирая фракцию, кипящую при температуре 297°, или, если хотят получить более чистый продукт, перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 170—175°/15 *мм* рт. ст.

Выход бензофенона—30—35 *г* (65% от теоретического).

По охлаждении продукт затвердевает, образуя бесцветные пластинки с т. пл. 47—48°. Бензофенон растворяется в спирте и эфире.

---

* Проверили J. Beer, St. Lewak.

Примечания

1. Вследствие гигроскопичности хлористого алюминия прибор должен быть совершенно сухим, а реактивы обезвожены.

2. Хлористый алюминий должен быть свежесублимированным и свежеизмельченным. Избыток бензола необходим в качестве растворителя, его можно заменить другим нейтральным растворителем, например сероуглеродом.

3. Хлористый кальций можно заменить безводным сульфатом магния, поташом и др.

69. БЕНЗОФЕНОН

Метод *б**

$$2C_6H_6 + CCl_4 \xrightarrow{AlCl_3} (C_6H_5)_2CCl_2 + 2HCl$$

$$(C_6H_5)_2CCl_2 + H_2O \longrightarrow C_6H_5COC_6H_5 + 2HCl \quad (см.^{41})$$

Реактивы

Бензол, безводный, не содержащий тиофена	156 *г*
Четыреххлористый углерод	700 *г*
Хлористый алюминий, безводный	134 *г*
Бензол	50 *мл*
Сульфат магния, безводный	

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 2 *л*
Холодильник обратный	
Воронка капельная	
Мешалка механическая	
Трубка с $CaCl_2$	
Прибор для поглощения хлористого водорода	
Прибор для перегонки с паром	
Прибор с колонкой Вигре, для перегонки в вакууме	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 2 *л*, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, помещают 134 *г* (1 моль) измельченного безводного хлористого алюминия и 450 *г* (часть от общего количества 700 *г* — 4,5 моля) сухого четыреххлористого углерода (примечание 1). Форштосс обратного холодильника соединяют с трубкой, наполненной хлористым кальцием, а затем с прибором для поглощения хлористого водорода. Колбу охлаждают водой со льдом. Включают мешалку и после охлаждения смеси в колбе до температуры +12° приливают 20 *г* (часть общего количества 156 *г*—2 моля) безводного, не содержащего тиофена бензола. С момента начала реакции выделяется хлористый водород и температура смеси возрастает; колбу при этом необходимо охлаждать льдом с солью (примечание 2). После того как температура, которая вначале сильно повышается, начнет понижаться, вводят по каплям остальное количество смеси бензола (136 *г*) и четыреххлористого углерода (250 *г*). Вначале бензол следует приливать очень медленно, чтобы, не прерывая начавшуюся реакцию, обеспечить по возможности быстрое охлаждение реакционной смеси до температуры +10°. Затем скорость приливания следует увеличить, поддерживая, однако, температуру реакции в пределах от 5 до 10° (примечание 3). При хорошем охлаждении приливание бензола продолжается около 1 часа. Смесь перемешивают еще 2 часа, поддерживая температуру около +10°, мешалку выключают и смесь оставляют на ночь. Затем включают мешалку, охлаждают смесь до +5° и через капельную воронку приливают 100 *мл* воды с такой скоростью, чтобы поддерживалось легкое кипение четыреххлористого углерода.

* Проверил M. Leplawy.

Избыток четыреххлористого углерода отгоняют, нагревая реакционную массу на водяной бане, а остаток перегоняют с водяным паром в течение получаса с целью полного гидролиза дифенилдихлорметана. Слой бензофенона отделяют, и водный слой экстрагируют 50 *мл* бензола. Бензольную вытяжку и сырой бензофенон объединяют, сушат безводным сульфатом магния и отгоняют растворитель. Сырой продукт перегоняют в вакууме, применяя насадку с короткой колонкой Вигре.

Бензофенон, окрашенный в соломенно-желтый цвет, собирают в виде фракции, кипящей при температуре 170—175°/15 *мм* рт. ст. Повторная перегонка дает бесцветный продукт, который после внесения затравки немедленно кристаллизуется в виде бесцветных пластинок с т. пл. 47—48°.

Выход составляет 154—163 *г* (85—90% от теорет., считая на бензол).

Примечания

1. Для получения безводного четыреххлористого углерода продажный продукт перегоняют, отбрасывая первые 10% погона.

2. Ниже температуры 10° реакция не начинается.

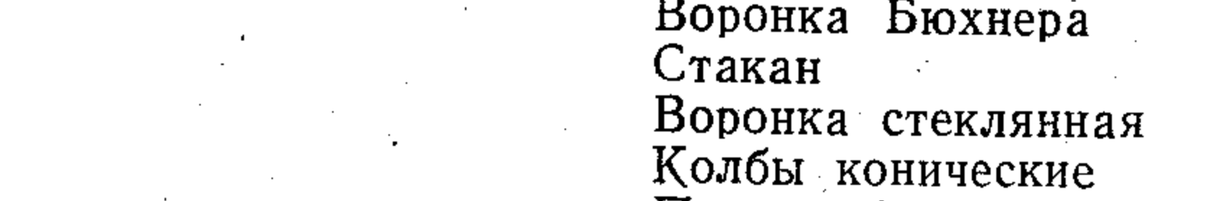
3. Реакционную смесь следует охлаждать очень сильно, так, чтобы при возможно быстром введении смеси бензола и четыреххлористого углерода температура не поднималась выше 5—10°. Ниже температуры 5° реакция идет слишком медленно, а выше 10° образуются смолистые продукты, снижающие выход бензофенона.

Другие методы получения

Бензофенон можно получить из бензола и хлористого бензоила в присутствии хлорного железа[42]. Кроме того, его можно получить из бензола и фосгена в присутствии хлористого алюминия[43, 44], путем сухой перегонки бензоата кальция[45, 46], из бензойной кислоты (или ее ангидрида), бензола и пятиокиси фосфора[47], или окислением дифенилметана[48].

70. *о*-БЕНЗОИЛБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА*

(*о*-карбоксибензофенон)



(см.[49,

Реактивы

Фталевый ангидрид	29,6 *г*
Хлористый алюминий, безводный	59 *г*
Бензол	200 *мл*
Бензол безводный	120 *мл*
Соляная кислота, концентрированная	70 *мл*
Сода, безводная	16 *г*
Петролейный эфир	
Активированный уголь	
Сульфат магния	

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 750 *мл*
Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Мешалка с ртутным затвором	
Моторчик электрический или водяная турбинка	
Холодильник Либиха	
Холодильник обратный	
Трубка с хлористым кальцием	
Воронка делительная	емк. 500 *мл*
Воронка Бюхнера	
Стакан	
Воронка стеклянная	
Колбы конические	
Паровик	

* Проверила J. Delesówna.

Реакцию проводят в круглодонной трехгорлой колбе емкостью 750 *мл*, снабженной мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником. Верхнее отверстие холодильника закрывают пробкой с хлоркальциевой трубкой, а отверстие трубки соединяют с прибором для поглощения хлористого водорода. Третье отверстие колбы плотно закрывают резиновой пробкой.

В колбу помещают 29,6 *г* (0,2 моля) фталевого ангидрида, не содержащего фталевой кислоты (примечание 1), и 110 *г* сухого бензола, не содержащего тиофена. Затем, при энергичном перемешивании, четырьмя порциями добавляют 59 *г* (0,44 моля) безводного хлористого алюминия. После внесения каждой порции хлористого алюминия следует немедленно плотно закрывать колбу и сосуд с хлористым алюминием (примечание 2).

Если после введения первой порции хлористого алюминия реакция не начинается, следует ускорить ее начало, слегка подогрев смесь на водяной бане. Слишком энергичное течение реакции ослабляют путем кратковременного охлаждения колбы льдом. После прибавления всего количества хлористого алюминия смесь нагревают на водяной бане при температуре 70° до полного прекращения выделения хлористого водорода. Колбу охлаждают и к реакционной смеси постепенно, осторожно, добавляют лед (около 200 *г*) и затем концентрированную соляную кислоту в таком количестве, чтобы выпавший осадок алюминиевой соли растворился (45—50 *мл*). Избыток бензола отгоняют с водяным паром, вводя пар в среднее горло колбы и присоединяя холодильник к одному из боковых отверстий.

Оставшееся в колбе масло после охлаждения льдом затвердевает, образуя аморфный осадок. Водный раствор декантируют через воронку Бюхнера, осадок промывают декантацией малым количеством воды и часть осадка, задержанную на фильтре, возвращают в колбу.

Сырую *о*-бензоилбензойную кислоту превращают в соль действием горячего раствора 16 *г* безводного карбоната натрия в 240 *мл* воды. Для ускорения реакции нейтрализации через колбу пропускают струю водяного пара до тех пор, пока весь осадок, за исключением небольшого количества гидроокиси алюминия и смолистых веществ, не растворится. К смеси добавляют несколько граммов активированного угля и через несколько минут фильтруют раствор через складчатый фильтр. Фильтрат охлаждают и, при сильном перемешивании, подкисляют концентрированной соляной кислотой (20—22 *мл*).

о-Бензоилбензойная кислота выделяется в виде масла, которое при охлаждении и перемешивании затвердевает. После охлаждения льдом осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды и сушат.

Полученный продукт с т. пл. 94° является смесью безводной *о*-бензоилбензойной кислоты и ее моногидрата. Для получения чистой *о*-бензоилбензойной кислоты высушенный продукт помещают в круглодонную колбу емкостью 500 *мл*, снабженную обратным холодильником, и растворяют, при нагревании, на водяной бане, в 200 *мл* бензола. После охлаждения содержимое колбы переносят в делительную воронку, отделяют водный слой и сушат бензольный раствор сульфатом магния. Затем раствор упаривают до объема около 90 *мл* и к горячему раствору постепенно добавляют петролейный эфир (т. кип. 60—80°) до появления слабого помутнения. Раствор быстро охлаждают водой, а затем льдом. Выделившиеся кристаллы отсасывают и сушат.

Выход—38 *г* (84% от теоретического), т. пл. безводной кислоты 128°.

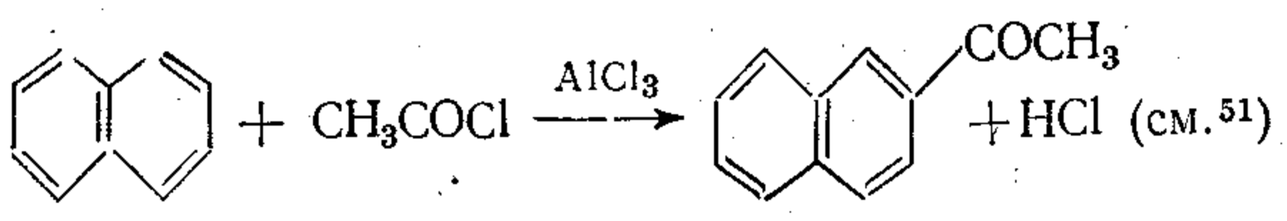
Примечания

1. Проба фталевого ангидрида при нагревании в пробирке должна расплавиться без вспенивания. В противном случае фталевый ангидрид нужно расплавить в чашке и нагревать до тех пор, пока расплав не станет прозрачным и не перестанет пениться, а затем охладить в эксикаторе.

2. Обычно рекомендуют ацилирующий агент постепенно прибавлять к смеси ароматического углеводорода и хлористого алюминия. Обратная последовательность прибавления исходных веществ в синтезе *о*-бензоилбензойной кислоты вызвана тем, что фталевый ангидрид не растворяется в бензоле.

71. 2-АЦЕТИЛНАФТАЛИН*

(метил-β-нафтилкетон, β-ацетонафтон)



Реактивы		Аппаратура	
Нафталин	13 *г*	Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 250 *мл*
Хлористый ацетил (см. работу 144, стр. 428)	8 *г*	Мешалка с ртутным затвором	
Хлористый алюминий, безводный	18 *г*	Холодильник обратный	
Нитробензол (см. работу 21, стр. 214)	60 *г*	Воронка капельная	емк. 50 *мл*
Этиловый эфир		Трубка с $CaCl_2$	
Соляная кислота, 10%-ная		Трубка U-образная	
Сульфат магния, безводный		Воронка стеклянная	
Хлористый кальций		Стакан	емк. 1 *л*
		Колба перегонная	емк. 500 *мл*
		Холодильник Либиха	
		Прибор для перегонки в вакууме	
		Форштосс двурогий	

Реакцию проводят в круглодонной трехгорлой колбе емкостью 250 *мл*, снабженной мешалкой с ртутным затвором (примечание 1), термометром и обратным холодильником. Термометр должен быть помещен так, чтобы ртуть была погружена в жидкость. Форштосс обратного холодильника закрывают пробкой, в которую вставляют капельную воронку и стеклянную трубку. Эту трубку через U-образную трубку с хлористым кальцием соединяют с опрокинутой стеклянной воронкой, опущенной в стакан емкостью 1 *л* так, чтобы края воронки находились на расстоянии 1 *см* от поверхности воды, налитой в стакан. Капельную воронку закрывают пробкой с хлоркальциевой трубкой. В колбу помещают 18 *г* тщательно измельченного свежесублимированного хлористого алюминия и 30 *г* нитробензола (примечание 2) и немедленно включают мешалку, чтобы избежать комкования хлористого алюминия. После нескольких минут перемешивания хлористый алюминий растворяется, и тогда из капельной воронки по каплям приливают раствор 13 *г* (0,1 моля) нафталина и 8 *г* (0,1 моля) хлористого ацетила в 30 *г* нитробензола. Скорость приливания раствора регулируют таким образом, чтобы температура реакционной смеси не превышала 35°, причем все количество раствора должно быть введено приблизительно за 75 минут. Затем колбу нагревают на водяной бане при температуре 65° в течение 15 минут, охлаждают и содержимое колбы медленно выливают на 150 *г* льда. При соприкосновении реакционной смеси со льдом выделяется большое количество тепла. После расплавления льда к раствору добавляют 250 *мл* эфира для

* Проверили J. Beer, St. Lewak.

экстракции (первый раз 100 *мл* и три раза порциями по 50 *мл*). Эфирную вытяжку промывают последовательно 50 *мл* 10%-ной соляной кислоты, водой, 50 *мл* водного раствора карбоната натрия и, наконец, снова водой. Промытый раствор сушат сульфатом магния (или хлористым кальцием), удаляют эфир, а остаток перегоняют в вакууме. Нитробензол гонится при температуре 90—120°/10—12 *мм* рт. ст., а ацетилнафталин—при температуре 170—180°/10—12 *мм* рт. ст.

Выход ацетилнафталина—12 *г* (70% от теоретического).

Полученный таким образом продукт содержит небольшую примесь α-изомера и нитробензола, плавится при температуре около 40°. Для дальнейшей очистки его перекристаллизовывают из ледяной уксусной кислоты или из небольшого количества лигроина. 2-Ацетилнафталин—бесцветное твердое вещество с т. пл. 55°, растворим в бензоле, спирте и эфире. При нормальном давлении кипит при температуре 302°.

Примечания

1. Вся аппаратура и реактивы должны быть сухими. Присутствие воды заметно снижает выход продуктов реакции.

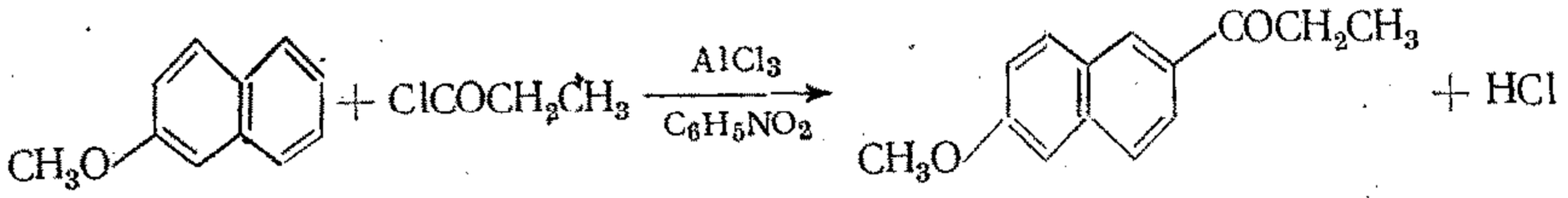
2. Реакция проводится в нитробензоле в связи с его способностью направлять замещение в β-положение[51].

Другие методы получения

Реакции, подобные описанной, могут также проводиться и в других растворителях, например в лигроине[52] или сероуглероде[53, 54, 55], причем получается смесь α- и β-изомеров. Их разделение основано на различной растворимости соединений α- и β-ацетилнафталинов с пикриновой кислотой в этиловом спирте. Такая же смесь изомеров получается при действии на нафталин уксусным ангидридом в присутствии хлористого алюминия[56]. Чистый β-ацетилнафталин можно получить из β-нафтилацетилена и концентрированной серной кислоты[57].

72. 2-ПРОПИОНИЛ-6-МЕТОКСИНАФТАЛИН*

(пропионилнеролин)



Реактивы

Неролин (см. работу 85, стр. 343)	158 *г*
Пропионилхлорид	106 *г*
Хлористый алюминий, безводный	165 *г*
Нитробензол (см. работу 21, стр. 214)	860 *г*
Соляная кислота, концентрированная	357 *г* (330 *мл*)
Бензол	700 *г* (800 *мл*)
Едкий натр, 5%-ный раствор	905 *г* (900 *мл*)
Сульфат натрия, безводный	50 *г*
Метиловый спирт	395 *г* (500 *мл*)
Лед	3000 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 2 *л*
Мешалка с ртутным затвором	
Воронка капельная	емк. 500 *мл*
Холодильник обратный	
Каменный сосуд	емк. 5 *л*
Воронка делительная	емк. 2 *л*
Колба для перегонки твердых веществ	емк. 500 *мл*
Колба круглодонная	емк. 6 *л*
Прибор для перегонки с паром	
Колба коническая	емк. 2 *л*

* Проверил Cz. Bełżecki.

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 2 *л*, охлаждаемую в бане смесью льда с солью и снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой емкостью 500 *мл* и обратным холодильником, закрытым пробкой с хлоркальциевой трубкой, помещают раствор 165 *г* (1,25 моля) безводного хлористого алюминия (примечание 1) в 615 *г* абсолютного нитробензола. Раствор, при перемешивании, охлаждают до 0° и медленно, по каплям, приливают из капельной воронки раствор 158 *г* (1 моль) сухого неролина в 245 *г* абсолютного нитробензола, поддерживая температуру в пределах от 0° до 2°. Затем, все время перемешивая и поддерживая температуру 0°, так же медленно приливают из капельной воронки 106 *г* (1,3 моля) пропионилхлорида. По окончании приливания пропионилхлорида мешалку, капельную воронку и холодильник снимают, два отверстия колбы плотно закрывают пробками, а третье— пробкой с хлоркальциевой трубкой и оставляют колбу во льду или в холодильнике при температуре около 0° на 3—4 суток. После этого густую темно-зеленую реакционную массу выливают, при размешивании, в сосуд с 3 *кг* мелко измельченного льда и 330 *г* концентрированной соляной кислоты, что сопровождается разогреванием. После того как лед растает, смесь переносят в круглодонную колбу емкостью 6 *л*, нитробензол полностью отгоняют с водяным паром, а остаток растворяют в 800 *мл* бензола. Раствор переносят в делительную воронку и последовательно промывают порциями по 300 *мл* три раза 5%-ным раствором NaOH, три раза 20%-ной соляной кислотой (порциями по 300 *мл*) и три раза водой (также порциями по 300 *мл*). После тщательного отделения воды бензольный раствор переносят в коническую колбу и сушат 50 *г* безводного сульфата натрия (или магния).

Полученный раствор фильтруют через вату и отгоняют бензол на водяной бане. Горячий остаток переносят в колбу для перегонки твердых веществ емкостью 500 *мл* и перегоняют в вакууме, не разделяя его на фракции, при температуре 140—170°/0,1 *мм* рт. ст. или 190—230°/25 *мм* рт. ст. Получают около 190 *г* светло-желтого вещества с т. пл. 95—100°, которое перекристаллизовывают для очистки из 500 *мл* метанола.

Выход составляет 120—125 *г* чистого пропионилнеролина (60% от теоретического, считая на неролин); т. пл. 110—111°.

Примечание

1. Хлористый алюминий, применяемый для реакции, должен быть высокого качества, в чем можно убедиться по полному растворению небольшой пробы его в воде, причем должен получиться совершенно прозрачный раствор.

Другие методы получения

Другие описанные методы получения пропионилнеролина[58, 59] отличаются от приведенного выше несколько измененными условиями реакции (температура и последовательность введения реагентов).

73. ФЕНИЛДИХЛОРФОСФИН*

$$C_6H_6 + PCl_3 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5PCl_2 \cdot AlCl_3 + HCl$$

$$C_6H_5PCl_2 \cdot AlCl_3 + POCl_3 \longrightarrow C_6H_5PCl_2 + POCl_3 \cdot AlCl_3 \quad (\text{см.}^{60, 61})$$

* Проверил J. Michalski.

Реактивы	
Бензол, абсолютный	355 *мл*
Хлорокись фосфора	107 *г*
Треххлористый фосфор, перегнанный	275 *г*
Хлористый алюминий, безводный	90 *г*

Аппаратура	
Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 1,5 *л*
Мешалка с ртутным затвором	
Холодильник обратный	
Трубка хлоркальциевая	
Прибор для поглощения хлористого водорода	
Прибор для перегонки в вакууме	
Колба Клайзена	емк. 1,5 *л*
Колба Клайзена с колонкой Вигре	емк. 500 *мл*

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 1,5 *л*, снабженную мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, помещают 90 *г* (0,7 моля) мелко измельченного безводного хлористого алюминия, 275 *г* (2 моля) треххлористого фосфора и 355 *мл* бензола, не содержащего тиофена (примечание 1). Смесь перемешивают и нагревают на воздушной бане, поддерживая слабое кипение раствора. После нескольких минут нагревания начинается выделение хлористого водорода и наблюдается образование нижнего (все время увеличивающегося) слоя, окрашенного в более темный цвет. По истечении 1,5 часа выделение хлористого водорода замедляется, а температура жидкости, которая в начале реакции была 75°, возрастает до 81° и жидкость становится однородной. Нагревание продолжают 2,5 часа.

После прекращения нагревания, не переставая перемешивать смесь, к ней через обратный холодильник приливают 107 *г* (0,7 моля) хлорокиси фосфора, причем температура реакционной смеси немного повышается. Затем жидкость охлаждают до температуры 40° и добавляют 600 *мл* сухого петролейного эфира (т. кип. 60—80°). Мешалку выключают и отстоявшийся смолистый комплекс хлорокиси фосфора и хлористого алюминия отделяют декантацией и дважды (порциями по 150 *мл*) промывают декантацией петролейным эфиром (примечание 2). Эфирный раствор переносят в колбу Клайзена емкостью 1,5 *л*, по мере возможности предохраняя от действия влаги. Большую часть растворителя и неизмененных исходных веществ отгоняют на водяной бане под уменьшенным давлением. Остаток переносят в колбу Клайзена с колонкой Вигре и подвергают фракционной перегонке. По удалении остатков растворителя и отделении предгона собирают фракцию, кипящую при температуре 90—91°/9 *мм* рт. ст. Чтобы избежать местных перегревов жидкости, вызывающих разложение, нагревание следует производить на масляной бане.

Выход фенилдихлорфосфина—152 *г* (40% от теоретического, считая на треххлористый фосфор). Продукт представляет собой бесцветную жидкость с запахом фосфина.

Примечания

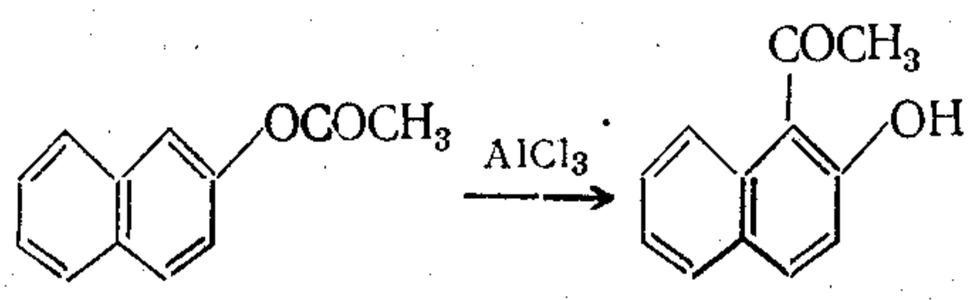
1. В связи с токсическими свойствами продуктов реакции и неприятным запахом фосфина все операции, в том числе и мытье посуды, необходимо проводить под тягой.

2. При мытье посуды комплекс хлорокиси фосфора и хлористого алюминия следует разлагать водой очень осторожно (бурная реакция).

Другие методы получения

Фенилдихлорфосфин получают из дифенилртути и треххлористого фосфора[60] и нагреванием паров бензола и треххлористого фосфора[62, 63].

74. 1-АЦЕТИЛ-2-ОКСИНАФТАЛИН*



(см.[64])

Реактивы

β-Нафтилацетат (см. работу 113, стр. 377)	18,6 *г*
Хлористый алюминий, безводный	26,6 *г*
Нитробензол (см. работу 21, стр. 214)	100 *мл*
Эфир	500 *мл*
Соляная кислота, концентрированная	30 *мл*

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 250 *мл*
Мешалка с ртутным затвором	
Трубка хлоркальциевая	
Прибор для перегонки с паром	
Воронка делительная	емк. 1 *л*
Прибор для перегонки в вакууме	

В круглодонной трехгорлой колбе емкостью 250 *мл*, снабженной мешалкой с ртутным затвором, термометром и трубкой с хлористым кальцием, помещают 100 *мл* сухого нитробензола и растворяют в нем 18,6 *г* (0,1 моля) β-нафтилацетата (примечание 1). При интенсивном перемешивании и внешнем охлаждении колбы льдом к светло-желтому раствору в течение часа добавляют порциями 26,6 *г* (0,2 моля) измельченного безводного хлористого алюминия, причем температура не должна превышать +10°. После прибавления всего количества хлористого алюминия содержимое колбы перемешивают еще в течение 0,5—1 часа и оставляют при комнатной температуре на 48 часов. Затем темно-бурую густую жидкость выливают в стакан на 400 *г* льда и 30 *мл* концентрированной соляной кислоты. Выделяется масло, которое застывает при температуре 0° и расплавляется по мере таяния льда. После того как лед растает, слой нитробензола отделяют от водного слоя; водный слой извлекают эфиром и вытяжку присоединяют к нитробензойному слою. Затем удаляют эфир на водяной бане, нитробензол отгоняют с паром, а остаток после перегонки трижды извлекают эфиром. Эфирную вытяжку сушат безводным сульфатом натрия, удаляют эфир, а остаток перегоняют в вакууме.

1-Ацетил-2-оксинафталин кипит при температуре 160—165°/9 *мм* рт. ст. (примечание 2). Он представляет собой светло-желтое масло, которое через некоторое время закристаллизовывается в виде светло-желтых призм (примечание 3).

Выход составляет 13—15 *г* (50—60% от теоретического). После перекристаллизации из метанола т. пл. 64°.

Примечания

1. Прибор и реагенты перед началом реакции должны быть тщательно высушены.

2. Кипит 1-ацетил-2-оксинафталин при температурах 157—160°/7 *мм* рт. ст., 161—165°/9 *мм* рт. ст., 176—179°/17 *мм* рт. ст., 184—188°/24 *мм* р. ст., 190—195°/28 *мм* рт. ст.

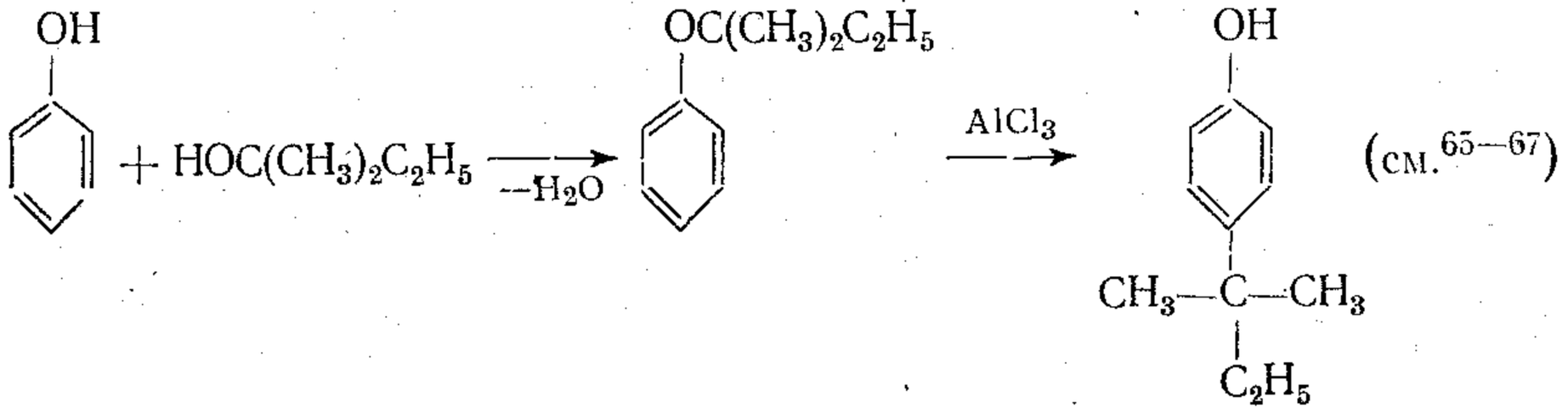
3. Затвердевает 1-ацетил-2-оксинафталин очень медленно, иногда даже в течение недели. Для его идентификации можно получить фенилгидразон следующим образом. 0,5 *г* кетона растворяют в возможно малом количестве спирта (около 2 *мл*) и по каплям добавляют воду до появления мути. Затем добавляют 0,25 *г* свежеперегнанного фенилгидразина и одну

* Проверила T. Bisanzowa.

каплю уксусной кислоты и слегка подогревают. После охлаждения выделяется фенилгидразон, который после перекристаллизации из разбавленного этилового спирта плавится при температуре 125,5—126°.

75. *n-трет*-АМИЛФЕНОЛ*

(*n*-псевдоамилфенол)



(см. 65—67)

Реактивы

Фенол (см. работу 153, стр. 442, и 162, стр. 459)	29,5 *г*
трет-Амиловый спирт	22 *г*
Петролейный эфир	21 *г* (31 *мл*)
Этиловый эфир	55 *г* (75 *мл*)
Хлористый алюминий, безводный	17 *г*
Соляная кислота, концентрированная	43 *г* (36 *мл*)
Лед	
Сульфат натрия, безводный	

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 500 *мл*
Колба коническая	емк. 200 *мл*
Холодильник обратный	
Холодильник Либиха	
Холодильник воздушный	
Стакан толстостенный	емк. 300 *мл*
Воронка делительная	емк. 500 *мл*
Баня водяная	
Мешалка механическая	
Прибор для упаривания под вакуумом	

В сухую круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещают 22 *г* (0,25 моля) *трет*-амилового спирта, 29,5 *г* (около 0,3 моля) фенола и 31 *мл* петролейного эфира (все реактивы должны быть совершенно сухими), включают мешалку и постепенно, в течение 25 минут, добавляют небольшими порциями 17 *г* безводного хлористого алюминия (примечание 1); при этом температура реакционной смеси не должна превышать 20°. О начале реакции судят по выделению хлористого водорода и изменению окраски реакционной смеси до темно-красной. После добавления всего количества хлористого алюминия реакционную смесь перемешивают еще в течение 1 часа и выливают в стакан, содержащий смесь 40 *г* измельченного льда и 43 *г* концентрированной соляной кислоты. Раствор три раза извлекают эфиром (порциями по 25 *мл*); эфирную вытяжку сушат над безводным сульфатом натрия и отгоняют эфир на водяной бане. Остаток перегоняют с воздушным холодильником, собирая фракцию, кипящую при температуре 210—270°. Эту фракцию подвергают повторной перегонке, собирая продукт, кипящий при температуре 250—265°. По охлаждении вещество затвердевает, его можно перекристаллизовать из петролейного эфира.

Выход *n-трет*-амилфенола составляет 33—37 *г* (80—90% от теоретического).

Выделенное (из воды) вещество имеет вид бесцветных игл с т. пл. 94—95° и т. кип. 248—250°, 127,6°/11 *мм* рт. ст.

Образование смолы. Смесь 15,5 *г n-трет*-амилфенола, 16,5 *г* 40%-ного формалина и 1 *мл* 16%-ного раствора едкого натра кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 2 часов. Смесь нейтрализуют 5%-ным

---

* Проверил J. Ciechanowski.

раствором уксусной кислоты и тщательно промывают водой (декантацией). Если из полученного масла отогнать воду в вакууме (примечание 2) при температуре не свыше 35°, то получается жидкая смола. Эту жидкую смолу подвергают дальнейшему обезвоживанию в вакууме при разрежении 20—30 *мм* рт. ст., причем образуется твердая смола, растворимая в различных маслах (льняном, касторовом, тунговом); при обезвоживании смолы температуру следует повышать постепенно до тех пор, пока проба реакционной массы не будет иметь твердую консистенцию при комнатной температуре. После этого нагревание прекращают и горячую массу выливают из аппарата. Повышение температуры выше 80—85° способствует образованию темноокрашенной смолы.

Примечания

1. Хлористый алюминий следует хранить в герметически закрытом сосуде и, добавляя его в реакционную массу, предохранять от действия влаги.

2. Для удаления воды из жидкой смолы под вакуумом следует применять не перегонную колбу, а специальный прибор для упаривания, состоящий из чашки и колпака (шлема), так как из колбы трудно извлечь густую смолу.

Другие методы получения

n-трет-Амилофенол получают из фенола и амилена[68,69] или из фенола и хлористого амила[70].

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Calloway, J. Am. Chem. Soc., **59**, 1474 (1937).
2. C. C. Price, A. J. Tomisek, J. Am. Chem. Soc., **65**, 439 (1943).
3. C. C. Price, H. H. Shafer, N. F. Huber, C. Bernstein, J. Org. Chem., **7**, 517 (1942).
4. J. F. Norris, D. Rubistein, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1163 (1939).
5. W. N. Ipatieff, H. Pines, L. Schmerling, J. Org. Chem., **5**, 253 (1940).
6. J. F Norris, B. N. Sturgis, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1413 (1939).
7. P. H. Grogins, R. H. Nagel, A. J. Stirton, Ind. Eng., Chem., **26**, 1913 (1934).
8. H. Pechmann, Ber., **15**, 881 (1882).
9. O. Calloway, L. Green, J. Am. Chem. Soc., **59**, 809 (1937).
10. W. C. Meuly, франц. пат. 820545; C. A., **32**, 2955 (1938).
11. Герм. пат. 403489; Frdl., **14**, 435 (1925—26).
12. L. Gattermann, Ann., **347**, 347 (1906).
13. D. H. Hey, J. Chem. Soc., **1935**, 72.
14. N. N. Crounse, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1263 (1949).
15. L. Gattermann, Ann., **357**, 313 (1907).
16. R. Adams, J. Am. Chem. Soc., **45**, 2373 (1923); **46**, 1518 (1924).
17. K. Fries, G. Fink, Ber., **41**, 4271 (1908).
18. K. W. Rosenmund, Schnurr, Ann., **460**, 56 (1928).
19. L. Fieser, K. Bradsher, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1739, 2337 (1936).
20. Ch. E. Coulthard, J. Marshall, F. L. Pyman, J. Chem. Soc., **1930**, 280.
21. R. Baltzly, A. Bass, J. Am. Chem. Soc., **55**, 4292 (1933).
22. K. Auvers, Ann., **464**, 293 (1928).
23. E. Miller, W. H. Hartung H. J. Rock, F. S. Crossley, J. Am. Chem. Soc., **60**, 7 (1938).
24. Verley, Bull. Soc. chim. [3], **19**, 67 (1898).
25. R. Berg, Roczniki Chem., **14**, 1250 (1934).
26. M. Meyer, Bernhauer, Monatsh., **53/54**, 721 (1929).
27. Sölscher, Ber., **15**, 1680 (1882).
28. Chine, Reid, J. Am. Chem. Soc., **49**, 3153 (1927).
29. Tollens, Fittig, Ann., **131**, 310 (1864).
30. Clemmensen, Ber., **46**, 1838 (1913).
31. A. Baeyer, Ber., **15**, 2705 (1882).

32. Beckmann, Paul, Ann., **266**, 17 (1891).
33. W. H. Perkin мл., J. Chem. Soc., **45**, 175 (1884).
34. H. Meerwein, Ann., **398**, 248 (1913).
35. C. Friedel, Balsohn, Bull. Soc. chim., [2], **32**, 616 (1879).
36. F. Schlotterbeck, Ber., **40**, 482 (1907).
37. A. Popow, Ber., **4**, 720 (1871).
38. C. Bèis, C. r., **137**, 576 (1903).
39. Friedel, Jahresber., **1857**, 270.
40. J. Friedel, J. M. Crafts, Ann. Chim., [6], **1**, 510 (1884).
41. Марвел, Сперри, Синтезы органических препаратов, т. I, Издатинлит, 1949, стр. 99.
42. M. Nencki, E. Stöber, Ber., **30**, 1786 (1897).
43. J. Friedel, J. M. Crafts, Ador, Ber., **10**, 1854 (1877).
44. J. Friedel, J. M. Crafts, Ann. Chim., [6]; **1**, 518 (1884).
45. Peligot, Ann., **12**, 41 (1834).
46. Chancel, Ann., **72**, 279 (1849).
47. M. Kollarits, V. Merz, Z. f. Chem., **1871**, 705; Ber., **6**, 537 (1873).
48. Th. Zincke, Ann., **159**, 377 (1871).
49. C. Friedel, M. Crafts, Ann., chim., [6], **14**, 446 (1888).
50. H. F. Pechmann, Ber., **13**, 1612 (1880).
51. С. М. Ривкин, ЖОХ, **5**, 277 1935.
52. O. Pampel, G. Schmidt, Ber., **19**, 2898 (1886).
53. A. Claus, P. Feist, Ber., **19**, 3180 (1886).
54. A. Claus, Terstegen, J. prakt. Chem., [2], **42**, 517 (1890).
55. M. L. Rousset, Bull. soc. chim., [3], **15**, 59 (1896).
56. L. Roux, Ann. Chim., [6], **12**, 334 (1887).
57. J. A. Leroy, Bull. soc. chim., [3] 7, 649 (1892).
58. J. Jacques, A. Horeau, Bull. soc. chim., **15**, 711 (1948).
59. William, S. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 72, 925 (1950).
60. Michaelis, Ann., **294**, 1 (1896).
61. Dye, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2595 (1948).
62. Michaelis, Ber., **6**, 601, 816 (1873).
63. Pope, Gibson, J. Chem. Soc., **101**, 735 (1912).
64. K. Fries, Ber., **54**, 709 (1922).
65. Fischer, Grützner, Ber., **26**, 1646 (1893).
66. Liebmann, Ber., **15**, 151 (1882).
67. Герм. пат. 17311; Frdl., **1**, 22.
68. Anschütz, Beckerhoff, Ber., **28**, 407 (1895); Ann., **327**, 218 (1903).
69. Rauff, Ann., **327**, 201 (1899).
70. Gurewitsch, Ber **32**, 2428 (1899).

ГЛАВА XII

ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЕ*

Непосредственное введение группы CH_2Cl в циклическое соединение называется реакцией хлорметилирования**. В реакцию хлорметилирования вступают главным образом ароматические углеводороды (бензол, нафталин, антрацен, фенантрен, дифенил) и многие их производные.

Значение реакции хлорметилирования определяется возможностью легкого получения ряда новых производных путем последующего превращения группы CH_2Cl в группы CH_2OH, CHO, CH_2CN, CH_3 и др.

Простейшим примером реакции хлорметилирования является получение хлористого бензила действием параформальдегида и хлористого водорода на бензол в присутствии хлористого цинка по схеме:

$$C_6H_6 + HCHO + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} C_6H_5CH_2Cl + H_2O$$

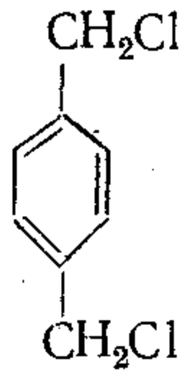
Механизм реакции хлорметилирования точно не выяснен. Вероятно, она протекает в две стадии[1]. В первой стадии из формальдегида и хлористого водорода образуется дихлорметиловый эфир

$$2HCHO + 2HCl \longrightarrow ClCH_2OCH_2Cl + H_2O$$

который затем реагирует с бензолом, образуя хлористый бензил с выделением молекулы воды:

$$ClCH_2OCH_2Cl + 2C_6H_6 \longrightarrow 2C_6H_5CH_2Cl + H_2O$$

Кроме одной хлорметильной группы, можно ввести в цикл еще вторую. Соединения с двумя хлорметильными группами всегда образуются при хлорметилировании в качестве побочных продуктов в большем или меньшем количестве в зависимости от условий реакции. Из бензола образуется ω,ω′-дихлор-*п*-ксилол:



Кроме того, побочными продуктами реакции хлорметилирования являются производные диарилметана. Образованию последних благоприятствует применение больших количеств хлористого цинка, а также удлинение времени насыщения реакционной смеси хлористым водородом. Например, в случае хлорметилирования бензола образовавшийся хлори-

---

* Обработал J. Kulesza.

** О реакции хлорметилирования см. обзорную статью Р. Фюзон, К. Макивер, Органические реакции, Сборник 1, Издатинлит, 1948 г., стр. 84. (*Примечание редактора.*)

стый бензил реагирует со второй молекулой бензола, образуя дифенилметан

$$C_6H_5CH_2Cl + C_6H_6 \xrightarrow{ZnCl_2} C_6H_5CH_2C_6H_5 + HCl$$

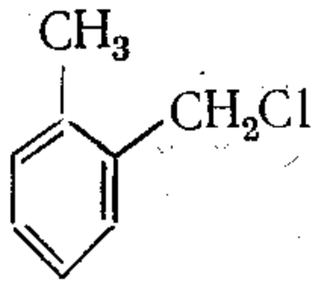
При хлорметилировании нафталина первая хлорметильная группа вступает в положение 1, а вторая хлорметильная группа— в положение 5[2, 3]. При хлорметилировании тетралина хлорметильная группа вступает в ароматическое ядро главным образом в β-положение и в небольшой степени в α-положение[4, 5].

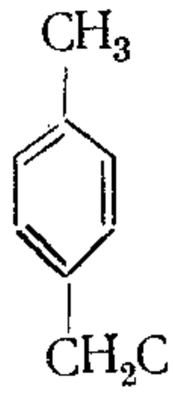
Известен ряд модификаций реакции хлорметилирования. Вместо параформальдегида применяют формалин, метилхлорметиловый эфир, дихлорметиловый эфир и метилаль.

Реакцию хлорметилирования можно проводить без катализатора или в присутствии катализатора. Чаще всего в качестве катализатора применяют хлористый цинк, хлористое олово, хлористый алюминий, серную и уксусную кислоты.

При хлорметилировании моноалкильных производных бензола хлорметильная группа вступает главным образом в пара-положение и в незначительной степени—в орто-положение к алкильной группе.

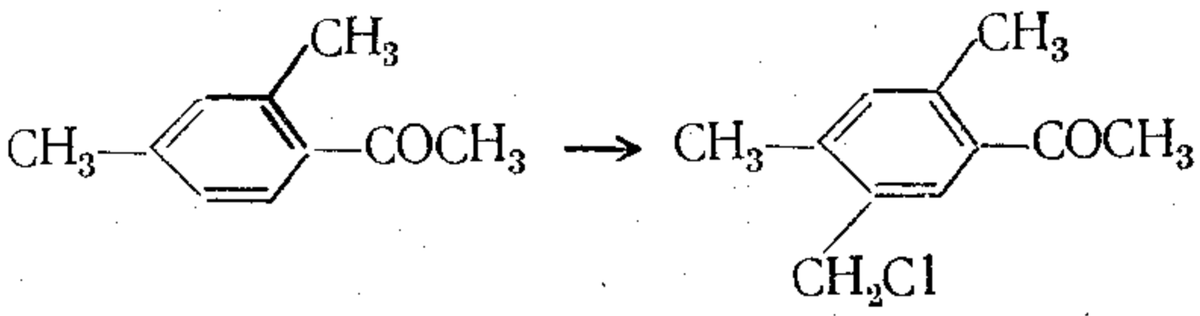
Например, из толуола образуются *о*- и *п*-метилбензилхлориды[6, 7]:





Наличие в ароматическом ядре галоида оказывает тормозящее влияние на ход реакции хлорметилирования[6]. При наличии в ядре нескольких атомов галоида реакция вообще не протекает[8]. Наличие в ядре нитрогрупп также затрудняет реакцию хлорметилирования; так, хлорметилирование нитробензола идет с очень плохим выходом, *м*-динитробензол не вступает в эту реакцию вообще.

Кетоны, как правило, нереакционноспособны[8, 9], но наличие алкильных групп активирует их. Например, хлорметилирование 2,4-диметилацетофенона протекает с выходом 58%[9]:



Фенолы реагируют так энергично, что вследствие слишком бурной реакции образуются различные продукты полимеризации. Для преодоления этой трудности фенолы обычно превращают в эфиры действием этилового эфира хлоругольной кислоты, так как этиларилкарбонаты легко вступают в реакцию хлорметилирования[10, 11].

Наличие в молекуле фенола нитрогруппы значительно облегчает протекание реакции и позволяет получать ряд индивидуальных продуктов[9].

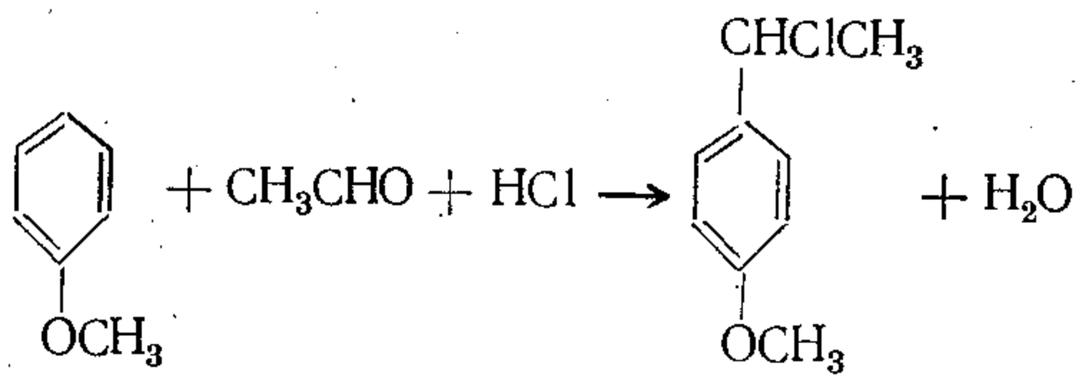
Простые эфиры фенолов являются соединениями крайне реакционноспособными; тем не менее выделение индивидуальных продуктов хлорметилирования вполне возможно[4].

Ароматические амины реагируют очень легко, но выделить индивидуальные продукты хлорметилирования не удается[12].

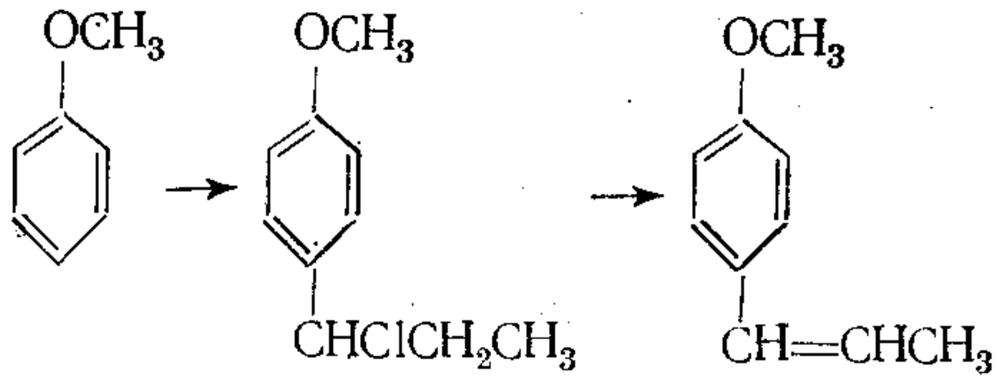
Аналогичное влияние заместителей наблюдается и в соединениях с конденсированными ядрами.

Бромметилирование и иодметилирование являются реакциями, аналогичными реакции хлорметилирования. В обоих случаях вместо хлористого водорода применяются соответствующие галоидоводороды[8, 13].

Реакция хлорметилирования является только частным случаем общего типа реакции хлоралкилирования. Применяя вместо формальдегида другие алифатические альдегиды, можно вместо группы CH_2Cl ввести другие, более сложные радикалы, содержащие галоид. Применение паральдегида приводит к хлорэтилированию; например, анизол с паральдегидом и хлористым водородом дает 4-метокси-α-хлорэтилбензол[14]:



Анизол с пропионовым альдегидом и хлористым водородом (хлорпропилирование) дает анетол, образующийся вследствие легкого отщепления хлористого водорода от 4-метокси-α-хлорпропилбензола[15]



Хлоралкилирование легче протекает с низшими альдегидами, высшие альдегиды реагируют труднее.

76. ХЛОРИСТЫЙ БЕНЗИЛ*

Хлорметилирование бензола

$$C_6H_6 + HCHO + HCl \longrightarrow C_6H_5CH_2Cl + H_2O$$

Реактивы		Аппаратура	
Бензол	100 *г*	Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 500 *мл*
Формалин, 40%-ный	25 *г*	Мешалка механическая с ртутным затвором	
Цинк хлористый, безводный	25 *г*	Холодильник обратный	
Поваренная соль	50 *г*	Воронка делительная	емк. 500 *мл*
Серная кислота	80 *г*	Прибор для получения хлористого водорода	
Серная кислота (для промывалки)		2 промывные склянки	
Бикарбонат натрия	10 *г*	Прибор для перегонки в вакууме	

Реакцию проводят в круглодонной трехгорлой колбе, снабженной быстровращающейся мешалкой с ртутным затвором (примечание 1), обратным холодильником и изогнутой под прямым углом трубкой, которая доходит одним концом почти до дна колбы и служит для введения в колбу хлористого водорода. Другой конец трубки присоединен посредством двух последовательно соединенных промывных склянок с прибором для получения хлористого водорода. Первую склянку оставляют пу-

* Проверил J. Kulesza.

стой, а другую, непосредственно соединенную с источником хлористого водорода, на $^1/_4$ объема наполняют концентрированной серной кислотой.

В колбу помещают 25 *г* (0,33 моля) 40%-ного формалина, 100 *г* (1,3 моля) бензола и 25 *г* (0,18 моля) порошкообразного безводного хлористого цинка. Колбу погружают в водяную баню так, чтобы уровень воды в бане был на одной высоте с уровнем реакционной смеси в колбе. Баню нагревают до 70°, включают мешалку и пропускают через смесь сильный ток хлористого водорода до тех пор, пока он не перестанет поглощаться (около 40 мин.).

По окончании реакции охлажденный продукт переливают в делительную воронку и, после отделения водного слоя, промывают 50 *мл* холодной воды, затем два раза насыщенным раствором карбоната натрия (порциями по 25 *мл*) и еще один раз 20 *мл* воды (примечание 2).

После сушки продукта реакции безводным хлористым кальцием бензол отгоняют из колбы Клайзена под атмосферным давлением, а остаток перегоняют в вакууме. Фракцию хлористого бензила собирают при 63—65°/12 *мм* рт. ст.

Выход составляет 25—29 *г* (60—69% от теоретического, считая на формальдегид).

В дистилляте содержится некоторое количество *п*-ксилилендихлорида и дифенилметана.

Примечания

1. В случае недостаточно сильного перемешивания жидкости выход хлористого бензила значительно понижается ввиду того, что формальдегид вступает в реакцию не полностью.

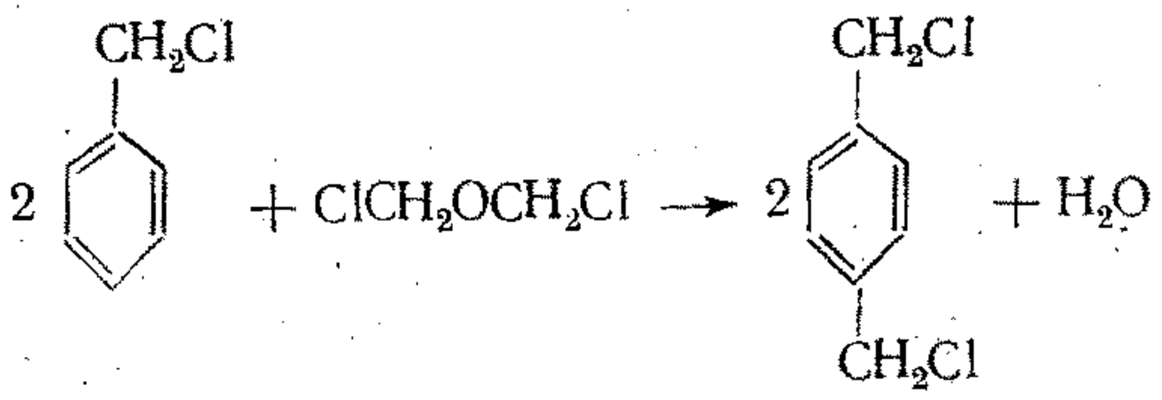
2. При промывании следует обратить внимание на тщательность удаления хлористого цинка, так как в противном случае продукт во время перегонки осмоляется.

Если во время промывания хлористого бензила образуется эмульсия, следует добавить к смеси 10—15 *мл* бензола.

Другие методы получения. См. работу 5, стр. 185.

77. *п*-КСИЛИЛЕНДИХЛОРИД*

$$2CH_2O + 2HCl \longrightarrow ClCH_2OCH_2Cl + H_2O$$



Реактивы

Формалин, 30%-ный раствор	680 *г*
Хлористый бензил (см. работу 5, стр. 185, 6, стр. 186, и 76, стр. 319)	270 *г*
Хлористый кальций, безводный	10 *г*
Хлористый натрий	
Серная кислота	

Аппаратура

2 промывные склянки с пористой перегородкой	емк. 750 *мл*
Прибор для получения хлористого водорода (колба емк. около 4 *л*)	
Воронка делительная	емк. 1 *л*
Колба круглодонная четырехгорлая	емк. 1 *л*
Холодильник обратный	

* Проверил J. Tomaszewski.

Хлористый цинк, безводный	180 *г*
Этиловый спирт	500 *г*

Мешалка механическая с ртутным затвором	
Склянка Вульфа	емк. 1 *л*
Реометр	
Колонка со стеклянной ватой	
Промывалка обыкновенная	
2 воронки с пористым дном	⌀ 8 *см* и 4 *см*
5 колб конических	емк. 1 *л*
2 колбы конические	емк. 500 *мл*
2 колбы конические	емк. 300 *мл*
Прибор для перегонки в вакууме	
Колба Клайзена	емк. 1 *л*
Прибор для перегонки при нормальном давлении	
Колба	емк. 250 *мл*
2 колбы Бунзена	емк. 1 *л* и 250 *мл*

А. Хлорметиловый эфир [16, 17]

Две взвешенные, соединенные последовательно промывные склянки емкостью около 750 *мл* с перегородками из пористого стекла, содержащие по 340 *г* (3,4 моля) 30%-ного формалина, помещают в ледяную баню и соединяют с прибором для получения хлористого водорода. Через склянки пропускают сильный ток хлористого водорода до увеличения веса склянки на ~270 *г*; на это требуется 2,5—3 часа для первой склянки и еще около 2 часов для второй.

По окончании реакции нижний слой образовавшегося хлорметилового эфира (примечание 1) отделяют с помощью делительной воронки и сушат безводным хлористым кальцием (10 *г*). Для последующей реакции хлорметилирования высушенный эфир можно применять в неочищенном виде.

Выход неочищенного эфира (из одной склянки)—около 115—120 *г* (около 60% от теоретического).

Полученный продукт—бесцветная жидкость с раздражающим запахом, дымящая на влажном воздухе (примечание 2)

Б. *n*-Ксилилендихлорид

В круглодонную четырехгорлую колбу емкостью 1 *л*, снабженную мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником, термометром и вводной трубкой (для подачи хлористого водорода), доходящей до дна колбы, помещают 270 *г* (2,13 моля) хлористого бензила, 230 *г* (2 моля) неочищенного хлорметилового эфира и 180 *г* (1,32 моля) безводного хлористого цинка. Обратный холодильник присоединяют к прибору для поглощения хлористого водорода. Вводную трубку соединяют с прибором для получения хлористого водорода; между ними помещают склянку Вульфа, реометр, колонку со стеклянной ватой и промывную склянку с серной кислотой для осушки газа. Реакционную смесь начинают перемешивать и пропускают ток хлористого водорода со средней скоростью около 1,2 *л/мин*. Одновременно содержимое колбы нагревают на водяной бане до 60°. Продолжительность реакции составляет 65 минут. По окончании реакции прекращают нагревание и пропускание хлористого водорода (примечание 3). Содержимое колбы фильтруют на фильтре с пористым дном (примечание 4). Отфильтрованный осадок *n*-ксилилендихлорида промывают несколько раз водой, нагретой до 40°, затем водой, нагре-

той до 70°, собирая фильтрат в особый сосуд. Таким образом, из осадка удаляют дифенилметан и *о*-ксилилендихлорид (примечание 5), которые в жидком состоянии переходят в промывные воды От первого фильтрата отделяют верхний слой, сушат его хлористым кальцием (20 *г*) и перегоняют в вакууме. Первая фракция состоит из неизмененного хлористого бензила, который собирают при 75°/14 *мм* рт. ст. (около 140 *г*). Следующую фракцию, содержащую *п*-ксилилендихлорид, собирают в пределах 120—140°/14 *мм* рт. ст. Эту фракцию также очищают от дифенилметана и *о*-ксилилендихлорида, промывая горячей водой, и присоединяют к сырому *п*-ксилилендихлориду, который затем очищают кристаллизацией из спирта.

Выход сырого *п*-ксилилендихлорида составляет 92—96 *г* (около 51—53% от теоретического, считая на хлористый бензил).

п-Ксилилендихлорид представляет собой бесцветные таблички с т. пл. 99°.

Примечания

1. Во время насыщения хлористым водородом продажного формалина (содержащего метанол), кроме хлорметилового эфира, образуются в некотором количестве следующие вещества: метилхлорметиловый эфир $ClCH_2OCH_3$, ди-(хлорметокси)-метан $CH_2(OCH_2Cl)_2$ и хлорметоксиметиловый эфир $O(CH_2OCH_2Cl)_2$.

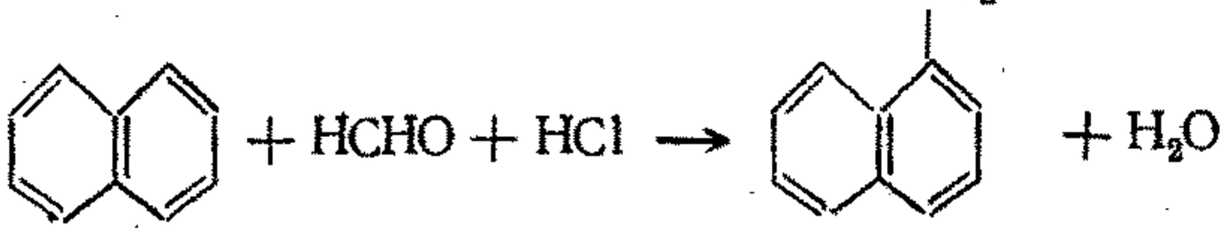
2. Хлорметиловый эфир действует разъедающе на эпидерму, поэтому работать с ним следует в резиновых перчатках, под тягой (раньше хлорметиловый эфир применяли в качестве боевого отравляющего вещества).

3. Прибор должен быть собран так, чтобы поворотом крана можно было направить ток хлористого водорода непосредственно в тягу.

4. Фильтрование следует производить под тягой, в резиновых перчатках, так как выделяющиеся пары обладают разъедающими и слезоточивыми свойствами.

5. При реакции хлорметилирования образуются некоторые количества дифенилметана (т. пл. 27°) и *о*-ксилилендихлорида (т. пл. 55°).

78. α-ХЛОРМЕТИЛНАФТАЛИН*



Реактивы

Параформальдегид (см. работу 316, стр. 788)	27,5 *г*
Нафталин	64 *г*
Уксусная кислота, ледяная	68,5 *г*
Фосфорная кислота, 85%-ная	70 *л*
Соляная кислота, концентрированная	107 *г*
Карбонат калия	45 *г*
Этиловый эфир	50 *мл*
Бензол	15 *мл*

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк 1 *л*
Холодильник обратный	
Мешалка механическая с ртутным затвором	
Воронка делительная	емк. 500 *мл*
Колба коническая	емк. 500 *мл*
Прибор для перегонки в вакууме	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 1 *л*, снабженную термометром, холодильником и механической мешалкой с ртутным затвором, помещают 64 *г* (0,5 моля) нафталина, 27,5 *г* (0,92 моля) параформальде-

* Проверил J. Kulesza.

гида, 68,5 *г* (1,1 моля) ледяной уксусной кислоты, 70 *г* (0,61 моля) 85%-ной фосфорной кислоты и 107 *г* (1,1 моля) концентрированной соляной кислоты. Смесь нагревают на водяной бане до 85° и энергично перемешивают 6 часов. Колба должна быть погружена в баню таким образом, чтобы уровень воды в бане и уровень реагирующей смеси были одинаковы. По окончании реакции смесь охлаждают до 15°, переливают в делительную воронку емкостью 500 *мл* и промывают двукратно порциями по 300 *мл* воды, а затем 150 *мл* охлажденного 10%-ного раствора карбоната калия. Тщательно отделенный от воды продукт реакции смешивают с 50 *мл* эфира и сушат 1 час над 10 *г* безводного карбоната натрия (примечание 1). Образовавшийся нижний водный слой отделяют и эфирный раствор вновь сушат над 20 *г* карбоната калия в течение 8—10 часов (примечание 2).

По истечении указанного времени эфир отгоняют из колбы Клайзена при атмосферном давлении, а остаток перегоняют в вакууме (примечание 3).

Предгон состоит из невошедшего в реакцию нафталина, перегоняющегося при 90—110°/5 *мм* рт. ст. α-Хлорметилнафталин перегоняется при 128—135°/5 *мм* рт. ст. или при 148—153°/14 *мм* рт. ст.

Выход равен 50 *г* (70% от теоретического, считая на прореагировавший нафталин). В остатке находятся бис-(хлорметил)-нафталин и ди-1-нафтилметан.

Примечания

1. В эфирном растворе находятся еще значительные количества воды, поэтому карбонат калия расплывается и образует водный слой.

2. Промывание и сушку следует производить очень тщательно, так как примесь малых количеств воды или кислоты вызывает осмоление продукта при перегонке. Для удаления следов воды рекомендуется перед отгонкой эфира добавить к эфирному раствору 15 *мл* бензола, образующего с водой азеотроп.

3. Во избежание закупорки прибора нафталином следует во время перегонки подогревать отводную трубку колбы Клайзена коптящим пламенем газовой горелки.

Другие методы получения

α-Хлорметилнафталин получают хлорметилированием нафталина посредством метилхлорметилового эфира[18], хлорметилэтилового эфира[19], формалина и хлористого водорода (или соляной кислоты) в присутствии серной кислоты или без нее[2, 20], триоксиметилена и хлористого водорода[21]. В качестве катализатора применяют хлористый цинк[3], хлористый алюминий[22] или фосфорную кислоту. Он получается также при хлорировании α-метилнафталина[23].

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Ginsburg, W. H. C. Rueggeberg, Ind. Eng. Chem., **38**, 478 (1946).
2. H. W. Coles, M. L. Dodds, J. Am. Chem. Soc., **60**, 853 (1938).
3. A. R. Anderson, W. F. Short, J. Chem. Soc., **1933**, 485.
4. G. Vavon, J. Bolle, C. r., **204**, 1826 (1937).
5. G. Vavon, J. Bolle, J. Calin, Bull. soc. chim., [5], **6**, 1025 (1939).
6. M. G. Blanc, Bull. soc. chim., [4], **33**, 313 (1923).
7. G. Darzens, C. r., **208**, 818 (1939).
8. H. Stephen, W. F. Short, G. Gladding, J. Chem. Soc., **117**, 510 (1920).
9. R. C. Fuson, C. H. McKeever, J. Am. Chem. Soc., **62**, 784 (1940).
10. M. Sommelet, Bull. soc. chim., [4], **53**, 853 (1933).
11. M. Sommelet, J. Marszak, C. r., **198** 2256 (1934).

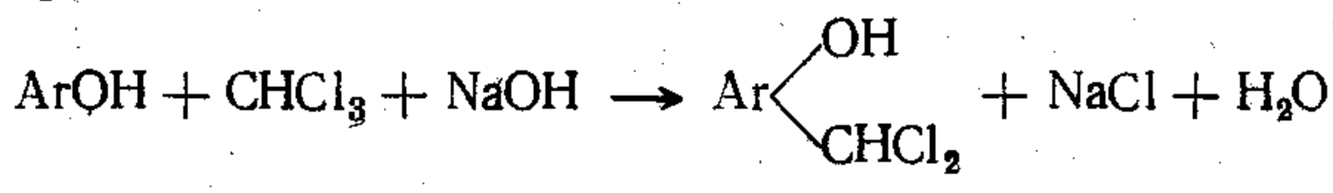
12. E. C. Wagner, J. Am. Chem. Soc., 55, 724 (1933).
13. R. B. Sandin, L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc., 62, 3098 (1940).
14. M. R. Quelet, Bull. soc. chim., [5], 1, 904 (1934).
15. M. R. Quelet, Bull. soc. chim., [5], 7, 196 (1940).
16. Litterscheid, Ann., 316, 171 (1901).
17. Litterscheid, Timme, Ann., 334, 8 (1904).
18. G. Vavon, J. Bolle, J. Calin, Bull. soc. chim., [5], 6, 1032 (1939).
19. H. De Pommerceau, C. r., 175, 105 (1922).
20. А. А. Шмук, А. Р. Гусева, Доклады Всесоюзной Академии сельскохозяйственных наук им. Ленина, 14, 3, 1940.
21. G. Davies, A. Levy, C. r., 202, 74 (1936).
22. Герм. пат. 509149; C. A., 1931, 711.
23. W. Wislicenus, H. Wren, Ber., 38, 506 (1906).

ГЛАВА XIII

РЕАКЦИЯ РЕЙМЕРА—ТИМАНА*

Фенолы при нагревании с хлороформом и избытком раствора едкого натра или кали вступают в реакцию конденсации, в результате которой образуются ароматические *о*- и *п*-оксиальдегиды[1].

Реакция протекает по схеме:



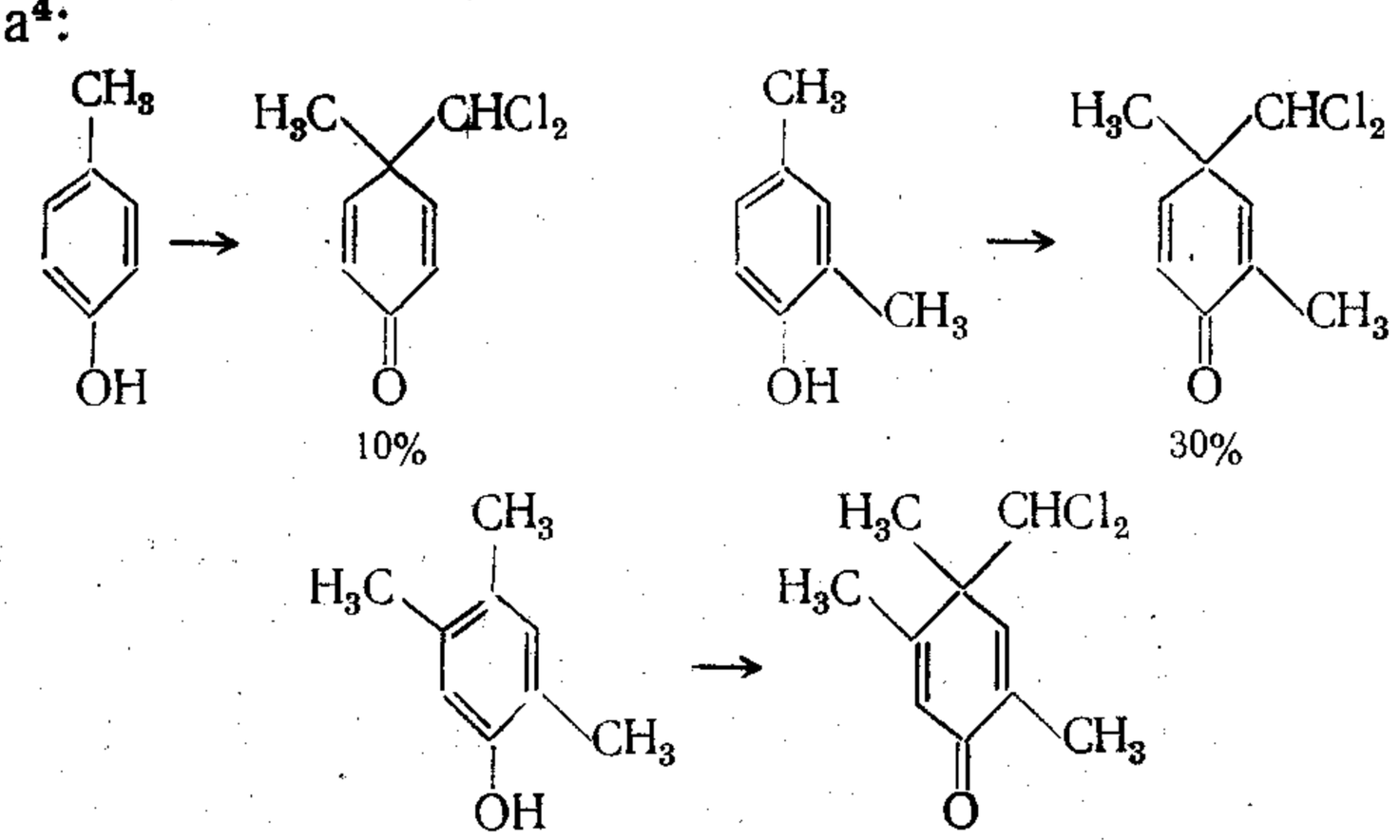
Выходы большей частью невелики и непостоянны по следующим причинам:

1) образующиеся оксиальдегиды в щелочной среде частично осмоляются;

2) оксиальдегиды вступают в реакцию с фенолом, причем образуются окрашенные вещества типа розоловой кислоты[2];

3) часть фенола не вступает в данную реакцию, так как образует с хлороформом эфир ортомуравьиной кислоты; после подкисления иногда выделяется обратно до 20% фенола[3];

4) фенолы, содержащие в ядре алкильные группы в орто- или параположении к гидроксильной группе, дают в результате присоединения хлороформа вещества типа хинолов, содержащие хлор; так, например, *о*- и *п*-крезолы дают около 10% циклического кетона, содержащего хлор; *асимм-м*-ксиленол дает около 30%, а псевдокуменол—до 42% аналогичного кетона[4]:



Несмотря на плохие выходы, синтез Реймера—Тимана применяется довольно широко, так как может служить для введения альдегидной группы в многоатомные фенолы, оксиальдегиды, оксикислоты и даже

---

* Обработала T. Bisanzowa.

в пиррольное ядро. Реакция протекает в том случае, если нет заместителей в орто- или пара-положениях к ОН-группе. Из пирокатехина образуется протокатеховый альдегид[5], из гидрохинона—гентизиновый альдегид[6]. Точно так же реагируют с хлороформом и гидроокисями щелочных металлов неполные эфиры двухатомных фенолов, давая альдегиды. Из гваякола таким путем получается ванилин[7,8]. Салициловая кислота дает два альдегида с СНО-группами в орто- и пара-положениях к ОН-группе[9].

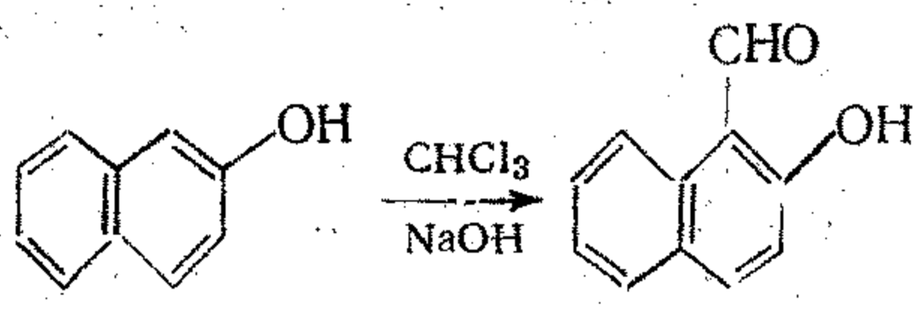
Пиррол, обладающий химическими свойствами, близкими к фенолам, вступает в реакцию Реймера—Тимана, образуя α-пирролальдегид[10].

Выходы продуктов реакции повышаются, если в качестве растворителя вместо воды применять спирт. Так, например, Трауб применением спиртового раствора NaOH или KOH (вместо водного) улучшил метод получения ванилина, опубликованный за 20 лет до того Реймером и Тиманом; при этом выход увеличился от 5% до почти теоретического. Подобным же образом (проведением реакции в спиртовом растворе) Фосс[11] увеличил выход 2-оксинафтойного-1 альдегида. Применение спирта, позволяет понизить температуру реакции, уменьшить количество вводимого в реакцию KOH или NaOH и ускорить реакцию, что достигается благодаря более легкому разложению хлороформа. Кроме того, при этом видоизменении реакции уменьшается опасность осмоления и возможность образования побочных продуктов.

При реакции Реймера—Тимана образуются одновременно два производных: орто- и пара-, с преобладанием первого. Обычно изомеры разделяют отгонкой орто-производного с водяным паром.

В аналогичной реакции, но при использовании вместо хлороформа четыреххлористого углерода, из фенолов получают оксикислоты[12].

79. 2-ОКСИНАФТОЙНЫЙ-1 АЛЬДЕГИД*



(см.[11,13])

Реактивы

β-Нафтол (см. работу 155, стр. 444)	50 *г*
Этиловый спирт	185 *мл*
Едкий натр	100 *г*
Хлороформ	66 *г*
Соляная кислота ($d=1,19$)	100 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 1 *л*
Мешалка механическая с ртутным затвором	
Воронка капельная	емк. 250 *мл*
Холодильник обратный, шестишариковый	
Холодильник Либиха	
Воронка делительная	емк. 500 *мл*
Колба Клайзена	емк. 150 *мл*

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 1 *л*, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой емкостью 250 *мл* и обратным шестишариковым холодильником, вводят 150 *мл* этилового спирта и в нем растворяют 50 *г* (около 0,35 моля) β-нафтола. Затем, при перемешивании, приливают раствор 100 *г* едкого натра (2,5 моля) в 200 *мл* воды. Полученный раствор нагревают на водяной бане и при 80° начинают приливать по каплям 66 *г* (0,55 моля) хлороформа. Реакция начинается уже после приливания нескольких *мл* хлороформа (примечание 1). В этот момент следует прекратить нагревание бани, а приливание хлороформа регулировать так, чтобы реакционная смесь

* Проверила T. Bisanzowa.

постоянно кипела, что длится около 45 минут (примечание 2). По окончании приливания хлороформа смесь перемешивают еще около 1 часа.

Избыток спирта и хлороформа отгоняют, заменив обратный холодильник холодильником Либиха и продолжая перемешивание во избежание подбрасывания осадка. Затем остаток в колбе охлаждают и, продолжая энергичное перемешивание, вводят по каплям концентрированную соляную кислоту ($d=1,19$) до кислой реакции на конго; для этого требуется около 85 *мл* кислоты. К выделившемуся маслянистому веществу добавляют столько воды, чтобы растворился образовавшийся при реакции хлористый натрий, и переносят в делительную воронку. Масло по отделении три раза промывают горячей водой и переносят в колбу Клайзена емкостью 150 *мл* (примечание 3).

Полученное вещество перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 175—180°/20 *мм* рт. ст. (160—168°/8 *мм* рт. ст.). Перегнанный продукт окрашен в желтый (иногда в зеленоватый или розоватый) цвет. Получается около 42—47 *г* продукта, который перекристаллизовывают из 35 *мл* этилового спирта. Очищенный таким образом альдегид образует желтые иглы с т. пл. 80—81°.

Выход—около 20—24 *г* (36—40% от теоретического).

Примечания

1. Начало реакции можно определить по появлению нестойкого темно-гранатового окрашивания, которое быстро исчезает, переходя в темно-коричневое.

2. После введения около $^1/_4$ всего количества хлороформа начинает выпадать желтый осадок соли образующегося альдегида.

3. Перегонка влажного неочищенного альдегида является очень неприятной операцией ввиду сильного вспенивания и затвердевания дистиллята в отводной трубке перегонной колбы. Поэтому рекомендуется, в особенности при получении небольших количеств альдегида, растворять его в эфире или бензоле и сушить его перед перегонкой. Перегонку лучше всего проводить из колбы для перегонки твердых веществ.

Другие методы получения

2-Оксинафтойный-1 альдегид можно получать по методу Гаттермана из β-нафтола и HCN в присутствии $ZnCl_2$[14]; по методу Адамса из β-нафтола, $Zn(CN)_2$ и безводного хлористого водорода[15].

ЛИТЕРАТУРА

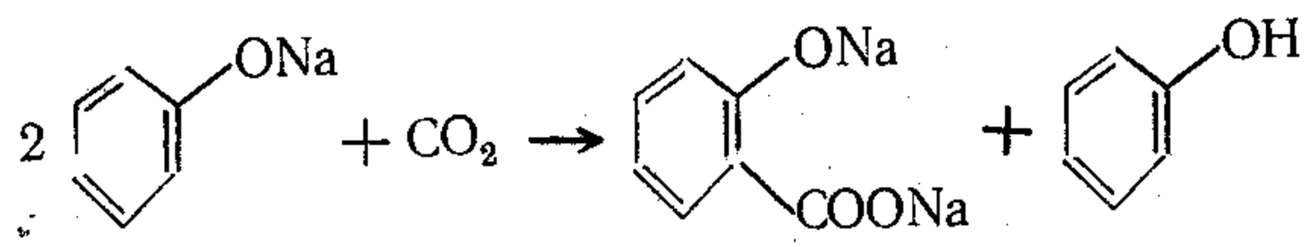
1. K. Reimer, F. Tiemann, Ber., 9, 824 (1876).
2. K. Liebermann, F. Schwarzer, Ber., 9, 800 (1876).
3. F. Tiemann, Ber., **15**, 2685 (1882).
4. K. Auwers, G. Keil, Ber., **35**, 4207 (1902).
5. F. Tiemann, P. Koppe, Ber., **14**, 2015 (1881).
6. F. Tiemann, W. H. Max Müller, Ber., **14**, 1985 (1881).
7. K. Reimer, Ber., **9**, 424 (1876).
8. M. K. Traub, герм. пат. 80195.
9. K. Reimer, F. Tiemann, Ber., 9, 1268 (1876).
10. H. Fischer, H. Orth, Die Chemie des Pyrrols, B. I, 1934, S. 152.
11. M. R. Fosse, Bull. soc. chim., [3], **25**, 371 (1901).
12. K. Reimer, F. Tiemann, Ber., 9, 1285 (1876).
13. Синтезы органических препаратов, т. 3, Издатинлит, 1952, стр. 365.
14. Gattermann, Ber., **32**, 285 (1899).
15. Adams, J. Am. Chem. Soc., **45**, 2373 (1923).

ГЛАВА XIV

ПОЛУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ОКСИКИСЛОТ КАРБОКСИЛИРОВАНИЕМ ФЕНОЛОВ*

(реакция Кольбе)**

Введение карбоксильной группы в молекулу фенола при действии CO_2 известно под названием реакции Кольбе[1]. Действием углекислоты на фенолят натрия при повышенной температуре под атмосферным давлением Кольбе получил салициловую кислоту. Реакция протекает по суммарному уравнению, согласно которому только половина взятого фенола может быть превращена в салициловую кислоту:



Проведение этой реакции под давлением значительно улучшает метод, так как удается полностью использовать весь фенол[2].

Другая модификация реакции карбоксилирования заключается в применении карбоната калия, смесь которого с фенолом нагревают под давлением в атмосфере CO_2[3]. Из фенолята калия при сравнительно низких температурах получается смесь кислот *о*-оксибензойной, т. е. салициловой, и *п*-оксибензойной. Явление это носит общий характер, присутствие иона калия благоприятствует образованию пара-изомера, присутствие иона натрия—образованию орто-изомера.

При работе по этому методу продукты замещения в мета-положении не образуются.

Реакция карбоксилирования с помощью CO_2 изучена на примере многих соединений фенольного характера. Этим способом можно получить оксикислоты из фенола, нафтолов и их гомологов, многоосновных фенолов, галоидофенолов, аминофенолов, а также оксипроизводных дифенила, пиридина, хинолина и т. п., что свидетельствует об общем характере этой реакции. Из перечисленных соединений многоатомные фенолы с двумя оксигруппами в мета-положении дают, как установил Костанецкий, оксикислоты даже при нагревании с кислыми карбонатами в водных растворах.

Введение карбоксильной группы с помощью двуокиси углерода не всегда проходит с таким хорошим выходом, как в случае получения салициловой кислоты из фенола. Течение реакции и выход продукта зависит в большой степени от условий реакции и прежде всего от температуры, которая оказывает влияние на место вхождения карбоксильной группы. Это иллюстрируют следующие примеры.

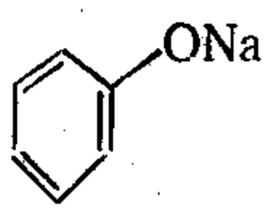
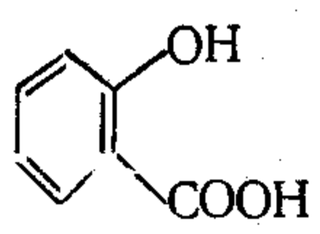
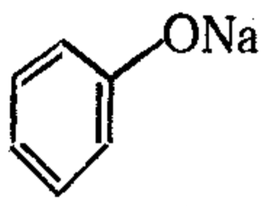
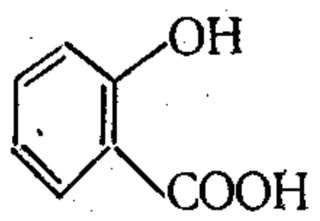
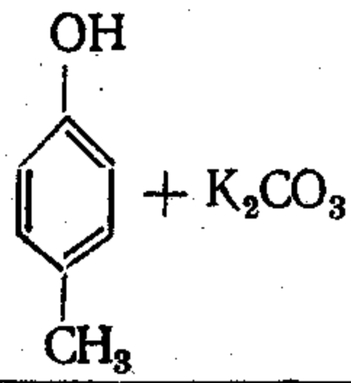
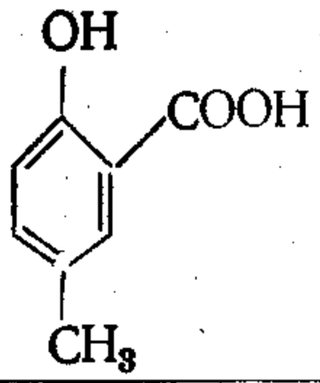
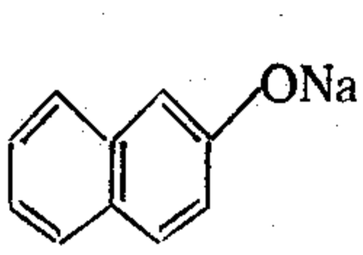
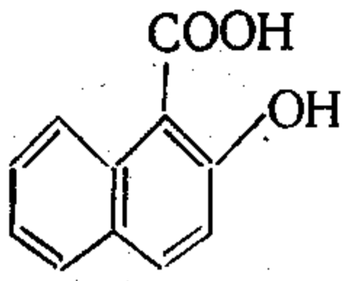
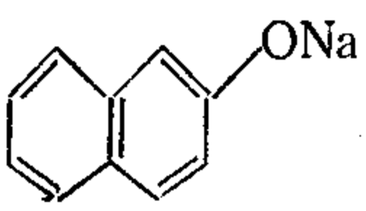
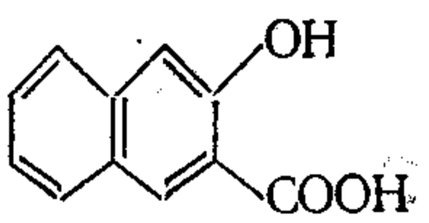
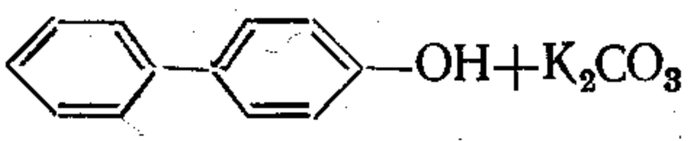
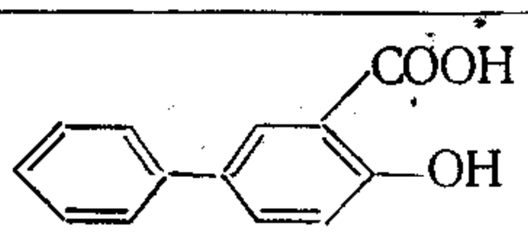
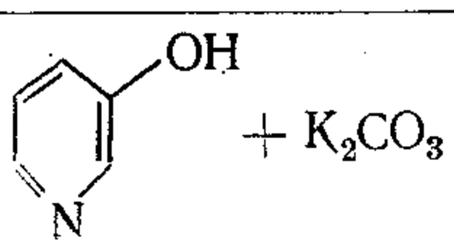
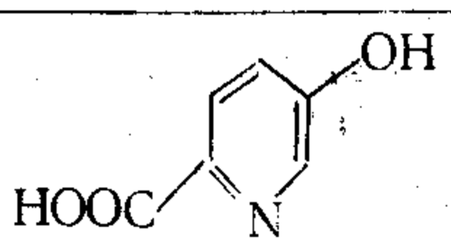
---

* Обработала H. Bojarzska-Dahlig.

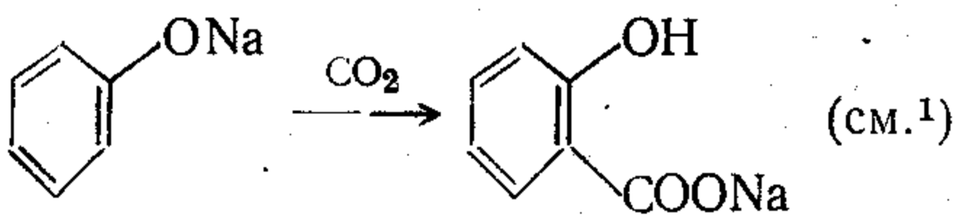
** О реакции Кольбе см. A. L i n d s e y, H. J e s k e y, Chem. Rev., 57, 583 (1957.) О механизме этой реакции см. А. Н. Н е с м е я н о в, И. Ф. Л у ц е н к о, ДАН, 59, 707 (1948). (*Примечание редактора*).

Таблица 18

Влияние условий карбоксилирования на выход продукта реакции

Исходное вещество	Температура реакции °С	Давление *am*	Продукт реакции	Выход %
	180	Атмосферное		до 50
	135	6		95—98
	175	6		79
	120—145	Повышенное		
	200—250	»		
	200—250	30		90
	215	40		86

80. САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА*



(см.[1])

Реактивы

Фенол (см. работу 153, стр. 442, и 162, стр. 459) — 47 *г*
Едкий натр — 20,5 *г*
Соляная кислота, концентрированная — 60 *г*
Углекислота из баллона
Активированный уголь

Аппаратура

Чашка никелевая
Колба круглодонная, трехгорлая — емк. 250 *мл*
Холодильник воздушный
2 термометра — (до 250°)
Стакан химический — емк. 500 *мл*
Ступка фарфоровая
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена
Баня металлическая или масляная

---

* Проверила H. Bojarska-Dahlig

В никелевой чашке для выпаривания растворяют 47 *г* (0,5 моля) фенола в растворе 20,5 *г* едкого натра (0,51 моля) в 30 *мл* воды. Воду выпаривают, нагревая чашку горелкой на асбестовой сетке и перемешивая содержимое никелевым шпателем. В конце реакции чашку нагревают непосредственно коптящим пламенем горелки. Полученный таким образом твердый фенолят натрия растирают в ступке в порошок, который дополнительно сушат в чашке при непрерывном перемешивании. Сухой фенолят в пылевидном состоянии переносят в трехгорлую круглодонную колбу емкостью 250 *мл*, погруженную в баню со сплавом Вуда (или в масляную баню). Колба снабжена трубкой для подачи газа, воздушным холодильником, термометром и хлоркальциевой трубкой. Баню нагревают до 110° (температура в колбе должна быть немного выше 100°) и при этой температуре начинают подачу углекислоты, осушенной в промывной склянке с серной кислотой и в колонке с силикагелем (примечание 1). Трубка, подающая углекислый газ, должна находиться непосредственно над поверхностью фенолята. Через 1 час после начала пропускания CO_2 постепенно повышают температуру и в течение 4 часов доводят ее до 190°. В течение последующих двух часов реакционную смесь нагревают при 200°, время от времени перемешивая содержимое колбы шпателем. По остывании продукт реакции переносят в стакан, растворяют в воде, затем вносят 1 *г* активированного угля, нагревают 15 минут при 60° и фильтруют в горячем виде. Из фильтрата действием концентрированной соляной кислоты осаждают салициловую кислоту. Ее отфильтровывают на воронке Бюхнера, охладив предварительно в воде со льдом и солью, промывают небольшим количеством воды и сушат на фарфоровой тарелке (примечание 2).

Выход сырой салициловой кислоты—около 34,5 *г* (50% от теоретического); ее можно очистить или кристаллизацией из воды с активированным углем, или перегонкой с перегретым водяным паром (при 170—180°).

Очищенная салициловая кислота представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 156°. Растворяется в спирте, эфире, хлороформе; с водным раствором хлорного железа дает характерное фиолетовое окрашивание.

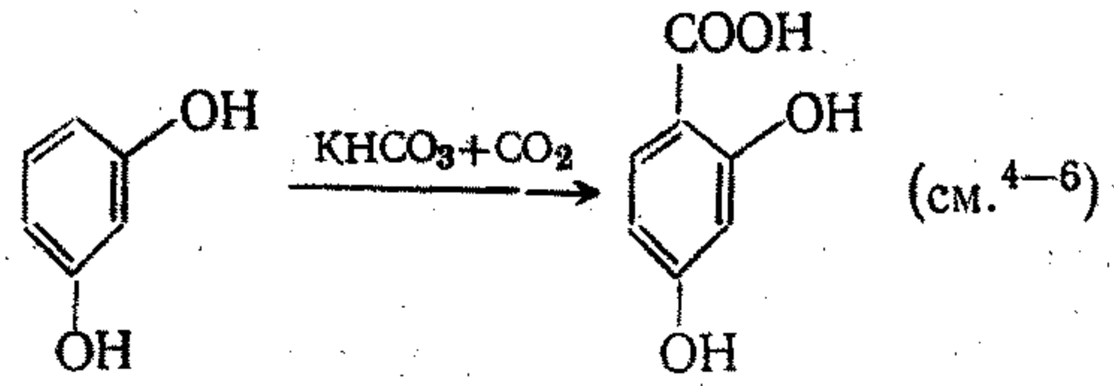
Примечания

1. Применение для реакции сухого углекислого газа важно для повышения выхода.

2. Салициловую кислоту нельзя сушить в сушильном шкафу ввиду ее способности к возгонке.

81. 2,4-ДИОКСИБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА*

(β-резорциловая кислота)



(см. 4—6)

Реактивы		Аппаратура	
Резорцин	50 *г*	Колба круглодонная, с коротким горлом или трехгорлая	емк. 1 *л*
Бикарбонат калия или натрия	250 *г* 210 *г*		

* Проверил J. Urbański.

Соляная кислота, концентрированная	225 *мл*
Активированный уголь	10 *г*
Эфир	
Углекислый газ из баллона или из аппарата Киппа	
Холодильник обратный	
Воронка капельная	емк. 250 *мл*
Воронка делительная	емк. 1 *л*
Стакан химический	емк. 2 *л*
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Баня водяная	

В круглодонной колбе с коротким горлом (или трехгорлой) емкостью 1 *л*, снабженной обратным холодильником и трубкой для введения углекислого газа, доходящей до дна колбы, нагревают на водяной бане в течение 4 часов раствор 50 *г* (0,454 моля) резорцина и 250 *г* (2,5 моля) $KHCO_3$ (или 210 *г* $NaHCO_3$) в 500 *мл* воды (примечание 1). Затем водяную баню удаляют и, нагревая колбу пламенем горелки в течение 30 мин., доводят реакционную смесь до кипения; в это время через жидкость пропускают сильный ток углекислого газа.

По охлаждении раствор экстрагируют несколько раз эфиром для удаления непрореагировавшего резорцина.

Водный раствор подкисляют 225 *мл* концентрированной соляной кислоты (примечание 2) и охлаждают льдом до ~0°. Выпавшую в виде белого осадка β-резорциловую кислоту отсасывают и промывают небольшим количеством холодной воды.

Выход сырой кислоты составляет 50 *г*.

Дополнительные количества препарата получают, экстрагируя фильтрат несколько раз эфиром. После отгонки эфира остается сильно окрашенное вещество. Для обесцвечивания его перекристаллизовывают из кипящей воды с добавкой активированного угля.

Полученный таким образом из фильтрата продукт присоединяют к главной массе осадка и перекристаллизовывают из 250 *мл* кипящей воды с добавкой 5 *г* активированного угля. Кристаллизацию следует проводить, сильно охлаждая раствор смесью воды со льдом.

Выход чистой 2,4-диоксибензойной кислоты составляет около 40 *г* (55—60% от теоретического); ее температура плавления равна 216—217° (примечание 3).

Примечания

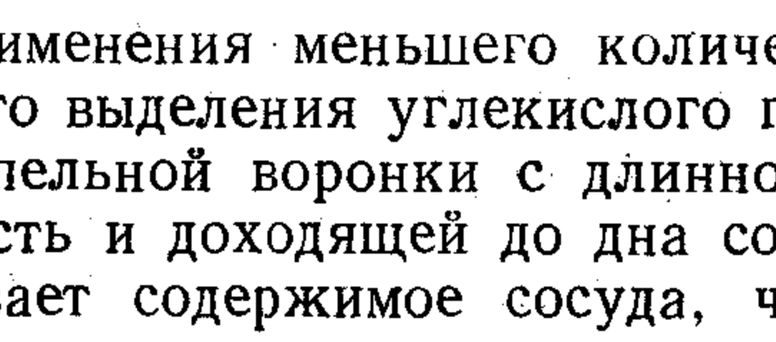
1. В случае применения меньшего количества воды выход падает.

2. Ввиду бурного выделения углекислого газа вводить соляную кислоту следует из капельной воронки с длинной выводной трубкой, погруженной в жидкость и доходящей до дна сосуда. Выделяющийся при этом газ перемешивает содержимое сосуда, что облегчает выполнение операции.

3. Кристаллы в результате высушивания на воздухе теряют при 110° $^1/_2$ молекулы кристаллизационной воды.

82. 2,5-ДИОКСИБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА*

(гентизиновая кислота)



(см.[7])

* Проверил D. Żelazko.

Способом, аналогичным описанному, можно получать производные пирокатехина и резорцина.

Реактивы

Гидрохинон (см. работу 196, стр. 521)	30 *г*
Глицерин	60 *г*
Бикарбонат калия	60 *г*
Активированный уголь	0,25 *г*
Бисульфит калия	0,25 *г*
Соляная кислота, 25%-ная	
Углекислый газ из баллона	

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 250 *мл*
Холодильник обратный	
Баня масляная	
Стаканы химические	емк. 100 и 500 *мл*
Воронка делительная	емк. 500 *мл*
Колба для перегонки	емк. 100—250 *мл*
Холодильник Либиха	
Колба коническая	
Баня водяная	емк. 200 *мл*
Воронка с пористым дном или воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	емк. 250 *мл*

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 250 *мл* с обратным холодильником, термометром и стеклянной трубкой, доходящей до дна колбы и соединенной с баллоном, содержащим сжатый углекислый газ, вводят 60 *г* (0,65 моля) глицерина, 30 *г* (0,27 моля) гидрохинона и около 0,25 *г* бисульфита калия (примечание 1).

Содержимое колбы нагревают на масляной бане до 175—180°, поддерживая затем эту температуру в продолжение всей реакции. Когда температура достигнет 175°, начинают пропускать сильный ток углекислого газа. Через горло колбы, в котором укреплен термометр, небольшими порциями (примечание 2) вносят 60 *г* бикарбоната калия. По внесении всего количества бикарбоната содержимое колбы нагревают 10—12 часов при 175—180°, после чего выливают в химический стакан емкостью 500 *мл*, содержащий 150 *мл* горячей воды. Содержимое стакана перемешивают стеклянной палочкой и охлаждают до комнатной температуры. Охлажденный раствор переносят в делительную воронку емкостью 500 *мл* и извлекают непрореагировавший гидрохинон три раза эфиром порциями по 50, 25 и 25 *мл*.

Гидрохинон можно выделить, отогнав эфир на водяной бане.

Остаток после экстракции подкисляют 15—25%-ной соляной кислотой до кислой реакции на конго и гентизиновую кислоту экстрагируют эфиром. После отгонки эфира в колбе остается сырая гентизиновая кислота, содержащая незначительное количество 2,5-диокситерефталевой кислоты.

Выход сырой гентизиновой кислоты составляет 22—27 *г* (50—60% от теоретического).

Сырую гентизиновую кислоту растворяют в 50 *мл* кипящей воды и отфильтровывают нерастворившийся зеленоватый осадок 2,5-диокситерефталевой кислоты. Из фильтрата по охлаждении выпадает гентизиновая кислота, вполне пригодная для применения в препаративной органической химии (примечание 3).

Другой способ отделения гентизиновой кислоты от 2,5-диокситерефталевой кислоты заключается в осаждении ее из эфирного раствора петролейным эфиром; при этом 2,5-диокситерефталевая кислота остается в растворе.

Вполне чистую гентизиновую кислоту получают кристаллизацией (несколько раз) из воды с добавкой около 0,25 *г* активированного угля.

Гентизиновая кислота образует белые иглы (при кристаллизации из воды), т. пл. 202°, легко растворяется в спирте и эфире; при длительном нагревании выше 150° разлагается на двуокись углерода и гидрохинон; с раствором хлорного железа дает темноголубое окрашивание.

2,5-Диокситерефталевая кислота образует зеленоватый осадок, который при нагревании выше 50° теряет воду и приобретает желтую окраску. Плавится при очень высокой температуре, одновременно обугливаясь. С хлорным железом дает чисто голубое окрашивание. В воде—холодной и горячей—растворяется очень плохо.

Примечания

1. Добавление бисульфита калия облегчает получение бесцветного продукта.

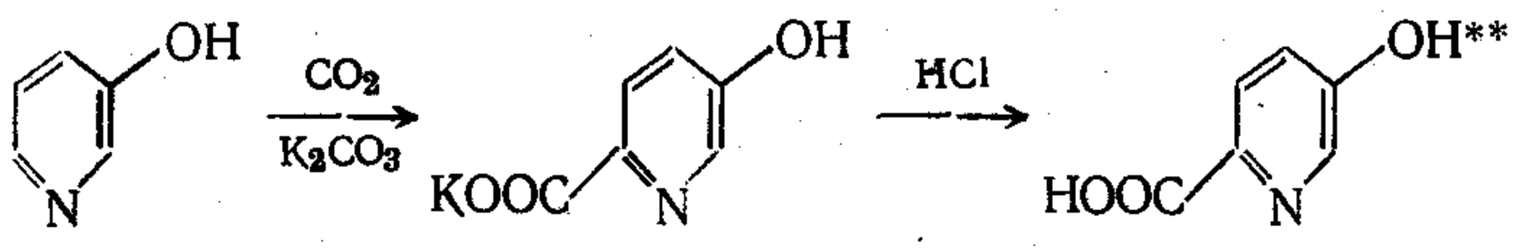
2. Бикарбонат калия следует вносить возможно более быстро, регулируя, однако, скорость внесения его в зависимости от вспенивания реакционной массы.

3. Полученная таким образом гентизиновая кислота имеет слегка сероватый цвет, однако температура плавления ее часто достигает 200—202°.

Другие методы получения

Гентизиновую кислоту можно получить нагреванием гидрохинона при 130° с бикарбонатом калия в водном растворе[8]; кипячением гидрохинона с четыреххлористым углеродом, 50%-ным NaOH и небольшим количеством порошка меди[9]; окислением салициловой кислоты персульфатом калия[10], а также сплавлением гентизина со щелочами[11], или гидролизом 6-окси-3-ацетил-2-метилхромона едким натром[12].

83. 5-ОКСИПИКОЛИНОВАЯ КИСЛОТА*



Реактивы

3-Оксипиридин (см. работу 157, стр. 446)	31,7 *г*
Карбонат калия, безводный	70 *г*
Бикарбонат натрия	100 *г*
Ацетат окиси меди	10 *г*
Соляная кислота (d=1,19)	110 *г*
Уксусная кислота, ледяная	10 *г*
Соляная кислота, техническая	1,5 *кг*
Пирит	0,5 *кг*
Активированный уголь	1 *г*
Углекислый газ из баллона	
Силикагель	2 *кг*

Аппаратура

Автоклав из кислотоупорной стали (рабочее давление 75 *ат*)	емк. 250 *мл*
Промывалка для газа (рабочее давление 60 *ат*)	емк. 5 *л*
Стаканы химические	емк. 250 и 500 *мл*
Колба коническая	емк. 1 *л*
2 воронки стеклянные	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Аппарат Киппа	
Рубашка для обогрева воронки	

В автоклав емкостью 250 *мл* с вводным и выводным вентилями, с гильзой для термометра и с электрическим обогревом помещают смесь 31,7 *г* (0,3 моля) 3-оксипиридина с 69,1 *г* (0,5 моля) сухого прокаленного карбоната калия (примечание 1). Автоклав закрывают (примечание 2) и соединяют трубкой через вводной вентиль с промывалкой, которая в свою очередь соединена с баллоном, содержащим углекислый газ. В про-

* Проверила H. Bojarska-Dahlig.

** Описанный способ представляет собой видоизменение общего метода карбоксилирования фенолов применительно к 3-оксипиридину[13] и позволяет легко (в сравнении с другими методами) получать 5-оксипиколиновую кислоту.

мывалку, наполненную на $^1/_3$ высоты силикагелем, должен быть предварительно введен углекислый газ из баллона под давлением около 50 *ат*.

Автоклав продувают два раза углекислым газом из промывалки, после чего наполняют углекислым газом до давления 40—45 *ат* и начинают нагревание. В течение около 1,5 часа температуру доводят до 225°. При этой температуре проводят реакцию в течение 10 часов, восполняя расход углекислоты по мере ее поглощения так, чтобы давление во время реакции сохранялось в пределах 40—50 *ат*. По окончании реакции автоклав охлаждают.

На следующий день, после удаления избытка углекислоты через выводной вентиль, автоклав открывают, спекшуюся реакционную массу после измельчения извлекают из автоклава, растворяют в 180—200 *мл* воды и подкисляют концентрированной соляной кислотой до кислой реакции на конго (примечание 3); при этом 5-оксипиколиновая кислота выпадает в виде светло-коричневых, очень мелких кристаллов. По охлаждении раствора до комнатной температуры 5-оксипиколиновую кислоту отсасывают, промывают водой и сушат.

Выход—40 *г* сырого продукта, т. е. свыше 70% от теоретического.

Фильтрат после отделения 5-оксипиколиновой кислоты нейтрализуют твердым бикарбонатом натрия (примечание 4) и по охлаждении отфильтровывают непрореагировавший 3-оксипиридин, если он выпадает в осадок. Фильтрат слегка подкисляют уксусной кислотой, нагревают до кипения и насыщенным раствором ацетата окиси меди осаждают медную соль полученной кислоты. Соль отсасывают, промывают и в водной суспензии, слегка подкислив соляной кислотой, разлагают в горячем состоянии сероводородом (примечание 5). После отсасывания осадка сернистой меди фильтрат упаривают и оставляют кристаллизоваться; при этом получают еще (в среднем) более 3 *г* сырой 5-оксипиколиновой кислоты.

Выход составляет 43 *г* сырого продукта (82% от теоретического).

Сырую 5-оксипиколиновую кислоту очищают кристаллизацией из воды с добавкой активированного угля.

Очищенный продукт представляет собой крупные бесцветные кристаллы с т. пл. 267—268°. 5-Оксипиколиновая кислота плохо растворима в воде и нерастворима в большинстве органических растворителей.

Примечания

1. Чтобы облегчить операцию извлечения продукта из автоклава и получить продукт в более чистом виде, рекомендуется смесь исходных веществ помещать в автоклав в стеклянном вкладыше (стакане, гильзе).

2. Закрывать автоклав следует как можно быстрее, чтобы реагенты возможно меньше времени находились под воздействием влаги воздуха.

3. Из-за вспенивания раствор следует подкислять очень медленно.

4. По той же причине подщелачивать раствор следует медленно.

5. Разложение медной соли сероводородом длится довольно долго. Нужно следить за тем, чтобы не оставалось слипшихся зеленых комков осадка соли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kolbe, J. prakt. Chem., [2], **10**, 95 (1874).
2. R. Schmitt, J. prakt. Chem., [2], **31**, 397, 405 (1885).
3. S. Marasse, герм. пат. 78708 (1894).
4. St. Kostanecki, A. Bystrzycki, Ber., **18**, 1984 (1885).
5. Д. А. Клибберис, Н. Ниренштейн, Синтезы органических препаратов, т. 2. издатинлит, 1949, стр. 430.

6. P. L. Couturier, Ann. chim., [11], **10**, 570 (1938).
7. K. Brunner, Ann., **351**, 321 (1907).
8. C. Senhofer, F. Sarlay, Monatsch., **2**, 448 (1881).
9. J. Zeltner, M. Landau, C., **1913**, I, 1641.
10. N. Mauthner, J. prakt. Chem., **156**, 150 (1940).
11. H. Hlasewitz, J. Habermann, Ann., **175**, 64 (1875).
12. R. D. Desai, C. K. Mavani, C. A., **42**, 1914 (1948).
13. H. Bojarska-Dahlig, T. Urbański, Roczniki Chem., **26**, 158 (1952).

ГЛАВА XV

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ*

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ДЕГИДРАТАЦИЕЙ СПИРТОВ

$$ROH + HOR' \longrightarrow ROR' + H_2O$$

Экспериментально установлено, что образование простых эфиров из спиртов происходит только в присутствии водородных ионов и, следовательно, ими катализируется. В зависимости от строения, а также физических и химических свойств как спирта, так и образующегося эфира следует применять тот или иной кислый реагент, подбирать концентрацию и поддерживать соответствующую температуру реакции.

Наиболее часто применяемым кислым реагентом является серная кислота, но применяют также хлористый водород, сульфокислоты (бензол-, толуол- и нафталинсульфокислоты, а также метионовую кислоту—метандисульфокислоту), фосфорную и мышьяковую кислоты, кислые или легко гидролизующиеся соли, как $KHSO_4$, $FeCl_3$, $SnCl_4$, BF_3, $Al_2(SO_4)_3$, хлоргидраты циклических оснований и др.

1. Метод с применением серной кислоты. Этот метод используют в лабораториях и в промышленности для получения этилового эфира. Обычно его применяют только при получении эфиров из метилового, этилового и пропилового спиртов.

Реакцию с этиловым спиртом проводят следующим образом. К эквимолекулярной смеси 96%-ного этилового спирта и концентрированной серной кислоты (92—96%-ной) приливают по каплям при 130—140° 96%-ный этиловый спирт с такой скоростью, с какой отгоняется образующийся эфир. Одновременно с образованием эфира частично происходит распад этилсерной кислоты на серную кислоту и этилен, причем этот распад становится преобладающим при повышении температуры (170°).

Образование некоторого количества этилена и продуктов его полимеризации, а также их обугливание приводит к тому, что часть серной кислоты восстанавливается до SO_2. В результате постепенного накопления воды и разбавления ею реакционной смеси через некоторое время начинает тормозиться образование эфира. Практически одна весовая часть серной кислоты может служить для получения 200 весовых частей эфира.

Применяемая для этой реакции серная кислота должна иметь концентрацию не менее 92—96%; действие кислоты прекращается, когда ее концентрация упадет ниже 60%[1]. Серная кислота не должна содержать азотной кислоты, сульфатов, а также железа (содержание Fe $<0{,}035\%$). Некоторые вещества могут благоприятно влиять на реакцию.

Так, при добавлении 5—10% $Al_2(SO_4)_3$ температура реакции снижается до 110°[2, 3], а выход повышается на 20—25%.

Для изопропилового спирта температура реакции образования эфира равна 125—135°.

---

* Обработал J. Böhm.

Из бутиловых и высших спиртов этим методом получить простые эфиры нельзя, так как для этого необходима более высокая температура реакции, что способствует усилению распада алкилсерной кислоты с образованием алкена; одновременно протекают реакции полимеризации, обугливания и восстановления серной кислоты до SO_2. Отмечено также образование при этом сульфокислот и сульфатов вследствие побочных реакций[4].

Легкость образования простых эфиров возрастает от первичных спиртов к третичным, так что даже из смеси первичных и третичных спиртов можно получить смешанный эфир с хорошим выходом[5].

Наличие арильных радикалов поблизости от спиртовой группы очень сильно благоприятствует этерификации; например, дифенилкарбинол (бензгидрол), а еще легче трифенилкарбинол в спиртовом растворе этерифицируются уже в присутствии следов кислоты. В таких случаях достаточно действия хлористого водорода на холоду.

В некоторых случаях удается получать эфиры даже из ароматических спиртов, для чего применяют малые количества концентрированной серной кислоты или большие количества разбавленной кислоты (64—73%).

Другие многоосновные кислоты, как H_3PO_4, H_3AsO_4 и H_3BO_3, действуют аналогично серной кислоте.

Воду можно отщеплять от спирта способом, аналогичным описанному выше, т. е. также в присутствии серной кислоты, но затем удалять ее из сферы реакции в виде азеотропной смеси (с исходным спиртом или образующимся эфиром).

Применяемый для этого прибор (см. рис. 165, стр. 360) действует непрерывно, а наличие в нем водоотделителя позволяет следить за течением реакции по количеству образовавшейся воды.

Применяя вместо серной кислоты сульфокислоты, можно получить также простые эфиры высших спиртов, причем вышеупомянутые побочные реакции протекают лишь в незначительной степени[6].

Реакция с бензолсульфокислотой протекает при 135—145°[7, 8]. Нагреванием спиртов с малыми количествами (1—5%) *n*-толуолсульфокислоты получен целый ряд вторичных эфиров; реакции проводят при температуре в пределах от 90 до 100° для ароматических спиртов и до температуры кипения для алифатических спиртов[9].

2. **Каталитические методы**. Простые эфиры образуются в результате каталитического отщепления воды от спиртов в паровой фазе при пропускании их над Al_2O_3 при 240—260°, над $Al_2(SO_4)_3$ при 190—200°[10], над квасцами, ThO_2, W_2O_5 или фосфатом алюминия.

В этом случае образуются также и олефины, количество которых возрастает с повышением температуры реакции и повышением молекулярного веса спирта, как это видно из табл. 19 и 20.

Таблица 19

Влияние температуры на реакцию дегидратации спирта над окисью алюминия

Температура реакции °С	Прореагировало C_2H_5OH %	Выход эфира %	Выход этилена %
200	5	5	0
225	53	52	1
250	64	60,5	3,5
275	66	57	9,0
300	73	45	28,0
325	83	24	59,0
350	100	4	96,0

Таблица 20

Реакция дегидратации спиртов над прокаленными квасцами

Спирт	Выход эфира %	Выход алкена %
CH_3OH	96—98	2—4
C_2H_5OH	76	22
$н$-C_3H_7OH	54	46
$н$-$C_5H_{11}OH$	24	76
$CH_2{=}CHCH_2OH$	30	70

Выход эфиров при получении по этому методу в значительной степени зависит от катализатора. Так, над высокоактивной Al_2O_3 при 250° образуется 78—80%, а над прокаленными при 200° квасцами—75% этилового эфира.

Скорость образования эфиров из спиртов возрастает с повышением температуры, но при температуре выше 300° наблюдается образование большого количества олефинов.

Эфиры фенолов образуются труднее, но над ThO_2 эта реакция протекает легко; однако и здесь образуются побочные продукты.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ДЕЙСТВИЕМ ДИАЗОМЕТАНА НА ФЕНОЛЫ

Практически простейшим способом получения алкилариловых эфиров является действие диазоалканов на фенолы[11, 12]

$$RCHN_2 + HOAr \longrightarrow RCH_2OAr + N_2$$

На практике использование этого метода ограничивается главным образом применением его для получения метиловых эфиров, так как из диазоалканов только диазометан сравнительно легко доступен.

На скорость реакции с диазометаном влияет прежде всего подвижность водорода (кислотность) соединения, которое подвергается метилированию; поэтому с диазометаном легче всего реагируют кислоты, труднее—фенолы и енолы, а спирты практически не реагируют совсем. Производные спиртов, содержащие в молекуле несколько электроотрицательных заместителей, как, например, трихлорэтиловый спирт, а также тартроновая и мезовинная кислоты и их сложные эфиры, реагируют с диазометаном, но не в эфирном растворе, а в среде углеводородов, например в гептане и циклогексане[13].

В случае слабокислых фенолов реакцию также ведут не в эфире, а в гексане, гептане или циклогексане.

Вода и спирты каталитически ускоряют реакцию метилирования, однако вода, особенно в присутствии водородных ионов, вызывает побочную реакцию образования метанола:

$$CH_2N_2 + H_2O \longrightarrow CH_3OH + N_2$$

Выполнение метилирования. Раствор фенола в индифферентном растворителе, чаще всего в эфире, обрабатывают эфирным раствором диазометана. О протекании реакции свидетельствует выделение азота и исчезновение желтой окраски диазометана. Реакция считается законченной, когда желтое окрашивание диазометана исчезнет, а для окрашенных растворов,—когда прекратится выделение азота. После испарения эфира остается сырой продукт реакции. Выход—почти количественный.

Этот способ получения метиловых эфиров применяется только для обработки малых количеств веществ, главным образом очень ценных

ПОЛУЧЕНИЕ ЭФИРОВ ДЕЙСТВИЕМ ДИАЛКИЛСУЛЬФАТОВ НА ФЕНОЛЯТЫ

Действие диметил- или диэтилсульфатов на феноляты (или соли кислот) приводит к образованию соответствующих эфиров (простых или сложных)[14].

Выполнение реакции. Фенол (или кислоту) растворяют в теоретически необходимом количестве водного раствора едкого натра и, при перемешивании или встряхивании раствора, добавляют рассчитанное количество (иногда с небольшим избытком) диалкилсульфата. В большинстве случаев продукт реакции выделяется в виде осадка или масла; его промывают разбавленным раствором едкого натра, а затем обрабатывают обычным образом.

Реакция протекает легко на холоду или при слегка повышенной температуре, но при этом в реакцию вступает только одна алкильная группа диалкилсульфата.

Выход при метилировании диметилсульфатом достигает 100%. Преимуществом этого метода является также более низкая цена исходного продукта, т. е. диметилсульфата, по сравнению с ценой иодистого метила. Кроме того, благодаря более высокой температуре кипения диметилсульфата (188°) метилирование можно проводить тогда, когда иодистый метил (т. кип. 42°) не может быть применен.

Этилирование диэтилсульфатом протекает с меньшим выходом.

Метилирование спиртов диметилсульфатом дает значительно худшие результаты; так, например, бензиловый спирт дает соответствующий эфир с выходом около 75%, коричный спирт—около 50%, а борнеол и алифатические спирты—только около 15%. Поэтому метилирование фенолов диметилсульфатом можно проводить в спиртовом растворе.

Опыт показывает, что при пользовании едким натром получены лучшие выходы, чем при пользовании едким кали. Концентрация едкого натра практически не влияет на выход, однако скорость реакции возрастает с увеличением концентрации щелочи.

В случае применения в качестве метилирующего средства диметилсульфата можно, благодаря наличию щелочной среды, заменить кислотный радикал на метильную группу в одну стадию, то-есть сразу перейти от сложного эфира фенола к его метиловому эфиру; выходы при этом бывают даже лучше, чем при метилировании свободных фенолов.

Метилирование фенолов, чувствительных к действию едких щелочей, производят, постепенно вводя растворы щелочей в раствор или смесь фенола и диметилсульфата. Еще более мягким методом является метилирование в присутствии карбоната натрия или даже насыщенного раствора $KHCO_3$.

Метилирование сахаров осуществляется в присутствии $Ba(OH)_2$*.

Вещества, метилирующиеся с трудом в водных растворах, как, например, *о*-нитрофенолы или некоторые полиоксиантрахиноны, нагревают[15–17] в виде солей (например, натриевых) с диметилсульфатом при температуре от 110 до 160°.

Для веществ, метилирующихся особенно трудно, требуется применять большой избыток диметилсульфата (от 2 до 8 молей) и многократно повторять операцию; иногда бывает лучше применять твердый фенолят и вести нагревание под давлением.

Обе алкильные группы диметилсульфата можно ввести в реакцию обмена лишь при длительном кипячении реакционной смеси.

Для метилирования иногда применяют также метиловые эфиры других неорганических кислот, например H_3PO_4, HNO_3, H_2SO_3, $ClSO_3H$.

* См. работы Хэйуорта: Haworth W. H. и др., J. Chem. Soc., 1915, 1932.

Это же относится к солям алкилсерных кислот, в случае применения которых требуется, однако, проводить реакцию при повышенном давлении и температуре.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ДЕЙСТВИЕМ ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ НА АЛКОГОЛЯТЫ И ФЕНОЛЫ

$$RX + R'OMe \longrightarrow ROR' + MeX$$

Эта реакция открыта А. Вильямсоном[18—20]; пользуясь ею, можно этерифицировать спиртовые и фенольные гидроксильные группы в различных классах органических соединений; поэтому значение ее очень велико. Метод применяют для получения простых и смешанных эфиров с алкильными радикалами большего молекулярного веса, чем этил, а также для получения жирноароматических эфиров.

Экспериментальные условия проведения реакции изменяются в широких пределах прежде всего в зависимости от реакционной способности исходных веществ, а также и от легкости выделения продукта реакции.

Выполнение реакции. Алкоголят (или фенолят) в сухом виде или растворенный в соответствующем спирте (или суспендированный в индифферентном растворителе) и галоидный алкил (или соответствующее галоидопроизводное), взятый в небольшом избытке, помещают в колбу с обратным холодильником или в замкнутый сосуд и нагревают на бане. Конец реакции определяют по исчезновению щелочной реакции на влажную лакмусовую бумагу.

Лучше всего применять наиболее реакционноспособные иодистые алкилы (иодиды>бромиды>хлориды). Реакцию с бромистыми и хлористыми алкилами, проводимую в ацетоновом или спиртовом растворе, можно ускорить, добавляя 0,1—0,2 части (весовых) иодистого натрия или (что несколько хуже) иодистого калия.

Способность галоидопроизводных к реакции зависит также от алкила: наиболее активными радикалами являются аллил, бензил и эпиглицерил.

Если галоид стоит при двойной связи, реакция обмена протекает очень трудно.

При этой реакции, особенно в случае высокомолекулярных радикалов, в качестве побочных продуктов образуются ненасыщенные соединения. Так как склонность к образованию олефинов возрастает от первичных галоидных алкилов к третичным, то вторичные и третичные алкилы следует вводить в виде алкоголятов, а не галоидопроизводных. Способность к образованию олефинов возрастает также в ряду $Cl<Br<J$.

Часто большие трудности представляет получение алкоголятов из высших спиртов, из спиртов вторичных и третичных, а также алициклических, потому что эти алкоголяты трудно растворимы в соответствующих спиртах. В этих случаях следует применять мелко диспергированный натрий, калий или сплав натрия (1 часть) с калием (2 части), или же применять большой избыток спирта. Часто эту стадию реакции приходится повторять несколько раз, а спирт—регенерировать.

Частичной реакцией с полигалоидалканами можно получать галоидэфиры.

Подробности экспериментального проведения реакции при получении низших алифатических эфиров можно найти в работах Вюрца[21], а также Либена и Рссси[22].

В литературе[23, 24] описано также получение этим методом эфиров эргостерина, холестерина и их производных.

Жирноароматические эфиры получают из фенолятов (этилат натрия + + фенол) и галоидных алкилов, а не наоборот; это объясняется большей легкостью образования фенолятов по сравнению с образованием алкоголятов и большей подвижностью галоида в алифатических соединениях, чем в ароматическом ядре.

Как правило, реакция фенолятов с галоидными алкилами протекает так же легко, как с алкоголятами. Из *n*-нитробензилбромида получаются арил-*n*-нитробензоиловые эфиры, очень удобные для охарактеризования и идентификации фенолов[25]. Подобным же образом при действии хлоруксусной кислоты (и других алифатических галоидокислот) получаются кристаллические арилоксикислоты жирного ряда, также удобные для характеристики и идентификации фенолов.

Натриевые и калиевые соли сильнокислых фенолов не реагируют с галоидными алкилами. В этом случае применяются серебряные соли и иодистые алкилы, так как хлористые алкилы с трудом вступают в реакцию с солями серебра[26].

Некоторым упрощением этого метода является способ, при котором отпадает необходимость получения серебряной соли; реакцию проводят непосредственно с фенолом, окисью серебра и иодистым алкилом, иногда с добавлением небольшого количества метанола.

Другой модификацией этого метода, неприменимой, однако, для очень сильно кислых фенолов, является способ Клайзена (1919 г.), согласно которому смесь фенола, галоидного алкила и карбоната калия в соответствующем растворителе (лучше всего—ацетоне, взятом приблизительно в том же количестве, что и фенол) кипятят в колбе с обратным холодильником.

Характер растворителя может иметь решающее влияние на протекание реакции этерификации фенолов. В особенности это относится к реакциям с бромистым аллилом, бромистым циннамилом и галоидидами бензила. В недиссоциирующих растворителях (например, в бензоле, толуоле) эти галоидопроизводные реагируют с сухими фенолятами натрия и калия с образованием продуктов замещения в ядре. В метиловом спирте и других подобных растворителях реакция этерификации протекает нормально[27]. Подобное явление иногда наблюдается при этерификации двух- и трехосновных фенолов, особенно в случае, если гидроксильные группы находятся в мета-положении.

Следует упомянуть, что ароматические галоидопроизводные, содержащие нитрогруппы в орто- и пара-положениях, могут применяться для получения простых эфиров даже в отсутствие катализатора.

Найдено также, что при алкилировании соединений, существующих в различных таутомерных формах, из натриевых солей получаются иные производные (преимущественно C- или N-замещенные), чем из солей тяжелых металлов, например серебра (преимущественно O-производные).

Так как галоидные арилы обладают сравнительно малой реакционной способностью, реакция получения диариловых эфиров действием галоидных арилов на феноляты протекает трудно. Например, реакция между бромбензолом и фенолятом натрия требует температуры около 300°. Добавление малых количеств бронзы очень сильно понижает температуру реакции[28]. Феноляты калия реагируют легче, чем феноляты натрия.

Вместо фенолята калия для реакции можно брать смесь фенола с порошкообразным карбонатом калия.

Об активации галоида влиянием нитрогруппы, стоящей в орто- или пара-положении, см. выше.

84. ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР*

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \longrightarrow C_2H_5OSO_2OH + H_2O$$
$$C_2H_5OSO_2OH + C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5OC_2H_5 + H_2SO_4$$

Реактивы

Этиловый спирт	343 *г*
Серная кислота ($d=1{,}84$)	276 *г* (150 *мл*)
Едкий натр	5 *г*
Хлористый кальций, безводный	

Аппаратура

Колбы круглодонные	емк. 750 и 500 *мл*
Воронка капельная	
Холодильник длинный, лучше спиральный	
Колба Бунзена	
Горелка с предохранительной сеткой	
Воронка делительная	
Алонж	
Дефлегматор	

В круглодонную широкогорлую колбу (примечание 1) емкостью 750 *мл* помещают 150 *мл* этилового спирта, затем порциями добавляют, при перемешивании и охлаждении, 150 *мл* серной кислоты ($d=1{,}84$). Колбу закрывают пробкой (примечание 2), сквозь которую пропущены капельная воронка, термометр и трубка (примечание 3), соединяющая колбу с вертикально поставленным спиральным холодильником.

Приемником служит колба Бунзена, на боковой отвод которой надета каучуковая трубка, отводящая пары эфира в раковину водопровода. Сборник охлаждают водой со льдом. Ртутный шарик термометра и трубка капельной воронки должны быть погружены в жидкость (примечание 4).

В капельную воронку (примечание 5) вливают 300 *мл* этилового спирта. Содержимое колбы нагревают на горелке с предохранительной сеткой. Когда температура достигнет 140°, к смеси начинают по каплям приливать спирт с такой скоростью, чтобы, несмотря на начавшуюся отгонку эфира, уровень жидкости в колбе оставался постоянным (примечание 6). Температура не должна превышать 145° (примечание 7). По окончании приливания спирта смесь нагревают еще 5 минут, после чего горелку гасят.

Дистиллят, содержащий, кроме эфира, воду, спирт и сернистую кислоту, дважды промывают в делительной воронке 100 *мл* холодного 5%-ного раствора едкого натра. Эфирный слой после отделения дважды промывают 50%-ным раствором хлористого кальция, взятым в количестве, равном половине объема дистиллята.

Тщательно отделенный эфирный слой переливают в сухую склянку и сушат хлористым кальцием (не менее 30 *г*) в течение 4—5 часов. Высушенный эфир отфильтровывают от хлористого кальция и перегоняют с дефлегматором на водяной бане, собирая фракцию, кипящую при 33—38° (примечание 8).

Выход—около 135 *г* (66% от теоретического).

Эфир представляет собой подвижную бесцветную жидкость с т. кип. 34,6°; его температура замерзания равна —116°, $d_4^{20}=0{,}7135$, коэффициент лучепреломления $n_D^{20}=1{,}3538$. Пары эфира тяжелее воздуха (примечание 9) и образуют с ним легко взрывающиеся смеси.

Все работы с эфиром следует проводить вдали от огня.

Примечания

1. Вместо круглодонной широкогорлой колбы можно взять перегонную колбу.

---

* Проверил T. Brzozowski.

2. Следует избегать применения резиновых пробок, так как резина поглощает эфир и набухает.

3. Ввиду опасности пожара, а также ввиду быстрого таяния льда, применяемого для охлаждения приемника, рекомендуется соединять колбу с холодильником не слишком короткой трубкой (40—50 *см*) или помещать защитный экран между колбой и приемником.

4. Чтобы избежать выдавливания жидкости из колбы в капельную воронку, трубку последней не следует погружать в жидкость слишком глубоко; можно также загнуть конец трубки вверх.

5. Из соображений безопасности следует хорошо смазать кран капельной воронки.

6. Для облегчения контроля скорости подачи спирта можно отметить восковым карандашом уровень жидкости в колбе перед введением спирта.

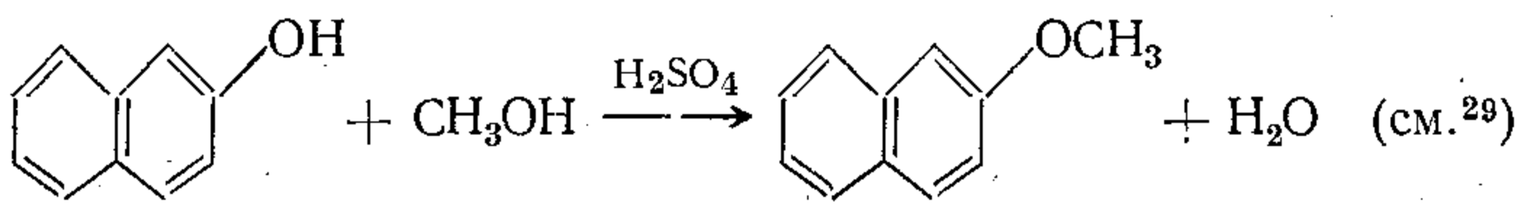
7. При более высокой температуре (около 170°) образуется этилен.

8. Ввиду возможности образования через некоторое время взрывчатых перекисей, возникающих при действии ультрафиолетовых лучей на эфир и при соприкосновении его с кислородом воздуха, эфир следует хранить в склянках из оранжевого стекла. Размер склянок следует выбирать так, чтобы эфир можно было употребить в один прием.

9. Плотность паров эфира относительно воздуха равна 2,585.

85. МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР β-НАФТОЛА*

(неролин)



(см.[29])

Реактивы

β-Нафтол, технический (см. работу 155, стр. 444)	145 *г*
Метиловый спирт, абсолютный	180 *мл*
Серная кислота, концентрированная	32 *мл*
Едкий натр	100 *г*
Метиловый спирт, чистый	400 *мл*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Холодильник обратный	
Колба коническая, широкогорлая	емк. 2 *л*
Мешалка механическая	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Колба Клайзена	емк. 500 *мл*
Холодильник воздушный	

В круглодонную колбу емкостью 500 *мл* помещают 145 *г* (1 моль) технического β-нафтола и вливают 180 *мл* абсолютного метилового спирта. По растворении большей части β-нафтола, осторожно перемешивая содержимое колбы постоянным встряхиванием ее, добавляют 32 *мл* концентрированной серной кислоты. Смесь сильно разогревается. Колбу помещают на глицериновую или воздушную баню и нагревают до кипения с обратным холодильником 6 часов. По истечении этого времени теплый (но уже не кипящий) раствор выливают в коническую колбу емкостью 2 *л*, содержащую раствор 50 *г* едкого натра в 500 *мл* воды, нагретый до 50°. Сырой неролин оседает в виде темного масла, которое тщательно перемешивают со щелочным раствором механической мешалкой (примечание 1). Перемешивание продолжают до полного затвердения масла. Полученный таким образом продукт в виде грязнопесочных комков неправильной формы отсасывают на воронке Бюхнера, после чего снова обрабатывают таким же, как и в первый раз, количеством раствора едкого

* Проверил J. Lange.

натра. Отфильтрованный неролин промывают водой до исчезновения щелочной реакции на лакмус, тщательно отжимают на фильтре и сушат при температуре не выше 50°.

Хорошо высушенный неролин очищают перегонкой в вакууме. Ввиду легкости затвердевания дистиллята перегонку ведут с воздушным холодильником; собирают фракцию, кипящую в пределах 160—180°/20 *мм* рт. ст. (примечание 2). Дистиллят после затвердевания имеет слегка желтоватую окраску. Для дальнейшей очистки его растворяют при нагревании в 400 *мл* метанола и кристаллизуют. Перекристаллизованный неролин имеет вид бесцветных пластинок с т. пл. 72° (примечание 3).

Выход составляет 100—110 *г* (62—72% от теоретического).

Примечания

1. Если раствор едкого натра недостаточно нагрет, может произойти моментальное затвердевание сырого неролина в момент вливания реакционной смеси в раствор. В этом случае колбу следует осторожно нагревать на водяной бане до тех пор, пока продукт не расплавится.

2. Перегонять неролин лучше всего в специальном приборе для перегонки твердых веществ.

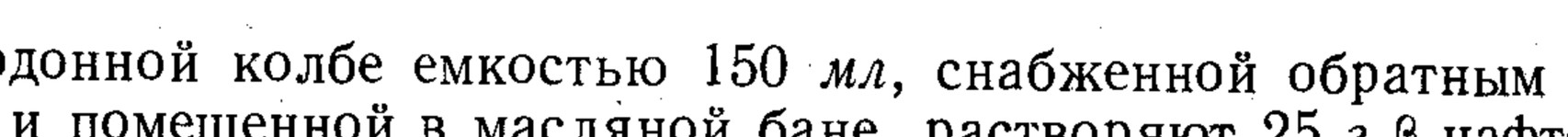
3. Непрореагировавший β-нафтол можно частично регенерировать. Для этого щелочные фильтраты после выделения сырого продукта осторожно подкисляют серной кислотой до кислой реакции на конго, причем β-нафтол выпадает в осадок. В этом случае можно, учитывая регенерированный β-нафтол, пересчитать выход неролина.

Другие методы получения

Неролин получают метилированием β-нафтола диметилсульфатом[29] или действием метилового спирта на β-нафтол под давлением[30].

86. ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР β-НАФТОЛА*

(новый неролин, бромелия)



Реактивы		Аппаратура	
β-Нафтол (см. работу 155, стр. 444)	25 *г*	Колба круглодонная	емк. 150 *мл*
Серная кислота (d=1,84)	10 *г* (5,5 *мл*)	Колба коническая	емк. 250 *мл*
Этиловый спирт	30 *г* (38 *мл*)	Холодильник обратный	емк. 500 *мл*
Едкий натр, 5%-ный раствор	90 *мл*	Стакан химический	
Этиловый спирт (для кристаллизации)		Прибор для перегонки с водяным паром	
		Баня масляная	

В круглодонной колбе емкостью 150 *мл*, снабженной обратным холодильником и помещенной в масляной бане, растворяют 25 *г* β-нафтола в 30 *г* горячего этилового спирта; затем в раствор осторожно вливают 10 *г* концентрированной серной кислоты. Смесь нагревают на водяной бане до 120° в течение 6 часов (термометр погружен в масло). По истечении указанного времени горячий раствор переливают в стакан, в который предварительно налито 250 *мл* воды, и дают массе закристаллизоваться. После этого водный слой сливают, а остаток тщательно промывают 90 *мл* горячего 5%-ного раствора едкого натра и дважды порциями

* Проверил J. Ciechanowski.

по 100 *мл* горячей воды. Во время промывания перемешивают сильно сплавившийся продукт стеклянной палочкой; каждый раз промывную жидкость отделяют декантацией (примечание 1).

Полученный таким образом сырой продукт перегоняют с перегретым до ~150° водяным паром. В случае необходимости его можно перекристаллизовать из спирта (примечание 2).

Выход этилового эфира β-нафтола—около 25 *г* (около 60% от теоретического).

Продукт имеет вид белых пластинок. Его раствор при сильном разбавлении имеет запах, напоминающий запах цветов померанца и акации, но более слабый и нежный, чем запах метилового эфира β-нафтола; т. пл. 37,5°, т. кип. 282°. Он растворим в большинстве органических растворителей; применяется для отдушки мыла.

Примечания

1. Цель этой операции заключается в очистке полученного эфира от не вошедшего в реакцию β-нафтола. При действии NaOH последний превращается в нафтолят натрия, растворимый в воде.

2. Этиловый эфир можно также очистить перегонкой в вакууме: т. кип. 140°/12 *мм* рт. ст.

Другие методы получения

Этиловый эфир β-нафтола получают из β-нафтола и этилового спирта в присутствии хлористого водорода[33, 34], из β-нафтола и этилсульфата калия[35], из β-нафтола и диэтилсульфата[16, 36, 37].

87. ФЕНОКСИАЦЕТОН*

$$C_6H_5OH + BrCH_2COCH_3 \longrightarrow C_6H_5OCH_2COCH_3 + HBr$$

Реактивы		Аппаратура	
Фенол (см. работу 153, стр. 442, и 162, стр. 459)	26 *г*	Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 500 *мл*
Бромацетон	53 *г*	Мешалка механическая с ртутным затвором	
Ацетон	100 *г*	Воронка капельная	емк. 100 *мл*
Карбонат калия	45,5 *г*	Холодильник обратный	
Иодистый калий	1,2 *г*	Прибор для вакуум-перегонки	
Сульфат натрия, безводный		Воронка Бюхнера	
		Колба Бунзена	
		Баня водяная	
		Колба коническая	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 45,5 *г* свежепрокаленного карбоната калия, 26 *г* (около 0,28 моля) фенола и 29 *г* сухого ацетона. Капельную воронку наполняют смесью 53 *г* (0,39 моля) бромацетона, 29 *г* ацетона и 1,2 *г* порошкообразного иодистого калия (примечание 1).

Колбу нагревают на водяной бане и к кипящей смеси, при энергичном перемешивании, приливают по каплям в течение двух часов раствор бромацетона. Постепенно темнеющую смесь нагревают и перемешивают еще 7 часов, затем охлаждают, осадок отсасывают и промывают ~40 *г* ацетона. Фильтрат сушат в течение 12—14 часов безводным сульфатом натрия, а затем, после отгонки растворителя, перегоняют в вакууме.

Феноксиацетон получается с почти количественным выходом.

* Проверил J. Woliński.

Температура кипения феноксиацетона 95—96°/9 *мм* рт. ст., 114—115°/12 *мм* рт. ст.; 121—122°/19 *мм* рт. ст.

Свежеперегнанный он представляет собой бесцветную жидкость; при длительном хранении окрашивается в красный цвет.

Примечание

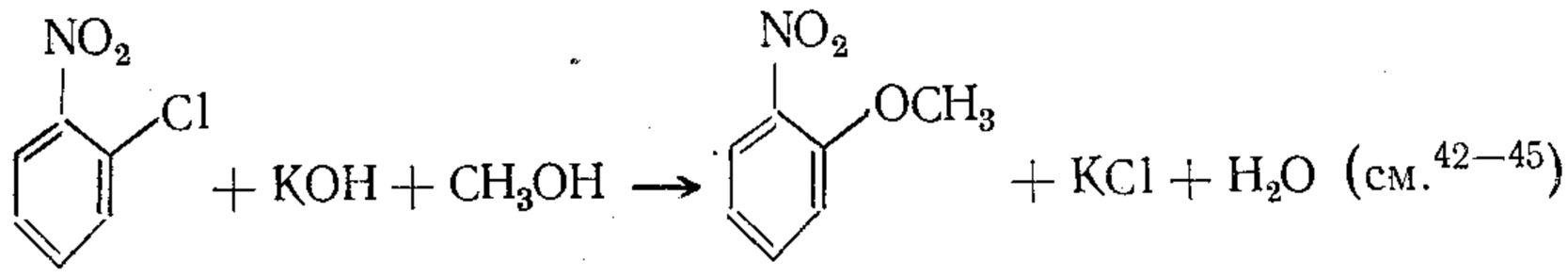
1. Эта смесь должна быть приготовлена не менее чем за 12 часов до начала реакции; в противном случае выход феноксиацетона резко падает.

Другие методы получения

Феноксиацетон получают также из хлорацетона и фенолята натрия в среде фенола[38] или толуола[39], из хлорацетона, фенола и карбоната калия в среде ацетона[40], а также из бромацетона и фенолята натрия в среде бензола[41].

88. *о*-НИТРОАНИЗОЛ*

(2-нитрофенилметиловый эфир)



Реактивы

о-Нитрохлорбензол	100 *г*
Едкое кали	36,5 *г*
Метиловый спирт	400 *мл*
Этиловый эфир	200 *мл*
Едкое кали	

Аппаратура

Автоклав с мешалкой или вращающийся автоклав на 15 *ати*	емк. 1 *л*
Колба Клайзена	емк. 500 *мл*
Колба перегонная	емк. 500 *мл*
Стакан химический	емк. 1 *л*
Воронка Бюхнера	
Холодильник Либиха	
Колба Бунзена	
Прибор для перегонки в вакууме	

В стакане емкостью 1 *л* растворяют 36,5 *г* (0,65 моля) едкого кали (примечание 1) в 400 *мл* метилового спирта. В метанольном растворе растворяют 100 *г* (0,63 моля) *о*-нитрохлорбензола (примечание 2).

Содержимое стакана переносят в автоклав емкостью 1 *л*, рассчитанный на 15 *ати*, снабженный механической мешалкой (можно также пользоваться вращающимся автоклавом), манометром и термометром. Содержимое автоклава нагревают 5 часов при 120—130°, причем давление возрастает до ~6,5 *ати*. После охлаждения содержимое автоклава переносят в стакан и отсасывают на воронке Бюхнера для отделения от хлористого калия, образовавшегося при реакции. Фильтрат переносят в колбу Клайзена емкостью 500 *мл*, метанол отгоняют (примечание 3), а остаток перегоняют в вакууме (примечание 4). Сырой *о*-нитроанизол разбавляют 200 *мл* эфира и сушат едким кали, после чего эфир отгоняют. *о*-Нитроанизол перегоняют под атмосферным давлением, собирая фракцию, кипящую при 258—265°.

Выход—около 70 *г* (70—75% от теоретического).

Продукт представляет собой оранжевую жидкость, мало растворимую в воде, растворимую в спирте и эфире.

Примечания

1. В случае применения избытка щелочи (как это рекомендуется в некоторых методиках) выход продукта снижается и образуются смолообразные вещества.

---

* Проверили E.Borowski, B. Liberek, Z. Ledóchowski.

2. Для очистки сырого *о*-нитрохлорбензола его рекомендуется перегнать в вакууме.

3. По мере отгонки метанола последний добавляют в колбу через капельную воронку или посредством автоматически действующего сифона.

4. Сырой *о*-нитроанизол кипит при 140—160°/20 *мм* рт. ст.

Другие методы получения

о-Нитроанизол получают нитрованием анизола, наряду с *п*-нитроанизолом[46], или метилированием *о*-нитрофенола иодистым метилом или диметилсульфатом[47].

89. ФЕНИЛОВЫЙ ЭФИР*

(дифенилоксид)

$$C_6H_5OH + KOH \longrightarrow C_6H_5OK + H_2O$$

$$C_6H_5OK + C_6H_5Br \xrightarrow{Cu} C_6H_5OC_6H_5 + KBr \quad (см.^{28})$$

Реактивы

Фенол (см. работу 153, стр. 442, и 162, стр. 459)	170 *г*
Бромбензол (см. работу 10, стр. 190)	157 *г*
Едкое кали	61 *г*
Медь в порошке	4 *г*
Серная кислота, 20%-ная	80 *г*
Едкое кали, 2%-ный раствор	400 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 500 *мл*
Мешалка с ртутным затвором	
Холодильник Либиха	
Холодильник обратный	
Воронка делительная	емк. 750 *мл*
Прибор для перегонки в вакууме	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную мешалкой, термометром и холодильником Либиха, помещают 170 *г* (1,8 моля) фенола и нагревают на асбестовой сетке до 42—45°. Когда фенол расплавится, нагревание прекращают, в колбу вносят 61 *г* (1,1 моля) мелко измельченного едкого кали (примечание 1) и включают мешалку. По растворении всей щелочи возобновляют нагревание, причем начинает постепенно отгоняться вода с фенолом. В течение 2—3 часов сильного нагревания температура смеси должна подняться до ~225° (примечание 2). Для полного обезвоживания смеси нагревание продолжают еще 1,5—2 часа при 225—250°. Всего отгоняется при этом около 50 *г* смеси фенола с водой (примечание 3).

Нагревание прекращают, холодильник Либиха заменяют обратным холодильником, вносят 4 *г* медного порошка, пускают вновь мешалку и вновь нагревают до 220°. Небольшими порциями в течение 3 часов через холодильник приливают 157 *г* (1 моль) сухого свежеперегнанного бромбензола (примечание 4). Температура при этом понижается; смесь вновь нагревают при 220° (примечание 5) в течение 3 часов, считая от времени введения последней порции бромбензола, затем охлаждают до 50° и, при перемешивании, приливают по каплям около 80 *г* 20%-ной серной кислоты до слабокислой реакции. Содержимое колбы отфильтровывают и осадок промывают на фильтре 50 *мл* воды. Нагретый до 50—60° объединенный фильтрат выливают в делительную воронку, нижний слой отбрасывают, а верхний подвергают фракционной вакуум-перегонке. Предгон содержит бромбензол и фенол. Главная фракция, которую собирают после резкого скачка температуры, состоит из фенилового эфира, загрязненного фенолом.

Из сырого фенилового эфира (примечание 6) фенол вымывают, перемешивая продукт 0,5 часа в стакане при 40—50° с 200 *г* 2%-ного рас-

* Проверили R. Bartoszewicz, B. Bielawski, M. Filipska.

твора едкого кали. После разделения слоев операцию эту повторяют вновь. Нижний, эфирный слой (примечание 7) промывают разбавленной соляной кислотой (до нейтральной реакции), затем водой. После сушки хлористым кальцием продукт перегоняют в вакууме, т. кип. 127°/10 *мм* рт. ст. и 139,5°/22 *мм* рт. ст.

Полученное бесцветное масло медленно закристаллизовывается. Выход фенилового эфира составляет 112—120 *г* (65—70% от теорет.). Несмотря на малую летучесть фенилового эфира, его можно перегонять с водяным паром (под атмосферным давлением он перегоняется при 259°). Он легко переохлаждается, при затравке очень эффектно кристаллизуется в виде крупных бесцветных столбиков. После перекристаллизации из спирта температура плавления фенилового эфира равна 27—28°.

Примечания

1. Можно применять техническое едкое кали в количестве, отвечающем 1,1 моля. С едким натром реакция протекает очень плохо.
2. Для достижения этой температуры колбу следует теплоизолировать асбестом.
3. В реакционном сосуде остается около 0,5 моля фенола, который служит растворителем.
4. Бромбензол следует вводить такими порциями, чтобы температура не падала ниже 190°.
5. Для получения хорошего выхода фенилового эфира необходима высокая температура. Условием достижения этой температуры является безводная среда.
6. Фениловый эфир, загрязненный фенолом, желтеет на свету и не кристаллизуется.
7. Во время разделения подкисленной реакционной смеси фениловый эфир находится в верхнем слое ввиду наличия в водном растворе большого количества бромистого калия.

Другие методы получения

Фениловый эфир получают из хлорбензола и фенола в автоклаве[48], из бромбензола, фенола и карбоната калия—в присутствии алюминия при 180—200°[49]. Технический метод получения фенилового эфира основан на нагревании хлорбензола с разбавлением раствора едкого натра при 300—400° под давлением около 100 *ати*[50]. Фениловый эфир образуется также при пропускании паров фенола над ThO_2 при 400°[51].

90. АНИЗОЛ*

$$C_6H_5ONa + CH_3OSO_2OCH_3 \xrightarrow{\text{на холоду}} C_6H_5OCH_3 + CH_3OSO_2ONa$$

$$C_6H_5ONa + CH_3OSO_2ONa \xrightarrow{\text{при нагревании}} C_6H_5OCH_3 + Na_2SO_4 \quad (\text{см.}^{52})$$

Реактивы

Фенол (см. работу 153, стр. 442, и 162, стр. 459)	47 *г*
Диметилсульфат	31,5 *г*
Бензол	50 *мл*
Едкий натр	22 *г*
Хлористый кальций	5 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Воронка капельная	емк. 50 *мл*
Воронка делительная	емк. 500 *мл*
Холодильник обратный	
Холодильник Либиха	
Колба для перегонки	емк. 100 *мл*
Колбы конические	емк. 100 и 200 *мл*
Дефлегматор	

* Проверила Z. Bańkowska.

В круглодонной колбе емкостью 500 *мл* приготовляют раствор 11 *г* (0,275 моля) едкого натра в 75 *мл* воды и в нем растворяют 23,5 *г* (0,25 моля) фенола. По охлаждении содержимого колбы до 15° к смеси приливают, при сильном встряхивании, в течение 15 минут 31,5 *г* (0,25 моля) диметилсульфата (примечание 1). Температура поднимается до ~40°. Затем, после 10-минутного встряхивания, к раствору добавляют раствор 23,5 *г* (0,25 моля) фенола и 11 *г* (0,275 моля) NaOH в 75 *мл* воды и содержимое колбы кипятят в течение 10 часов в колбе с обратным холодильником. По охлаждении отделяют в делительной воронке анизол, находящийся в верхнем слое, а нижний слой экстрагируют бензолом. Бензольный экстракт соединяют с полученным анизолом, сушат хлористым кальцием и после отгонки бензола (примечание 2) перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 154—156°.

Выход анизола составляет 38—40,5 *г* (70—75% от теоретического). Анизол—бесцветная жидкость.

Примечания

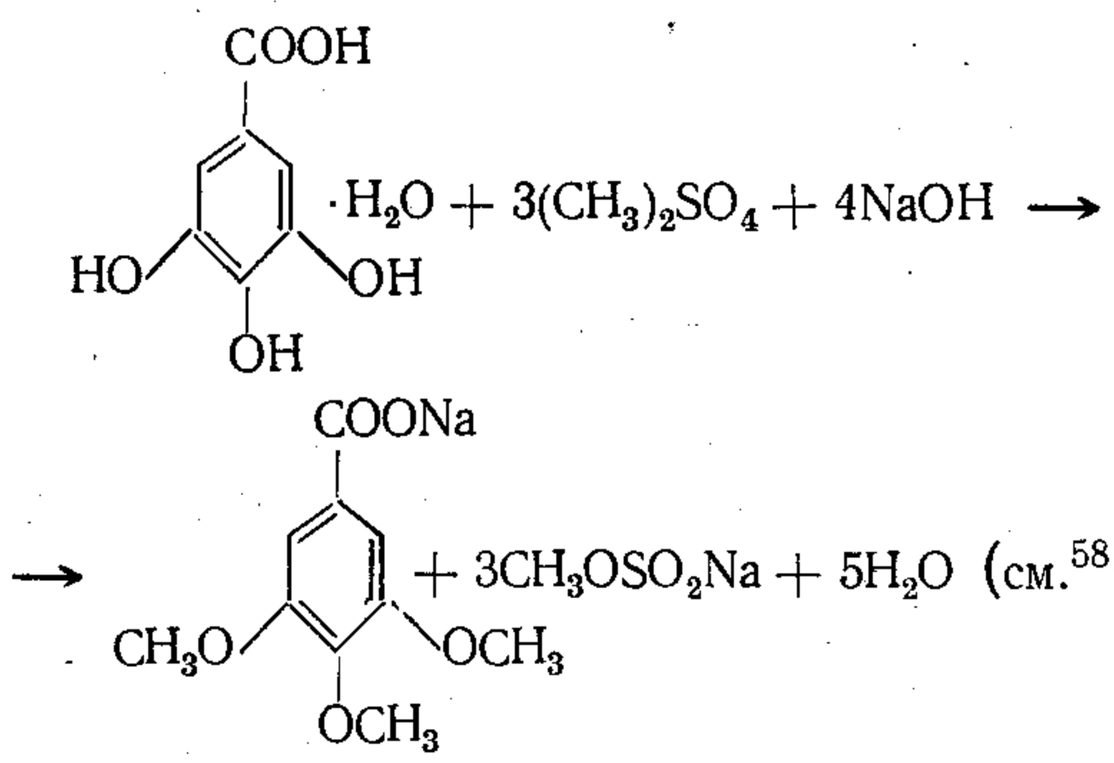
1. Диметилсульфат должен быть очищен непосредственно перед употреблением. Для этого его встряхивают несколько раз в делительной воронке с водой и льдом, а затем перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 186—188°.

2. Бензол следует отгонять из колбы с дефлегматором.

Другие методы получения

Анизол получают действием на фенол (или на его соли) хлористого метила[53], метилового спирта в присутствии α- или β-нафталинсульфокислоты[54], метилового спирта в присутствии трехфтористого бора[55, 56] или в присутствии борного ангидрида[57].

91. 3,4,5-ТРИМЕТОКСИБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА*



Реактивы

Галловая кислота (моногидрат)	50 *г*
Диметилсульфат	178 *г*
Едкий натр	100 *г*
Соляная кислота	
Активированный уголь	

Аппаратура

Колба круглодонная, с длинным горлом	емк. 1 *л*
Холодильник обратный	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Рубашка для обогрева воронки	
Колбы конические	

В круглодонную колбу с длинным горлом емкостью 1 *л* помещают 50 *г* (около 0,27 моля) галловой кислоты и раствор 80 *г* (2 моля) едкого натра в 500 *мл* воды. Во время приливания и растворения в колбу над

* Проверил J. Woliński.

поверхностью жидкости пускают ток светильного газа, который вытесняет воздух, препятствуя окислению и почернению раствора. Колбу закрывают и встряхивают до полного растворения кислоты. Затем приливают 89 *г* (0,71 моля) диметилсульфата и вновь встряхивают (в течение 20 минут), охлаждая ее время от времени, чтобы температура массы не превысила 30—35°. Через каждые несколько минут колбу открывают для выравнивания давления. После введения второй порции (89 *г*—0,71 моля) диметилсульфата температура может подняться до 40—45°; колбу продолжают встряхивать еще 30 минут.

Затем смесь нагревают до кипения в колбе с обратным холодильником в течение 2 часов, приливают раствор 20 *г* едкого натра в 30 *мл* воды и нагревают еще 2 часа, чтобы гидролизовать небольшие количества сложного эфира, образовавшегося во время реакции. Смесь охлаждают и подкисляют разбавленной соляной кислотой; выпавший осадок триметоксибензойной кислоты отсасывают и тщательно промывают холодной водой.

Продукт плавится в пределах 157—160°; это—достаточно чистый продукт, вполне применимый для дальнейшей переработки.

Выход составляет 50—52 *г* (89—92% от теоретического).

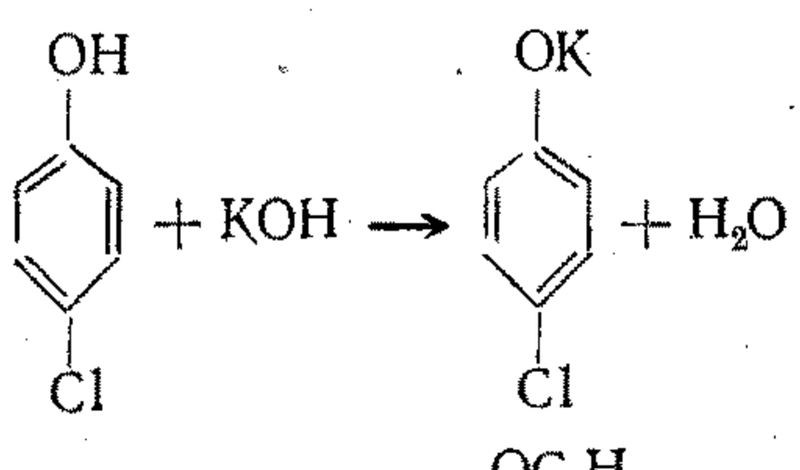
Для очистки 3,4,5-Триметоксибензойную кислоту можно перекристаллизовать из ~2 *л* воды с добавкой активированного угля.

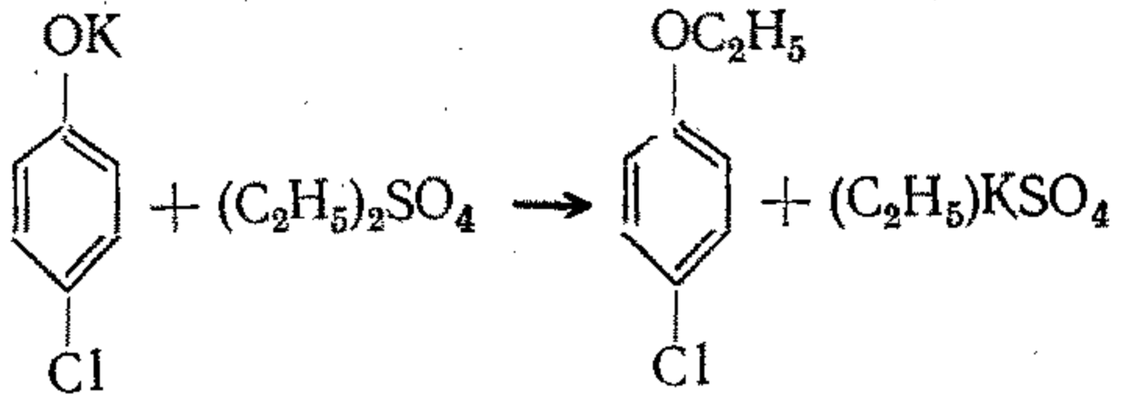
Выход чистого продукта составляет 41—43 *г* (73—76% от теоретического). 3,4,5-Триметоксибензойная кислота образует бесцветные иглы с т. пл. 166—167°.

Другие методы получения

3,4,5-Триметоксибензойную кислоту можно получить, метилируя сложный эфир галловой кислоты диметилсульфатом и гидролизуя продукт реакции[60].

92. *n*-ХЛОРФЕНЕТОЛ*





Реактивы

n-Хлорфенол	13 *г*
Едкое кали	13,5 *г*
Диэтилсульфат	17 *г*
Этиловый эфир	
Хлористый кальций, безводный	

Аппаратура

Склянка с притертой пробкой	емк. 200 *мл*
Колба круглодонная	емк. 250 *мл*
Холодильник обратный	
Воронка делительная	
Прибор для фракционной перегонки	
Воронка	
Колбы конические	

В склянке с притертой пробкой емкостью 200 *мл* растворяют 13 *г* (0,1 моля) *n*-хлорфенола в 120 *мл* 1 н. раствора едкого кали. Затем при

* Проверил J. Szychliński.

ливают 17 *г* (0,11 моля) диэтилсульфата и содержимое склянки тщательно перемешивают, сильно встряхивая (примечание 1). Смесь переносят в круглодонную колбу емкостью 250 *мл* с обратным холодильником и нагревают на сетке в течение 20—25 мин. до слабого кипения (примечание 2). По охлаждении содержимое колбы экстрагируют несколько раз эфиром в делительной воронке. Объединенные эфирные вытяжки сушат безводным хлористым кальцием, фильтруют и после отгонки эфира перегоняют оставшееся масло, собирая фракцию, кипящую при 210—214° (примечание 3).

Выход *п*-хлорфенетола—около 13,5 *г* (~85% от теоретического).

п-Хлорфенетол—бесцветная маслянистая жидкость с приятным характерным запахом. Кипит при 210—212°, летуч с водяным паром.

Примечания

1. Тщательное эмульгирование смеси и быстрое нагревание ее без разделения фаз повышают выход *п*-хлорфенетола.

2. Реакция этилирования экзотермична. В случае необходимости следует уменьшить пламя или на некоторое время убрать горелку. В процессе реакции на дне колбы выделяется бесцветное масло.

3. Этим же способом, соблюдая указанные стехиометрические соотношения, можно из *п*-бромфенола получить *п*-бромфенетол; выход—около 70%, т. пл. 4°, т. кип. 227—233°.

Другие методы получения

п-Хлорфенетол или *п*-бромфенетол можно получить хлорированием или бромированием фенетола действием PCl_5, PBr_5[61], брома[62, 63], алкилированием соответствующего *п*-галоидфенола иодистым этилом[64], а также из *п*-анизидина через диазосоединение по методу Зандмейера[65].

ЛИТЕРАТУРА

1. J. B. Senderens, C. r., **177**, 15 (1923).
2. J. B. Senderens, C. r., **151**, 392 (1910).
3. Schlatter, J. Ind. Eng. Chem., **12**, 1101 (1920).
4. L. Prunier, C., **1897**, II, 340; **1899**, II, 30.
5. J. F. Norris, G. W. Rigby, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2095 (1932).
6. П. П. Шорыгин, Я. Я. Макаров-Землянский, Ber., **65**, 1293 (1932).
7. F. Krafft, Ber., **26**, 2829 (1893).
8. Герм. пат. 69115.
9. R. Vernimmen, C., **1924**, II, 1341.
10. A. Mailhe, F. Godon, Bull. soc. chim., [4], **25**, 565 (1919); [4], **27**, 121 (1920).
11. H. Pechmann, Ber., **28**, 856 (1895); **31**, 501 (1898).
12. E. Fischer, K. Freudenberg, Ber., **46**, 1123 (1913).
13. E. Meerwein, T. Bersin, Ber., **62**, 1006 (1929).
14. F. Ullmann, P. Wenner, Ber., **33**, 2476 (1900).
15. C. Graebe, R. H. Aders, Ann., **318**, 367 (1901).
16. F. Ullmann, Ann., **327**, 114 (1903).
17. O. Fischer, H. Gross, J. prakt. Chem., [2], **84**, 371 (1911).
18. A. Williamson, Ann., **77**, 37 (1851).
19. A. Williamson, Ann., **81**, 73 (1852).
20. A. Williamson, J. Chem. Soc., **4**, 229 (1852).
21. A. Wurtz, Ann., **93**, 117 (1855).
22. A. Lieben, A. Rossi, Ann., **158**, 165 (1871); **165**, 110 (1873).
23. J. M. Heilbron, J. C. E. Simpson, J. Chem. Soc., **1932**, 268.
24. J. Obermüller, J. physiol. Chem., **15**, 44 (1891).
25. A. Reid и др., J. Am. Chem. Soc., **39**, 304 (1917); **42**, 615 (1920).
26. K. Auwers, A. J. Walker, Ber., **31**, 3040 (1898).
27. L. Claisen, F. Kremers, F. Roth, E. Tietze, Ann., **442**, 210 (1925).
28. F. Ullmann, P. Sponagel, Ber., **38**, 2211 (1905); Ann., **350**, 86 (1906).
29. B. Bobrański, R. Klimek, Podręcznik organicznej preparatyki chemicznej. Warszawa, 1935, стр. 83.

30. Gattermann, Ann., **244**, 72 (1888).
31. Schäffer, Ann., **152**, 286 (1869).
32. Davis, J. Chem. Soc., **77**, 35 (1900).
33. Liebermann, Hagen, Ber., **15**, 1428 (1882).
34. Lampe, Ber., **42**, 1416 (1909).
35. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 8, 1915, S. 331.
36. Ullmann, Ann., **340**, 208 (1905).
37. A. R. Cade, Chem. Met. Eng., **29**, 320 (1923).
38. R. Wehln, Ber., **35**, 3553 (1902).
39. B. Whitney, H. R. Henze, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1148 (1938).
40. Ch. D. Hurd, P. Perletz, J. Am. Chem. Soc., **68**, 38 (1946).
41. P. K. Calaway, H. R.. Henze, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1355 (1939).
42. Brand, J. prakt. Chem., [2], **67**, 155 (1903).
43. Fierz-David, Z. Blangen, Grundlagende Operationen der Farbenchemie Springer Verlag, Wien, 1952.
44. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, **8**, 342.
45. Швицер, Производство химико-фармацевтических и техно-химических препаратов, ОНТИ, 1934.
46. Cahours, Ann., **74**, 299 (1850).
47. Paul, Ang. Chem., **9**, 588 (1896).
48. Fritzsche, герм. пат. 269543; Frdl., **11**, 183 (1914).
49. Ray, Dutt, J. Ind. Chem. Soc., **5**, 107 (1928).
50. Marx, Wesche, герм. пат. 616825; Frdl., **21**, 272 (1935).
51. Sabatier, Mailhe, C. r., **151**, 493 (1910); **155**, 260 (1912).
52. Хайерс, Хеджер, Синтезы органических препаратов, т. I, Издатинлит, 1949, стр. 43.
53. C. Vincent, Bull. soc. chim., [2], **40**, 106 (1883).
54. B. M. Родионов, Bull. soc. chim., [4], **45**, 118 (1929).
55. J. Sowa, G. H. Hennion, J. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc., **57**, 709 (1935).
56. A. J. Kolka, R. R. Vogt, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1463 (1939).
57. P. Sabatier, A. Mailhe, C. r., **151**, 359 (1910).
58. M. T. Bogert, B. B. Coyne, J. Am. Chem. Soc., **51**, 571 (1929).
59. Ф. Маутнер, Синтезы органических препаратов, т. I, Издатинлит, 1949, стр. 406.
60. H. Will, Ber., **21**, 2022 (1882).
61. W. Autenrieth, P. Muehlinghaus, Ber., **39**, 4102 (1906).
62. A. Michaelis, Ber., **27**, 258 (1894).
63. Bodroux, C. r., **136**, 378 (1903).
64. F. Beilstein, A. Kurbatow, Ann., **176**, 30 (1875).
65. F. Swarts, J. chim. phys., **20**, 70 (1923).

ГЛАВА XVI

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ*

НЕПОСРЕДСТВЕННАЯ ЭТЕРИФИКАЦИЯ

$$RCOOH + HOR' \rightleftarrows RCOOR' + H_2O$$

Сложные эфиры образуются при действии кислот на спирты. Опыт показывает, что если в реакцию вводить эквимолекулярные количества исходных веществ, то около $^2/_3$ кислоты и спирта реагируют, образуя сложный эфир и воду; остальное количество кислоты и спирта остается неизменным, так как образующаяся вода вызывает гидролиз эфира и вследствие обратной реакции устанавливается состояние подвижного равновесия, определяемое некоторым коэффициентом. Фактором, ускоряющим установление состояния подвижного равновесия, являются ионы водорода, а также повышение температуры. Однако эти факторы, ускоряя течение реакции, не влияют на количественное соотношение кислоты и эфира в состоянии равновесия. Повысить выход эфира можно, применяя для реакции избыток кислоты или спирта; аналогичного эффекта можно достичь также, если удалять из сферы реакции образующийся эфир или воду.

В многочисленных, встречающихся в литературе прописях этерификации, как правило, учтены факторы, позволяющие проводить реакцию быстро и с хорошим выходом. Рекомендуется проводить реакции в присутствии ионов водорода и смещать равновесие в сторону образующегося эфира. Подбор каталитически действующей кислоты, ее количество, наконец, способ смещения равновесия выбирают в зависимости от природы этерифицируемой кислоты и исходного спирта, от физических свойств эфира, а также от стоимости применяемых реактивов.

Серная кислота очень часто применяется при реакциях этерификации. Уже небольшая добавка ее действует каталитически: введенная в больших количествах она связывает образующуюся воду, что благоприятно влияет на выход эфира. Чаще всего серная кислота применяется в количестве 5—10% от количества взятого в реакцию спирта[1].

Так, по известной прописи получения метилового эфира бензойной кислоты, на 30 *г* (0,25 моля) бензойной кислоты берут 80 *г* (2,5 моля) метилового спирта и 5 *г* концентрированной серной кислоты. Смесь нагревают, кипятят в течение 4 часов, отгоняют избыток спирта, а остаток выливают в воду. Эфир отделяют, промывают раствором карбоната натрия, затем водой, после чего сушат и перегоняют.

Иногда применяют большее количество серной кислоты. Этилацетат можно получать с хорошим выходом, вводя в реакцию на 60 *г* (1 моль) уксусной кислоты 54 *г* (1,11 моля) спирта и 37 *г* концентрированной серной кислоты. После 5 часов нагревания эфир отгоняют, промывают его карбонатом натрия и 50%-ным раствором хлористого кальция, затем сушат и перегоняют[2].

---

* Обработала J. Wąsowska.

В случае когда серная кислота может вызвать побочную реакци (галоидозамещенные кислоты, оксикислоты, ненасыщенные соединения) вместо нее можно применять ароматические сульфокислоты[3] (см. такж описание этерификации β-бромпропионовой кислоты[4]).

Столь же часто, как и серную кислоту, в качестве катализатор реакции этерификации применяют сухой хлористый водород[1]. В это случае спирт (чаще всего метиловый или этиловый) насыщают сухим хл ристым водородом и этим раствором обрабатывают кислоту или пр комнатной температуре, или при нагревании реакционной смеси до ки пения. Эфир выделяют, разбавляя спиртовой раствор водой, и очищаю обычным способом (см. этерификации *n*-аминобензойной и этоксиуксус ной кислот[5, 6]). Во многих случаях хорошие результаты дает применени 3%-ного спиртового раствора HCl. Этот метод применяется главным об разом в тех случаях, когда присутствие серной кислоты может вызват побочные реакции. Во многих случаях, особенно при работе с нестойким к нагреванию веществами, к этому способу прибегают вследствие возмож ности проводить реакцию на холоду (см. этерификацию ацетондикарбо новой кислоты[7, 8]).

Хорошего выхода эфира без применения избытка кислоты или спирт можно достигнуть, удаляя воду из сферы реакции в виде двойной ил тройной азеотропной смеси. Так, из смеси изоамиловый спирт—уксусная кислота—вода—сложный эфир отгоняют азеотроп с т. кип. 94°, имеющи состав: 0,788 моля воды и 0,212 моля сложного эфира. Если взять в реак цию эквимолекулярные количества кислоты и спирта, то после отгонки азеотропной смеси остается чистый эфир[9].

Для удаления воды в виде тройного азеотропа в реакционную смесь, состоящую из кислоты, спирта и небольшого количества серной кислоты или хлористого водорода, вводят толуол. Выделяющаяся во время реак ции вода образует со спиртом и толуолом низкокипящую тройную смесь (например, смесь этиловый спирт—толуол—вода кипит при 75°), которая отгоняется во время реакции. Дистиллят сушат карбонатом калия и вновь вводят в реакционную смесь. Если температура паров поднимается выше 78° (в случае этилового спирта), то это указывает на отсутствие спирта в смеси и, следовательно, на конец реакции. Образовавшийся сложный эфир отделяют от спирта и толуола перегонкой. Этерификация по этому методу дает очень хорошие результаты в случае дикарбоновых кислот, а также для ароматических кислот с карбоксильной группой в боковой цепи. Ароматические кислоты этерифицируются труднее и требуют боль ших количеств серной кислоты[10, 11]. Вместо толуола можно применять четыреххлористый углерод (этерификация щавелевой кислоты[12]) или бензол (этерификация молочной кислоты изопропиловым спиртом[13]).

Удалять воду из сферы реакции можно также и при помощи водо отнимающих неорганических солей. Для этого употребляют безводный сульфат алюминия[14, 15], беводный хлористый кальций (например, для эте рификации тридециловой кислоты[16]), безводный хлористый магний[17] или же другое водоотнимающее вещество.

Метод получения сложных эфиров из кислот и спиртов дает лучшие результаты в случае первичных спиртов, вторичные спирты реагируют несколько труднее, труднее всего вступают в реакцию третичные спирты. Аналогичное влияние на ход реакции оказывает и характер углеродного атома (первичный, вторичный или третичный), соседнего с подлежащей этерификации карбоксильной группой[18]. Кроме того, следует помнить о склонности третичных спиртов к реакции обмена гидроксильной группы на галоиды и к образованию простых эфиров, а также о возможности от щепления воды с образованием двойной связи.

В тех случаях, когда указанные методы оказываются неудовлетворительными, сложные эфиры можно получить: а) действием серебряных или натриевых солей кислоты на галоидные алкилы, б) действием спиртов на ангидриды или хлорангидриды кислот и в) реакцией алкоголиза.

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ИЗ ГАЛОИДНЫХ АЛКИЛОВ И СОЛЕЙ КИСЛОТ

Реакция получения сложных эфиров действием галоидных алкилов на соли карбоновых кислот протекает по уравнению:

$$RCOOMe + R'X \longrightarrow RCOOR' + MeX$$

Легче всего реагируют серебряные соли и иодистые алкилы. Однако часто удается получить хорошие результаты, применяя более дешевые натриевые или калиевые соли и хлористые алкилы.

Реакцию проводят или в присутствии растворителей, например бензола, толуола, хлороформа, эфира, уксусной кислоты, или же действуя избытком иодистого алкила непосредственно на соли (например, метиловый эфир пирролкарбоновой-2 кислоты[19]). Иногда реакция протекает уже на холоду, но чаще приходится нагревать смесь в течение нескольких часов, причем следует избегать доступа влаги. Известным примером реакции этого типа является получение ацетата гликоля из дибромэтана и ацетата калия (см. работу 119, стр. 382). Этот метод применим для этерификации кислот с карбоксильной группой, стоящей при третичном углеродном атоме. Применяется он также для этерификации спиртов и кислот сложного строения, чувствительных к действию минеральных кислот. Однако исходные вещества не должны содержать групп, легко реагирующих с галоидными алкилами, например аминогрупп.

Модификацией указанного метода является реакция с диалкилсульфатами, взятыми вместо галоидного алкила:

$$RCOONa + SO_4(R')_2 \longrightarrow RCOOR' + NaOSO_2OR'$$

Наиболее употребительны легко доступные диметилсульфат и диэтилсульфат. Органическую кислоту обычно растворяют в рассчитанном количестве или в избытке разбавленного раствора едкого натра и встряхивают с диалкилсульфатом. По окончании реакции смесь в случае необходимости подщелачивают и выделяют образовавшийся сложный эфир путем экстракции эфиром или фильтрованием, если он выпадает в виде осадка[20] (см. раздел «Получение эфиров действием диалкилсульфатов», стр. 339).

АЦИЛИРОВАНИЕ СПИРТОВ И ФЕНОЛОВ

Ацилирование спиров и фенолов при помощи ангидридов и хлорангидридов кислот является очень часто применяемым методом получения сложных эфиров:

$$RCOCl + R'OH \longrightarrow RCOOR' + HCl$$

$$(RCO)_2O + R'OH \longrightarrow RCOOR' + RCOOH$$

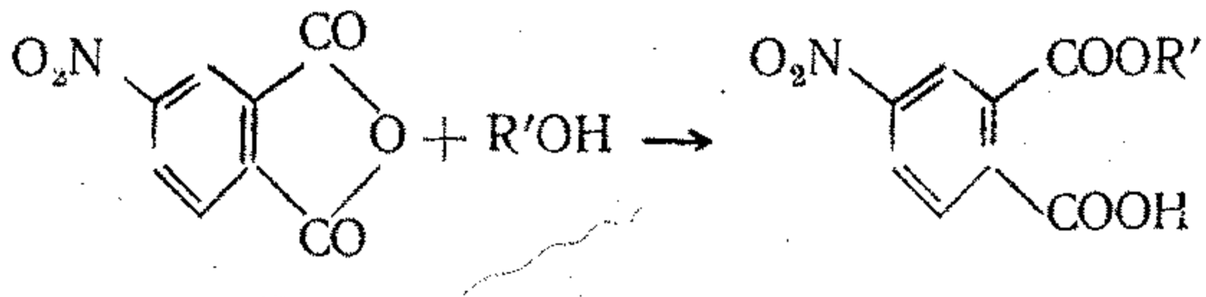
Хлорангидриды карбоновых кислот очень легко реагируют со спиртами и фенолами. На гидроксилсодержащее соединение действуют непосредственно хлорангидридом кислоты. Если реакция протекает слишком бурно, необходимо охлаждать смесь или применять растворители, например бензол, толуол и др. Остаток непрореагировавшего хлорангидрида удаляют, обрабатывая смесь раствором карбоната натрия. Полученный эфир очищают перегонкой или кристаллизацией. Часто хорошие

результаты получают, применяя в качестве растворителя пиридин, так как он связывает выделяющийся хлористый водород, что устраняет нежелательное воздействие последнего на чувствительные к нему соединения[21]. Этот способ особенно удобен для исчерпывающего ацилирования соединений, содержащих несколько гидроксильных групп (получение трибензоилглицерина[22], пентабутирилглюкозы[23]).

Ацилирование хлорангидридами, медленно реагирующими с водными растворами гидроокисей щелочных металлов (например, хлористым бензоилом, *n*-толуолсульфохлоридом), проводят в разбавленных растворах едкого натра или калия. Эта модификация реакции известна под названием реакции Шоттен—Баумана. Обычно реакцию проводят следующим образом. К раствору или взвеси спирта или фенола в 10%-ном растворе едкого натра приливают постепенно хлорангидрид кислоты. Если смесь разогревается, ее охлаждают водой со льдом. Обычно берут некоторый избыток хлорангидрида, который в щелочной среде медленно превращается в водорастворимую натриевую соль соответствующей кислоты. В процессе реакции смесь все время сильно перемешивают или встряхивают. Образующийся сложный эфир выделяется в виде масла или в виде кристаллического осадка. Ацилирование спиртов и фенолов хлорангидридами кислот находит широкое применение в препаративной органической химии, особенно тогда, когда бывает нужно быстро получить небольшие количества эфира для идентификации спирта или фенола. Обычно для этой цели служат эфиры *n*-нитробензойной кислоты[24] или 3,5-динитробензойной кислоты[25].

Ангидриды кислот реагируют со спиртами и фенолами значительно медленнее, чем хлорангидриды. На практике, для ацилирования гидроксильных групп как в спиртах, так и в фенолах, чаще всего применяют уксусный ангидрид. Ацилирование проводят, действуя ангидридом на оксисоединение непосредственно или в среде индифферентного растворителя (например, получение ацетилсалициловой кислоты см. работы 109, стр. 373, и 110, стр. 374). Реакцию можно ускорить, добавляя небольшое количество концентрированной серной кислоты, хлористого цинка или ацетата натрия. Добавка пиридина также благоприятно влияет на скорость ацилирования и на выход эфира[26, 27]. Длительность реакции и температуру устанавливают в зависимости от природы ацетилируемого соединения. В некоторых случаях реакционную смесь необходимо нагревать в течение нескольких часов, в других—наоборот, смесь следует выдерживать длительное время во льду. Ацетилирование уксусным ангидридом, как и реакцию Шоттен—Баумана, можно проводить в водно-щелочных растворах.

К рассматриваемоу типу реакций относится также действие спиртов на ангидриды двухосновных кислот; при этом образуются кислые эфиры, например:



АЛКОГОЛИЗ

Реакция обмена алкильного радикала в молекуле сложного эфира, называемая алкоголизом, является довольно редко применяемым методом получения сложных эфиров. Метод основан на разложении эфиров под действием спирта, идущем по уравнению:

$$RCOOR' + R''OH \rightleftarrows RCOOR'' + R'OH$$

Реакция обратима, и в зависимости от исходных веществ, условий ее проведения и стехиометрических соотношений реагентов устанавливается определенное состояние равновесия. Полученную смесь эфиров и спиртов обычно разделяют перегонкой. Фактором, катализирующим обмен, может явиться минеральная кислота; примером применения такой добавки может служить превращение жиров в метиловые эфиры жирных кислот[28], а также получение бутилового эфира олеиновой кислоты[29]. Эту реакцию катализируют также ионы OH^-. При добавлении небольшого количества едкого натра к спиртовому раствору сложного эфира реакция алкоголиза[30] значительно ускоряется. Подобным же образом действуют алкоголяты, образующиеся в спиртовом растворе сложного эфира при введении в него небольших количеств металлического натрия[31]. Путем алкоголиза можно получить такие эфиры, получение которых другими методами затруднительно ввиду малой стойкости кислоты, например изобутиловый эфир ацетоуксусной кислоты[32].

93. ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ*

(этилформиат)

Метод *а*

$$HCOOH + C_2H_5OH \overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons} HCOOC_2H_5 + H_2O \quad (см.^{33})$$

Реактивы

Муравьиная кислота, 80%-ная	57,5 *г*
Этиловый спирт, абсолютный	92 *г*
Серная кислота, концентрированная	41 *г*
Бикарбонат натрия, насыщенный раствор	50 *мл*
Поваренная соль, насыщенный раствор	50 *мл*
Сульфат натрия, безводный	6 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Холодильник обратный	
Дефлегматор	
Холодильник Либиха	
2 колбы конические	емк. 200 *мл*
Воронка делительная	емк. 250 *мл*
Алонж с боковым отводом	

В круглодонную колбу емкостью 500 *мл* с обратным холодильником вводят 57,5 *г* (1 моль) 80%-ной муравьиной кислоты, 92 *г* (2 моля) абсолютного этилового спирта и 41 *г* концентрированной серной кислоты (примечание 1); смесь нагревают на водяной бане до кипения в течение 10 часов. Обратный холодильник заменяют дефлегматором, соединенным с холодильником Либиха, и отгоняют фракцию, кипящую при 53—54° (примечание 2). Дистиллят вливают в делительную воронку и после встряхивания с 50 *мл* насыщенного раствора бикарбоната натрия отделяют нижний водный слой. К оставшемуся в делительной воронке верхнему слою сложного эфира приливают 500 *мл* насыщенного раствора поваренной соли, сильно встряхивают и после разделения слоев отделяют нижний слой раствора соли. Верхний, эфирный слой сушат над 5—6 *г* безводного сульфата натрия. После нескольких часов сушки жидкость фильтруют и перегоняют из перегонной колбы емкостью 200 *мл*, нагревая колбу на водяной бане (примечание 3).

Выход этилформиата составляет 50—60 *г* (67—81% от теорет.).

Эфир представляет собой бесцветную жидкость с т. кип. 53—54°.

---

* Проверил St. Malinowski.

Примечания

1. Серную кислоту вводят очень осторожно, лучше всего через обратный холодильник.

2. Если жидкость перегоняется и выше 54°, можно собирать фракцию до 62°.

3. Приемник соединяют с холодильником через алонж с боковым отводом; на отвод надевают длинную резиновую трубку, другой конец которой отводят в раковину, так как этиловый эфир муравьиной кислоты имеет низкую температуру кипения и является веществом легко воспламеняющимся.

94. ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ*

Метод *б*

$$HCOOH + C_2H_5OH \xrightarrow{CaCl_2} HCOOC_2H_5 + H_2O \quad (см.^{34})$$

Реактивы		Аппаратура	
Этиловый спирт	135 *мл*	Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Муравьиная кислота, 85%-ная (примечание 1)	124 *г*	Колонка дистилляционная Вигре	дл. 50 *см*
Хлористый кальций, кристаллический	25 *г*	Прибор для перегонки	
Карбонат калия	20 *г*		

Смесь 135 *мл* (2,3 моля) этилового спирта, 124 *г* (2,3 моля) 85%-ной муравьиной кислоты и 20 *г* хлористого кальция помещают в круглодонную колбу емкостью 500 *мл*, снабженную колонкой Вигре, и медленно нагревают на водяной бане. Вскоре начинает отгоняться этиловый эфир муравьиной кислоты. Температуру водяной бани регулируют так, чтобы обеспечить медленную и равномерную отгонку образующегося сложного эфира. Последний собирают в пределах 53—55° (примечание 2). Для дальнейшей очистки сырой продукт перегоняют над 20 *г* безводного карбоната калия, собирая фракцию, кипящую при 53—54°.

Выход сырого эфира—168 *г* (почти количественный, считая на муравьиную кислоту); после очистки выход—150 *г* (88% от теоретического).

Продукт представляет собой бесцветную подвижную жидкость с приятным эфирным запахом.

Примечания

1. Реакция протекает с удовлетворительным выходом также в случае применения менее концентрированной муравьиной кислоты (50—80%) и с 90%-ным спиртом. Можно применять технический хлористый кальций.

2. Полученный эфир достаточно чист и пригоден для многих целей. Его можно получить в еще более чистом виде, если перегонку вести с более эффективной колонкой. Для применения в реакции Гриньяра этиловый эфир муравьиной кислоты должен быть дополнительно высушен над фосфорным ангидридом.

Другие методы получения

Этиловый эфир муравьиной кислоты получают нагреванием смеси щавелевой кислоты, глицерина и этилового спирта[35], а также при реакции окиси углерода с алкоголятом натрия под давлением[36].

---

* Проверил J. Michalski.

95. ЭТИЛАЦЕТАТ*

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Реактивы

Этиловый спирт	225 *мл*
Уксусная кислота, ледяная	200 *мл*
Серная кислота, концентрированная	25 *мл*
Карбонат натрия, 2%-ный раствор	
Хлористый кальций	80 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 250 *мл*
Воронка капельная	
Холодильник Либиха	
Воронка делительная	емк. 500 *мл*
Баня водяная	

В круглодонную колбу емкостью 250 *мл*, содержащую 25 *мл* этилового спирта, постепенно вливают 25 *мл* концентрированной серной кислоты, охлаждая извне водой со льдом. Горло колбы закрывают пробкой; через пробку пропущена делительная воронка, нижний конец которой погружен в жидкость, и согнутая трубка, соединенная с длинным холодильником Либиха. Колбу нагревают на масляной бане до 140° и при этой температуре приливают по каплям смесь 200 *мл* (3 моля) этилового спирта и 200 *мл* (3 моля) уксусной кислоты со скоростью, равной скорости отгонки образующегося этилацетата, постоянно поддерживая температуру 140° (примечание 1). Реакция длится около 6 часов. Дистиллят (примечание 2) нейтрализуют 2%-ным раствором карбоната натрия, затем встряхивают с раствором 50 *г* хлористого кальция в 50 *мл* воды и оставляют на 24 часа над 30 *г* хлористого кальция. После фильтрования продукт отгоняют на водяной бане с холодильником Либиха. Температура кипения этилацетата 77°.

Выход—205 *г* (67% от теоретического).

Примечания

1. При более высокой температуре образуется также простой этиловый эфир.

2. Кроме этилацетата и воды, дистиллят содержит не вошедшие в реакцию уксусную кислоту и спирт.

Другие методы получения

Этилацетат можно получить из иодистого этила и ацетата натрия[37], из уксусного ангидрида и этилового спирта[38], из другого эфира уксусной кислоты путем алкоголиза действием этилового спирта[39]. Наряду с другими веществами этилацетат образуется в качестве главного продукта при реакции ацетальдегида с алкоголятом алюминия[40].

96. ИЗОАМИЛАЦЕТАТ**

$$CH_3COOH + HOCH_2CH_2CH(CH_3)_2 \overset{H_2SO_4}{\rightleftarrows} CH_3COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2 + H_2O \quad (\text{см.}^{41})$$

Реактивы

Изоамиловый спирт	44 *г*
Уксусная кислота, ледяная	36 *г*
Бензол	176 *г*
Серная кислота, концентрированная	10 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 750 *мл*
Насадка (см. рис. 165)	
Холодильник обратный	
Воронка делительная	емк. 750 *мл*
Стакан химический	емк. 750 *мл*
Дефлегматор	
Холодильник Либиха	
2 колбы конические	емк. 100 *мл*
Колбы перегонные	емк. 100 и 200 *мл*
Баня масляная	

* Проверила Z. Żmudzka.

** Проверили R. Przytycka, St. Malinowski.

В круглодонную колбу емкостью 570 *мл*, снабженную делительной насадкой *а* (рис. 165) и обратным холодильником, помещают 44 *г* (0,5 моля) изоамилового спирта, 36 *г* (0,6 моля) ледяной уксусной кислоты, 176 *г* бензола и 10 *г* концентрированной серной кислоты. Колбу нагревают на масляной бане, поддерживая температуру бани в пределах 140—150°. Конденсат, состоящий из бензола и образовавшейся во время реакции воды, попадает из обратного холодильника в делительную насадку, в которой расслаивается на бензольный и водный слои (примечание 1). Водный слой спускают, открывая время от времени кран насадки, а бензол по мере накопления постепенно стекает в колбу.

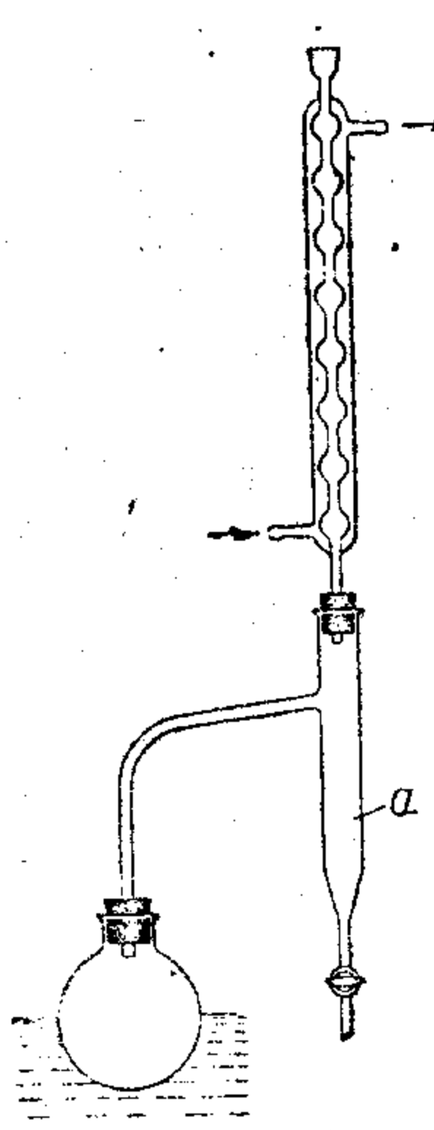


Рис. 165. Прибор с делительной насадкой (*а*).

Реакционную смесь нагревают 6—9 часов; всего выделяется 10—11 *мл* воды.

По окончании нагревания сливают бензол, собравшийся в насадке, а обратный холодильник вместе с насадкой заменяют дефлегматором с холодильником Либиха и от реакционной смеси отгоняют бензол (примечание 2). Остаток сильно встряхивают в делительной воронке емкостью 750 *мл* с 250 *мл* воды и нижний водный слой отделяют. Оставшийся в делительной воронке верхний эфирный слой встряхивают последовательно со 100 *мл* воды (примечание 3) и с 25 *мл* насыщенного раствора бикарбоната натрия.

После этого эфирный слой промывают 50 *мл* воды и сушат несколько часов над 6—7 *г* безводного сульфата натрия. Продукт перегоняют из перегонной колбы емкостью 200 *мл*, нагревая ее на масляной бане. Фракцию, кипящую до 110°, состоящую главным образом из бензола, отбрасывают; собирают фракцию, кипящую при 110—142°. Эту фракцию подвергают вторичной перегонке из колбы емкостью 100 *мл* и собирают фракцию, кипящую при 138—142°.

Выход изоамилацетата составляет 33—39 *г* (50,7—60% от теоретического). Изоамилацетат—бесцветная жидкость с т. кип. 138—142°.

Примечания

1. Больше всего воды выделяется в течение первых 2—3 часов реакции.

2. Отгоняется около 110—115 *г* бензола, что вместе с бензолом, спущенным из насадки, составляет около 130—135 *г*.

3. Если водный слой недостаточно хорошо отделяется от эфирного, следует добавить 10 *г* поваренной соли и тщательно перемешать.

97. ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ*

$$CH_2ClCOOH + C_2H_5OH \overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons} CH_2ClCOOC_2H_5 + H_2O \quad (см.^{42})$$

Реактивы

Хлоруксусная кислота (см. работу 1, стр. 181)	200 *г*
Этиловый спирт, абсолютный	120 *г*
Серная кислота, концентрированная	20 *мл*
Бикарбонат натрия, насыщенный раствор	50 *мл*
Хлористый кальций	20 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Холодильник обратный	
Трубка хлоркальциевая	
Прибор для обычной перегонки	
Колонка Вигре	

* Проверил J. Michalski.

Смесь 200 *г* (2,1 моля) хлоруксусной кислоты, 120 *г* (2,6 моля) абсолютного этилового спирта и 20 *г* концентрированной серной кислоты помещают в круглодонную колбу с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой и нагревают 6 часов. По охлаждении смесь выливают в 1 *л* холодной воды. Эфирный слой отделяют и промывают 50 *мл* насыщенного раствора бикарбоната натрия. Сырой этиловый эфир хлоруксусной кислоты сушат в течение ночи над безводным хлористым кальцием и перегоняют, собирая фракцию 142—143°.

Выход—195 *г* (75% от теоретического, считая на хлоруксусную кислоту).

Этиловый эфир хлоруксусной кислоты представляет собой бесцветную подвижную жидкость с острым запахом, напоминающим запах фруктов; раздражает слизистую оболочку.

Другие методы получения

Этиловый эфир хлоруксусной кислоты получают также из трихлорэтилена путем гидролиза этилдихлорвинилового эфира[43].

98. ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ*

(диэтилоксалат)

$$\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} + 2C_2H_5OH \longrightarrow \begin{matrix}COOC_2H_5\\|\\COOC_2H_5\end{matrix} + 2H_2O$$

Реактивы		Аппаратура	
Щавелевая кислота, кристаллическая	63 *г*	Колба круглодонная	емк. 750 *мл*
Этиловый спирт	97 *г*	Насадка (см. рис. 165)	
Бензол	117 *г*	Холодильник обратный	
		Холодильник Либиха	
		Баня масляная	
		Колба Клайзена	
		Прибор для перегонки в вакууме	
		Рубашка водяная	
		Алонж двурогий	
		2 приемника	емк. 100 *мл*
		Колба коническая	емк. 300 *мл*

В круглодонную колбу емкостью 750 *мл* с делительной насадкой *а* (см. рис. 165) и обратным холодильником помещают 63 *г* (0,5 моля) кристаллической щавелевой кислоты, 97 *г* (~2 моля) этилового спирта и 117 *г* (1,5 моля) бензола. Колбу нагревают на масляной бане, поддерживая температуру бани в пределах 125—130°. Содержимое колбы закипает, и в обратный холодильник попадают пары бензола и выделившейся в результате реакции воды, которая образует с бензолом азеотроп. Конденсат из обратного холодильника стекает в делительную насадку, в которой дистиллят разделяется на два слоя: бензольный и водный. Нижний водный слой время от времени спускают, открывая кран насадки (примечание 1). Верхний бензольный слой стекает в реакционную колбу через трубку, соединяющую насадку с колбой. Колбу нагревают 14—15 часов (примечание 2), затем заменяют делительную насадку (примечание 3) и обратный холодильник насадкой для перегонки и холодильником Либиха и отгоняют под атмосферным давлением бензол, собирая 45—50 *мл* дистиллята, причем температура паров доходит до 90°. После отгонки бензола содержимое колбы перегоняют в вакууме; при этом колбу начинают

* Проверили R. Przytycka, St. Malinowski.

нагревать на масляной бане лишь тогда, когда остаточное давление достигнет величины 25 *мм* рт. ст.

Первую фракцию собирают при 105—107°/25 *мм* рт. ст. Она состоит из остатков неперегнавшегося под атмосферным давлением бензола и из побочных продуктов реакции. Когда температура перегонки достигнет 105—107°/25 *мм* рт. ст., собирают главную фракцию 98—101°/21 *мм* рт. ст. или 78—81°/9 *мм* рт. ст. (примечание 4). Если во время первой перегонки температура кипения была несколько ниже, то полученный дистиллят подвергают вторичной перегонке в том же аппарате и собирают фракцию, кипящую точно в указанных пределах.

Выход диэтилоксалата составляет 63—65 *г* (86—89% от теорет.).

Диэтилоксалат—бесцветная жидкость с т. кип. 105—107°/25 *мм* рт. ст., 98—101°/21 *мм* рт. ст., 78—81°/9 *мм* рт. ст.

Примечания

1. Большая часть воды выделяется в течение первых 3—4 часов. Эта вода содержит некоторое количество спирта.

2. В течение 14—15 часов нагревания выделяется в общей сложности 80—90 *мл* воды со спиртом.

3. Бензол, находящийся в насадке, можно удалить сразу, открыв кран насадки, и не вливая его в колбу Клайзена. Этими способом отделяется 40—50 *г* спирта.

4. Для лучшего уточнения температуры кипения можно перегнать полученный щавелевокислый эфир под атмосферным давлением, при котором его температура кипения равна 184—186°.

Другие методы получения

Этиловый эфир щавелевой кислоты можно получить, применяя в качестве обезвоживающего средства четыреххлористый углерод[44], толуол, трихлорэтилен, эфир или хлороформ[45].

Можно его получать также из безводной щавелевой кислоты и абсолютного этилового спирта[46] или из кристаллической щавелевой кислоты, спирта и хлористого водорода[47].

99. ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ЦИАНУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ*

$$ClCH_2COONa + NaCN \longrightarrow CNCH_2COONa + NaCl$$

$$CNCH_2COOH + C_2H_5OH \longrightarrow CNCH_2COOC_2H_5 + H_2O \quad (см.^{48})$$

Реактивы

Хлоруксусная кислота (см. работу 1, стр. 181)	94,5 *г*
Карбонат натрия	54 *г*
Цианистый натрий	55,2 *г*
Соляная кислота, 30%-ная	150 *г*
Серная кислота	5 *г*
Этиловый спирт	215 *мл*
Этиловый спирт, абсолютный	175 *мл*
Бензол	200 *мл*

Аппаратура

Колба круглодонная, с широким горлом	емк. 1 *л*
Колба круглодонная	емк. 250 *мл*
Колба Бунзена	
Воронка делительная	емк. 500 *мл*
Колба Клайзена, с дефлегматором	емк. 250 *мл*
Прибор для перегонки в вакууме	
Дефлегматор	
Мешалка механическая	
Баня водяная	
Воронка Бюхнера	
Холодильник обратный	
Холодильник Либиха	

В открытой круглодонной колбе емкостью 1 *л* растворяют 94,5 *г* (1 моль) хлоруксусной кислоты в 135 *мл* воды. Раствор нагревают до

* Проверила N. Porowska.

50°, нейтрализуют 54 *г* (0,525 моля) карбоната натрия и охлаждают до комнатной температуры.

Одновременно в колбе емкостью 250 *мл* растворяют 55,2 *г* (1,1 моля) цианистого натрия в 140 *мл* воды, нагревая до 55°, и затем охлаждают до комнатной температуры.

К раствору хлорацетата натрия, при сильном механическом перемешивании, осторожно приливают раствор цианистого натрия. Смесь сильно разогревается; колбу следует охлаждать холодной водой так, чтобы температура реакции не превышала 95° (примечание 1).

После приливания цианистого натрия раствор 5 минут перемешивают и 5 минут нагревают до кипения (примечание 2). Затем его охлаждают водой и, при постоянном перемешивании, подкисляют 150 *г* соляной кислоты ($d=1,15$); *работать под тягой—выделяется* HCN! Колбу снабжают дефлегматором и капилляром (примечание 3) и помещают на водяную баню, нагретую до 50—60° (примечание 4). Раствор упаривают в вакууме (15—20 *мм* рт. ст.) как можно более полно (примечание 5).

К остатку приливают 115 *мл* этилового спирта; выпавший осадок хлористого натрия отсасывают на воронке Бюхнера и промывают двумя порциями по 50 *мл* этилового спирта. Спиртовой раствор переливают в ту же круглодонную колбу емкостью 1 *л*, с которой работали вначале, к колбе присоединяют дефлегматор и растворитель отгоняют в вакууме на водяной бане, нагретой до 45—50° (примечание 6).

После отгонки спирта и воды к раствору приливают 115 *мл* абсолютного этилового спирта и 3,5 *г* концентрированной серной кислоты (примечание 7) и смесь нагревают 3 часа в колбе с обратным холодильником на водяной бане.

Продукт реакции подвергают повторной перегонке, которую проводят указанным выше способом. В колбе остается масло, к которому приливают 60 *мл* абсолютного спирта и 1,4 *г* серной кислоты, затем нагревают 2 часа (с обратным холодильником). После этого вновь отгоняют спирт в вакууме на водяной бане. Масло переливают в делительную воронку и нейтрализуют избыток кислоты концентрированным раствором карбоната калия. Верхний слой полученного эфира отделяют, а водный слой четыре раза экстрагируют бензолом. (Из водного слоя выделяется около половины всего продукта.)

Отделенный сложный эфир объединяют с бензольным экстрактом и переливают в колбу Клайзена на 250 *мл*. После отгонки растворителя на водяной бане колбу Клайзена переносят на масляную баню и перегоняют полученный эфир, собирая фракцию, кипящую при 91—92°/10 *мм* рт. ст. (примечание 8).

Выход этилового эфира циануксусной кислоты (97—98%-ного) составляет 94—95 *г* (82—84% от теоретического).

Примечания

1. В случае слишком бурной реакции может образоваться соль гликолевой кислоты.

2. Раствор принимает темно-желтую или бронзовую окраску.

3. При упаривании раствора выпадает обильный осадок хлористого натрия, что вызывает сильное подбрасывание жидкости. Ввиду этого необходимо применять дефлегматор.

4. При более высокой температуре циануксусная кислота может разложиться.

5. Под конец выпаривания в дистилляте обнаруживается некоторое количество хлористого водорода.

6. При более высокой температуре бани образуется этиловый эфир малоновой кислоты.

7. После введения спирта и серной кислоты может выпасть некоторое количество хлористого натрия; его можно не отфильтровывать.

8. Температура кипения полученного эфира 97—98°/16 *мм* рт. ст.; 101—102°/19 *мм* рт. ст. или 107—108°/27 *мм* рт. ст.

Другие методы получения

Этиловый эфир циануксусной кислоты получают также из этилового эфира хлоруксусной кислоты и цианистого калия[49—51].

100. ДИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ*

(диэтилмалонат)

$$CNCH_2COONa + 2H_2SO_4 + 2C_2H_5OH \longrightarrow CH_2(COOC_2H_5)_2 + NH_4HSO_4 + NaHSO_4 \quad (см.^{52,53})$$

$$(NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HCl)$$

Реактивы

Натриевая соль циануксусной кислоты (см. работу 150А, стр. 437)	825 *г*
Серная кислота, концентрированная	748 *мл*
Этиловый спирт	765 *г* (956 *мл*)
Бензол	500 *мл*
Карбонат натрия, 10%-ный раствор	300 *мл*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 6 *л*
Холодильник обратный	
Воронка делительная	емк. 5 *л*
Прибор для обычной перегонки	
Прибор для перегонки в вакууме	
Прибор для поглощения хлористого водорода	
Баня масляная	

Натриевую соль циануксусной кислоты получают из 472,5 *г* хлоруксусной кислоты, как описано в работе 150А, стр. 437.

В круглодонную колбу емкостью 6 *л*, снабженную обратным холодильником и термометром, вливают 956 *мл* (765 *г*, 16 молей) этилового спирта. Колбу охлаждают и через холодильник вливают порциями 748 *мл* (1378 *г*, 13,5 моля) концентрированной серной кислоты. Кислоту следует приливать медленно, встряхивая время от времени содержимое колбы, так, чтобы температура смеси не превысила 40°. Раствор охлаждают до 20° и, сняв холодильник, быстро всыпают 825 *г* сухой натриевой соли циануксусной кислоты, после чего вновь присоединяют обратный холодильник. Прибор помещают под тягу и колбу встряхивают. Температура смеси быстро повышается, и начинает выделяться хлористый водород (примечание 1). Когда температура перестанет повышаться за счет теплоты реакции, колбу начинают медленно нагревать на масляной бане до температуры кипения жидкости. Эту температуру поддерживают 4—5 часов, время от времени встряхивая колбу (примечание 2). Охладив затем смесь до 30—40°, добавляют 500 *мл* бензола, колбу встряхивают, вливают в нее 2 *л* воды и в делительной воронке отделяют водно-спиртовой слой от бензольно-эфирного (примечание 3). Бензольный экстракт нейтрализуют, промывая 10%-ным водным раствором карбоната натрия, насыщенного поваренной солью (примечание 4), а затем водой. Бензольный экстракт перегоняют сперва под атмосферным давлением до 90°, а затем в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 80°/4 *мм* рт. ст., $d=1{,}055—1{,}061$ (примечание 5).

Выход диэтилового эфира малоновой кислоты—450 *г* (56% от теоретического, считая на хлоруксусную кислоту). Продукт представляет собой бесцветную жидкость с фруктовым запахом.

* Проверили A. Sacha, Z. Eckstein.

Примечания

1. Реакция экзотермична. Выделяющийся хлористый водород можно поглощать током воды (см. рис. 88, стр. 95).

2. К этому времени практически прекращается выделение хлористого водорода.

3. Водно-спиртовой слой можно экстрагировать еще 2 раза порциями по 250 *мл* бензола, это позволяет повысить выход продукта до 60—65% от теоретического.

4. Это облегчает разделение слоев. Воду для промывания также следует насытить поваренной солью.

5. Диэтилмалонат имеет температуру кипения 82—84°/8 *мм* рт. ст. или 90°/15 *мм* рт. ст. Под атмосферным давлением он кипит при 198—199°, при этом, однако, слегка разлагается, желтеет и приобретает неприятный запах.

Другие методы получения

Диэтиловый эфир малоновой кислоты образуется при этерификации малоновой кислоты этиловым спиртом в присутствии хлористого водорода[54]; получают его также из кальциевой соли малоновой кислоты (трудно растворимой в воде) действием этилового спирта и концентрированной соляной кислоты в присутствии безводного хлористого кальция. Диэтиловый эфир малоновой кислоты, кроме того, образуется при декарбоксилировании этилового эфира оксалилуксусной кислоты[55] или при одновременном гидролизе и этерификации циануксусной кислоты в присутствии спирта и серной кислоты[55—57].

101. ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ*

$$C_6H_5COOH + HOC_2H_5 \rightleftarrows C_6H_5COOC_2H_5 + H_2O \quad (см.^{58})$$

Реактивы

Бензойная кислота	122 *г*
Этиловый спирт	92 *г*
Бензол	270 *мл*
Серная кислота, концентрированная	3,5 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 1 *л*
Колба Клайзена	емк. 250 *мл*
2 колбы круглодонные	емк. 150 *мл*
Алонж двурогий (паук)	
Холодильник Либиха	
Холодильник обратный	
Стакан химический	емк. 250 *мл*
Насадка (см. рис. 165)	
Воронка делительная	емк. 1 *л*
Баня масляная	

В круглодонную колбу емкостью 1 *л* с делительной насадкой (см. рис. 165) и обратным холодильником помещают 122 *г* (1 моль) бензойной кислоты, 92 *г* (2 моля) этилового спирта, 270 *мл* бензола и 3,5 *г* концентрированной серной кислоты. Колбу нагревают на масляной бане до кипения в течение 12 часов. Смесь паров бензола, спирта и выделившейся во время реакции воды конденсируется в обратном холодильнике. Конденсат собирается в делительной насадке, где и расслаивается. Верхний бензольный слой стекает обратно в реакционную колбу; нижний слой, состоящий из образовавшейся воды и небольшого количества спирта, по мере накопления спускают, открыв кран насадки. Обычно после 7—8 часов кипячения вода перестает отслаиваться. Общий объем водного слоя составляет обычно 23—26 *мл*. После 12 часов нагревания содержимое колбы охлаждают, переливают в колбу меньших размеров, соединяют ее с насадкой для перегонки и холодильником Либиха и отгоняют 275 *мл*

* Проверил St. Malinowski.

жидкости, состоящей из бензола и избытка этилового спирта. Остаток переливают в колбу Клайзена на 250 *мл* с холодильником Либиха, двурогим алонжем (пауком) и двумя приемниками по 150 *мл*. Колбу помещают на масляную баню, прибор соединяют с ртутным манометром и водоструйным насосом. После включения насоса начинают нагревать баню. Первую фракцию собирают до температуры 101°/20 *мм* рт. ст. Получают 9—11 *г* предгона, состоящего из остатков неотогнавшегося под атмосферным давлением бензола и спирта. После этого собирают главную фракцию в пределах 101—103°/20 *мм* рт. ст.

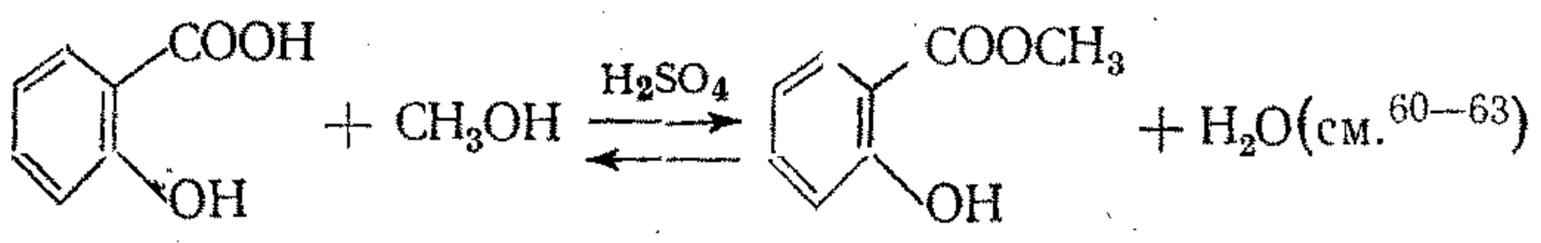
Выход этилового эфира бензойной кислоты—146 *г* (97% от теоретического, считая на бензойную кислоту).

Продукт имеет вид бесцветной жидкости, обладает характерным сильным запахом, т. кип. 70—71°/4 *мм* рт. ст., 86,5°/10 *мм* рт. ст., 101,5°/10 *мм* рт. ст., 108°/30 *мм* рт. ст.

Другие методы получения

Этиловый эфир бензойной кислоты можно получить из бензойной кислоты и этилового спирта, пропуская в их смесь газообразный хлористый водород[59].

102. МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ*



Реактивы

Салициловая кислота (см. работу 80, стр. 329)	34,5 *г*
Метиловый спирт, безводный	80 *г* (100 *мл*)
Серная кислота, концентрированная	18,4 *г* (10 *мл*)
Карбонат натрия, безводный	25 *г*
Сульфат магния, безводный	5 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 300 *мл*
Колба коническая	емк. 50 *мл*
Колба перегонная, с низко припаянной отводной трубкой	емк. 75 *мл*
Воронка делительная	емк. 500 *мл*
Холодильник обратный	
Холодильник Либиха	
Холодильник воздушный	
Баня водяная	
Баня воздушная	

В круглодонную колбу емкостью 300 *мл* помещают 34,5 *г* (0,25 моля салициловой кислоты и 80 *г* (100 *мл*, 2,5 моля) безводного метилового спирта. К этой смеси медленно, при сильном встряхивании, прибавляют 10 *мл* (18,4 моля) концентрированной серной кислоты. К колбе присоединяют обратный холодильник и нагревают смесь на водяной бане до слабого кипения в течение 6 часов. Затем обратный холодильник заменяют холодильником Либиха и, нагревая на водяной бане, отгоняют избыток метилового спирта. После охлаждения содержимое колбы встряхивают в делительной воронке с 300 *мл* воды и дают отстояться. Нижний, водный слой сливают, а масло промывают последовательно 25 *мл* воды (примечание 1), концентрированным раствором карбоната натрия—до щелочной реакции на лакмус (примечание 2) и вновь водой. Промытый продукт сушат 5 *г* безводного сульфата магния (5 часов). Жидкость фильтруют через маленький фильтр в перегонную колбу (с низко припаянной отводной трубкой), которая соединена с воздушным холодильником. Продукт перегоняют (нагревать на асбестовой сетке), собирая фракцию, кипящую при 221—224°. Лучше вести перегонку в вакууме; в этом случае собирают фракцию при 115—117°/20 *мм* рт. ст.

---

* Проверил J. Ciechanowski.

Выход метилового эфира салициловой кислоты—около 32 *г* (~84% от теоретического).

Продукт представляет собой бесцветную жидкость с т. пл. —8,6° и т. кип. 223° или 101°/12 *мм* рт. ст. Он имеет запах плющевого (гаультериевого) масла; растворим в спирте и других органических растворителях, а также в не слишком концентрированных растворах едкого калия; из последних он может быть вновь осажден и получен в неизменном виде при подкислении. С раствором хлорного железа дает красное окрашивание.

Примечания

1. Если при промывании полученного сложного эфира водой или раствором карбоната натрия вследствие малой разности удельных весов обеих жидкостей образуется эмульсия, к ней следует добавить около 10—15 *мл* четыреххлористого углерода и сильно встряхнуть. Тогда слой четыреххлористого углерода, содержащий растворенный сложный эфир, легко отделится и осядет на дно делительной воронки. Этот слой спускают и обрабатывают далее, как указано в прописи.

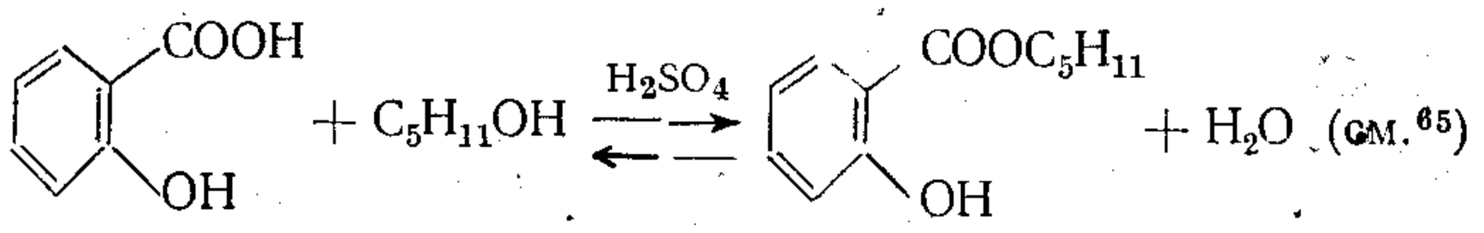
2. Во время промывания продукта раствором карбоната натрия выделяется углекислота; ввиду этого воронку нельзя закрывать пробкой.

Другие методы получения

Метиловый эфир салициловой кислоты получают из салициловой кислоты и метилового спирта в присутствии хлористого водорода[64].

103. ИЗОАМИЛОВЫЙ ЭФИР САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ*

(коммерческие названия: орхидея, трефоль)



Реактивы

Салициловая кислота (см. работу 80, стр. 329)	34,5 *г*
Изоамиловый спирт	220 *г* (270 *мл*)
Серная кислота, концентрированная	18,4 *г* (10 *мл*)
Карбонат натрия, безводный	25 *г*
Сульфат магния, безводный	8 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Колба коническая	емк. 100 *мл*
Колба Клайзена	емк. 100 *мл*
Холодильник обратный	
Холодильник Либиха	
Воронка делительная	емк. 1 *л*
Баня воздушная	
Прибор для перегонки в вакууме	

Изоамиловый эфир салициловой кислоты получают тем же способом, который описан для получения метилового эфира салициловой кислоты (см. работу 102, стр. 366). Отличие заключается в том, что избыток изоамилового спирта (примечание 1) отгоняют не на водяной бане, а на воздушной или просто на сетке, сырой же продукт реакции перегоняют в вакууме.

Выход изоамилового эфира салициловой кислоты—около 24 *г* (81% от теоретического).

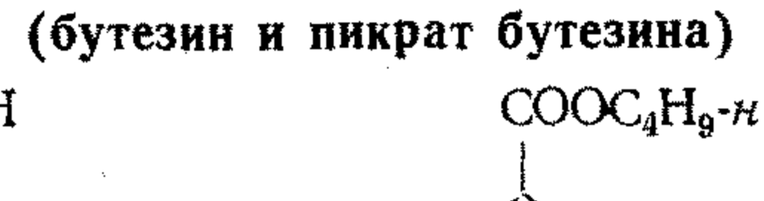
Продукт представляет собой бесцветную жидкость с запахом, напоминающим запах клевера и некоторых видов орхидей; т. кип. 276—277°/743 *мм* рт. ст., 151—152°/15 *мм* рт. ст. В воде почти нерастворим, растворяется в спирте, эфире и хлороформе (примечание 2).

---

* Проверил J. Ciechanowski.

Примечания

1. Для этерификации берут технический спирт (из сивушных масел) в состав которого входят два амиловых спирта: первичный изоамиловый спирт $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$ с т. кип. 131° и вторичный бутилкарбинол*



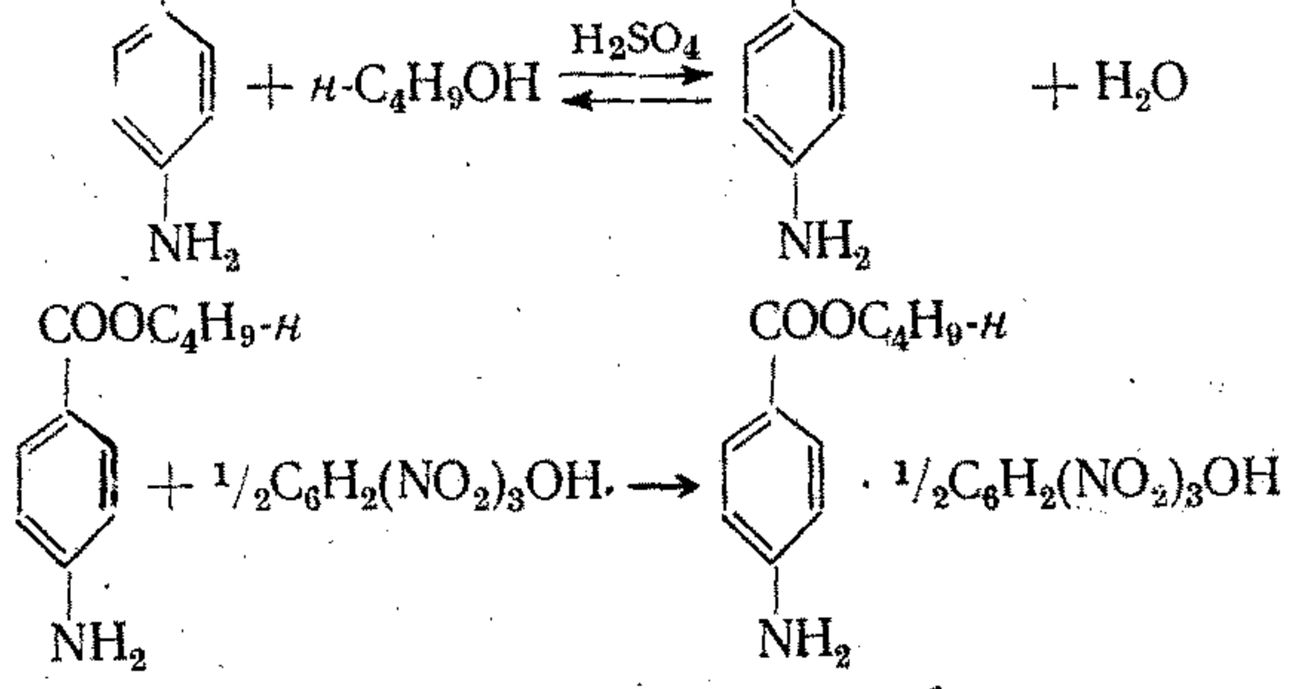
2. Полученный сложный эфир является смесью эфиров соответствующих спиртов, указанных в примечании 1.

Другие методы получения

Изоамиловый эфир салициловой кислоты можно получить из салициловой кислоты и изоамилового спирта также и в присутствии хлористого водорода[66] или из метилового эфира салициловой кислоты, пятихлористого фосфора и амилового спирта[67].

104. *н*-БУТИЛОВЫЙ ЭФИР *п*-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЕГО ПИКРАТ**

(бутезин и пикрат бутезина)



Реактивы

п-Аминобензойная кислота (см. работу 214, стр. 554)	13,7 *г*
н-Бутиловый спирт	49 *г*
Серная кислота, 92%-ная	12,8 *г*
Пикриновая кислота	5,72 *г*
Этиловый спирт	100 *мл*
Бензин легкий	500 *мл*
Аммиак, 25%-ный раствор	15 *мл*

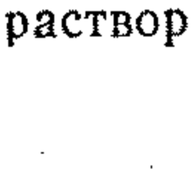
Аппаратура

Колба круглодонная, с длинным горлом	емк. 500 *мл*
2 колбы конические	емк. 750 *мл*
Колба коническая	емк. 200 *мл*
Колба Бунзена	емк. 200 *мл*
Холодильник обратный	
Холодильник Либиха	
Воронка Бюхнера	
Воронка обыкновенная	
Рубашка для обогрева воронки	
Прибор для перегонки с водяным паром	

А. *н*-Бутиловый эфир *п*-аминобензойной кислоты

В круглодонную колбу емкостью 500 *мл*, с обратным холодильником, помещают 13,7 *г* (0,1 моля) *п*-аминобензойной кислоты и 49 *г* (0,66 моля) *н*-бутилового спирта. После тщательного перемешивания реагентов к смеси приливают 12,8 *г* (0,115 моля) 92%-ной серной кислоты и нагревают до кипения в течение 6 часов. Образовавшаяся в первой стадии реак-

---

* Термин вторичный относится не к спирту в целом, а к бутильному радикалу — вторичный бутил  CH. (*Примечание редактора.*)

** Проверила N. Porowska.

ции суспензия сульфата *п*-аминобензойной кислоты через 2 часа исчезает, и раствор приобретает темно-розовую окраску.

По окончании реакции в колбу вливают 100 *мл* воды и смесь перегоняют с водяным паром; при этом регенерируется около 30 *г н*-бутилового спирта, образующего в дистилляте верхний слой.

Содержимое колбы после отгонки охлаждают в воде со льдом. Из раствора кристаллизуется сульфат *н*-бутилового эфира *п*-аминобензойной кислоты, который отсасывают на воронке Бюхнера и промывают несколько раз холодной водой.

Выход сырого продукта с т. пл. 184—189° составляет 19 *г*.

Сырой сульфат можно перекристаллизовать из воды (примечание 1). Чистый продукт плавится при 187—189° с разложением.

Сырой сульфат эфира *п*-аминобензойной кислоты растворяют в горячей воде и осторожно подщелачивают примерно 16 *мл* концентрированного раствора аммиака. Из раствора выпадает свободный бутезин в виде масла, затвердевающего при температуре около 45°; суспензию бутезина в воде охлаждают в струе холодной воды, отсасывают на воронке Бюхнера, сушат в вакуум-эксикаторе и кристаллизуют из легкого бензина (примечание 2).

Выход составляет 13,5—14 *г* (70—72% от теоретического, считая на *п*-аминобензойную кислоту); т. пл. 58—59°.

Б. Пикрат бутезина

В конической колбе емкостью 200 *мл* к 100 *мл* этилового спирта прибавляют 5,72 *г* (0,025 моля) сухой пикриновой кислоты и 9,66 *г* (0,05 моля) бутезина. Смесь нагревают до кипения в колбе с обратным холодильником на водяной бане в течение 15 минут, раствор охлаждают до комнатной температуры и вливают его по каплям в 700 *мл* холодной воды. Из смеси выпадает обильный мелкокристаллический светло-желтый осадок пикрата. Его отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе.

Выход—14,7 *г* (95% от теоретического); т. пл. 110—111,5°.

Примечания

1. Для получения свободного бутезина кристаллизация сырого сульфата излишня.

2. Сырой бутезин можно перегнать в вакууме; т. кип. 173—174°/8 *мм* рт. ст.

Другие методы получения

Бутезин можно получить из *п*-аминобензойной кислоты и бутанола в присутствии хлористого водорода[68], из бутилового эфира *п*-нитробензойной кислоты путем восстановления железом и соляной кслотой[69], а также из натриевой или калиевой соли *п*-аминобензойной кислоты и хлористого бутила[70]

105. АМИЛНИТРИТ*

$$2C_5H_{11}OH + 2NaNO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2C_5H_{11}ONO + Na_2SO_4 + 2H_2O \text{ (см.}^{71}\text{)}$$

Реактивы

Амиловый спирт	77 *г*
Нитрит натрия	38 *г*
Серная кислота, концентрированная	25 *г*
Бикарбонат натрия	1 *г*
Сульфат натрия, безводный	1 *г*
Хлористый натрий	

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 500 *мл*
Воронка капельная	
Воронка Бюхнера	
Прибор для перегонки в вакууме	
Мешалка	

* Проверила Z. Żmudzka.

В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром, достигающим почти до дна колбы, помещенную в охладительную смесь, вливают раствор 38 *г* (0,55 моля) нитрита натрия в 150 *мл* воды. Когда температура раствора понизится до 0°, к нему по каплям приливают смесь 15 *мл* воды, 25 *г* (0,5 моля) концентрированной серной кислоты и 77 *г* (0,5 моля) амилового спирта. Колебания температуры не должны превышать ± 1°, приливание смеси к раствору нитрита длится около 2 часов. После 15-часового стояния отфильтровывают выделившийся осадок сульфата натрия, в делительной воронке отделяют слегка желтоватый слой амилнитрита от воды (примечание 1), промывают его раствором бикарбоната натрия, раствором хлористого натрия, сушат безводным сульфатом натрия и перегоняют в вакууме: т. кип. 29°/40 *мм* рт. ст., 104°/760 *мм* рт. ст.

Выход—45 *г* (80% от теоретического).

Примечание

1. Вдыхание паров амилнитрита вызывает головные боли и боли в сердце. Его следует хранить в сухом и холодном месте не более двух недель с момента получения. Продукты разложения амилнитрита содержат воду, окислы азота, амиловый спирт и полимеры валерианового альдегида.

106. МОНОАЦЕТАТ И ДИАЦЕТАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ*

$$[C_6H_{10}O_5]x \xrightarrow[ZnCl_2]{CH_3COOH} [C_6H_9O_5CH_3CO]x$$

$$[C_6H_{10}O_5]x \xrightarrow[ZnCl_2]{CH_3COOH} [C_6H_8O_5(CH_3CO)_2]x \quad (\text{см.}^{72-76})$$

Реактивы

Уксусная кислота, ледяная	112,5 *г* (108 *мл*)
Уксусный ангидрид	60 *г*
Уксусная кислота, 50%-ная	
Хлопок	6 *г*
Хлористый цинк, безводный	12 *г*

Аппаратура

Стакан химический	емк. 250 *мл*
Стакан толстостенный	емк. 6 *л*

В стакане емкостью 250 *мл* растворяют 12 *г* безводного хлористого цинка в 48 *мл* ледяной уксусной кислоты. К этому раствору небольшими порциями прибавляют 6 *г* хлопка (с хорошими капиллярными свойствами); каждый раз берут очень маленькую порцию хлопка и погружают ее при помощи термометра в жидкость так, чтобы все волокна пропитались жидкостью, прежде чем будет введена новая порция хлопка. После введения всего количества хлопка смесь оставляют на 10—15 минут, затем в 5 приемов приливают 60 *г* уксусного ангидрида, тщательно перемешивая массу стеклянной палочкой. Стакан закрывают часовым стеклом и ставят в сушильный шкаф, поддерживая температуру 50° в течение 48 часов, после чего содержимое стакана делят на две равные части, из которых выделяют далее моноацетат и диацетат целлюлозы.

А. Моноацетат целлюлозы

Половину раствора разбавляют, добавляя к нему постепенно (5 раз по 12 *мл*) ледяную уксусную кислоту. Полученный раствор медленно выливают в 4 *л* воды при очень энергичном перемешивании. Осадок моноацетата целлюлозы промывают несколько раз декантацией дистиллиро-

* Проверил J. Ciechanowski.

ванной водой до полного удаления кислоты, после чего его отжимают досуха в руках и сушат в сушильном шкафу при 50°.

Б. Диацетат целлюлозы

Другую часть раствора обрабатывают 50%-ной уксусной кислотой, взятой в количестве, равном 15% от объема раствора, и оставляют на 12—16 часов, поддерживая температуру около 50°. Образовавшийся густой сироп выливают в 4 *л* воды и промывают так, как в предыдущем случае. Отмытый продукт сушат в сушильном шкафу при 50°.

Общий выход—около 6 *г*.

Смесь ацетатов целлюлозы представляет собой бесцветную комковатую массу, похожую на целлюлозу. Плавится в пределах 150—270° в зависимости от степени деполимеризации.

Диацетат целлюлозы растворяется в ацетоне, метилэтилкетоне, эфирах муравьиной и уксусной кислот и многих других растворителях. При смачивании небольшим количеством ацетона образуется студенистая масса. Почти не горюч и довольно устойчив к действию кислот. Щелочами легко гидролизуется. В сравнении с нитратами целлюлозы менее устойчив к действию воды.

Другие методы получения

Ацетат целлюлозы получают, действуя на отходы целлюлозы (линтерс) уксусной кислотой и уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты. Так как задержать реакцию на стадии диацетата трудно, ее обычно доводят до конца, т. е. до получения триацетата, а затем отщепляют одну ацетильную группу.

107. ДИНИТРАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ*

$$[C_6H_{10}O_5]x \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} [C_6H_8O_3(ONO_2)_2]x \quad (\text{см.}^{77,78})$$

Реактивы

Серная кислота ($d=1{,}84$)	64,5 *г* (35 *мл*)
Азотная кислота ($d=1{,}4$)	35 *г* (25 *мл*)
Этиловый спирт	
Бумага фильтровальная	5 *г*

Аппаратура

Стакан химический	емк. 200 *мл*
Стакан толстостенный	емк. 4 *л*
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Баня водяная	

В стакан емкостью 200 *мл* помещают 25 *мл* концентрированной азотной кислоты ($d=1{,}4$) и осторожно приливают 35 *мл* концентрированной серной кислоты ($d=1{,}84$). Листы фильтровальной бумаги разминают до тех пор, пока они не станут совсем мягкими, после чего их измельчают. Отвешивают 5 *г* приготовленной таким образом бумаги и постепенно, по нескольку кусочков, вносят в смесь кислот, тотчас же погружая в нее бумагу при помощи термометра. Температура реакционной массы в течение всей реакции должна быть ниже 35°. Реакционную смесь оставляют на 1 час, после чего смесь кислот декантируют в ~500 *мл* воды. Стакан, содержащий нитроцеллюлозу, как можно быстрее наполняют водой из-под крана и его содержимое быстро выливают в стакан емкостью 4 *л*, в который предварительно налито 3 *л* воды. Нитроцеллюлозу промывают несколько раз водой путем декантации, затем суспендируют в этиловом

* Проверил J. Ciechanowski.

спирте. После четырехкратного промывания этиловым спиртом продук отсасывают досуха на воронке Бюхнера.

Выход—около 6 *г*.

Динитрат целлюлозы—бесцветная аморфная масса, растворима во многих органических растворителях, например в ацетоне, сложны эфирах, смеси эфира со спиртом (2 : 3) и др.

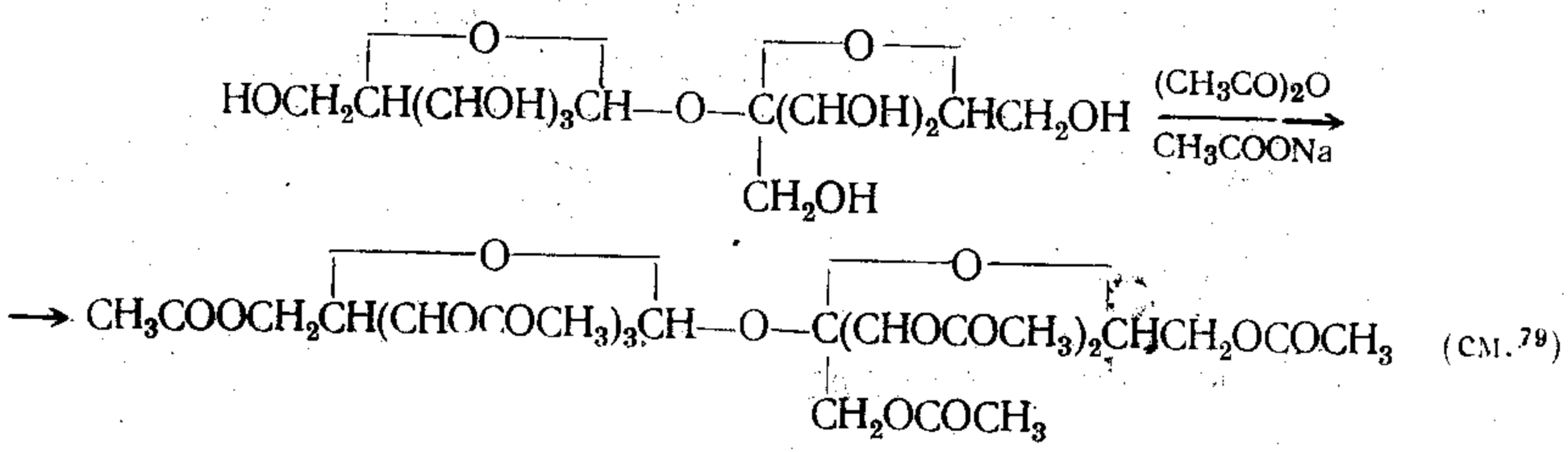
Получение целлулоида

5 *г* нитроцеллюлозы помещают в небольшую фарфоровую ступку, см чивают спиртом и прибавляют 2 *г* камфары. Смесь разминают пестико до тех пор, пока она не утратит волокнистую структуру нитроцеллюлозы не превратится в однородную пластичную массу. Из нее формовкой мож но приготовить плитку или блок. Полученую плитку следует высушит в электрическом шкафу при 35—40°.

Другие методы получения

В промышленности нитроцеллюлозу получают действием смеси кон центрированной азотной и серной кислот на очищенные отходы целлюлозы (линтерс).

108. ОКТААЦЕТИЛСАХАРОЗА*



(см. 79)

Реактивы

Сахароза	35 *г*
Уксусный ангидрид (см. работу 148, стр. 435)	40 *г*
Ацетат натрия, безводный	16,5 *г*
Этиловый спирт	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 250 *мл*
Холодильник обратный	
Колба коническая	емк. 250 *мл*
Воронка Бюхнера	
Воронка стеклянная обыкновенная	
Рубашка для обогрева воронки	

В круглодонную колбу емкостью 250 *мл* помещают 16,5 *г* (0,2 моля) безводного ацетата натрия (примечание 1) и 40 *г* (0,4 моля) уксусного ангидрида. К полученной смеси небольшими порциями прибавляют 35 *г* (0,1 моля) тщательно измельченной в порошок сахарозы, все время энергично встряхивая колбу. После введения всей сахарозы колбу нагревают на асбестовой сетке с обратным холодильником (примечание 2) около 0,5 часа. Ацетилированная сахароза выделяется в виде густого желтоватого масла. Ее тщательно промывают холодной водой для удаления непрореагировавших исходных продуктов и перекристаллизовывают из этилового спирта. В случае необходимости октаацетилсахарозу можно обесцветить путем кипячения с активированным углем.

Выход октаацетилсахарозы—около 30 *г* (~50% от теоретического).

---

* Проверила A. Chodkowska.

Октаацетилцеллюлоза кристаллизуется из спирта в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 67°. Она растворима в обычных органических растворителях; очень трудно растворяется в холодной воде, несколько лучше — в горячей.

Примечания

1. Безводный ацетат натрия получают прокаливанием 30 *г* кристаллического ацетата натрия при температуре выше 320°.

2. Нагревать следует очень осторожно во избежание разложения сахарозы. При первых признаках разложения (потемнение смеси) нагревание следует прекратить.

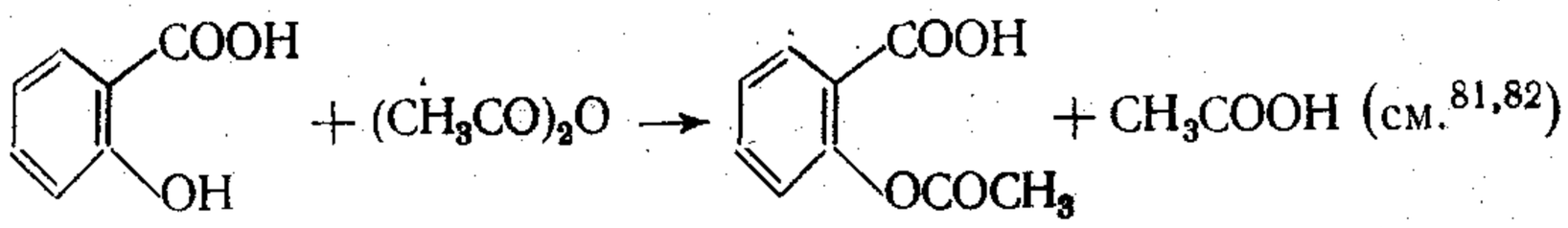
Другие методы получения

Октаацетилсахарозу получают действием уксусного ангидрида на сахарозу также и в присутствии пиридина[80].

109. АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА*

(аспирин)

Метод *а*



Реактивы

Салициловая кислота (см. работу 80, стр. 329)	25 *г*
Уксусный ангидрид (см. работу 148, стр. 435)	20 *г* (19 *мл*)
Бензол, безводный	53 *г* (60 *мл*)

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 150 *мл*
Колба перегонная	емк. 100 *мл*
Холодильник обратный	
Холодильник Либиха	
Трубка хлоркальциевая	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Чашка фарфоровая	емк. 200 *мл*
Рубашка для обогрева воронки	
Баня водяная	

В круглодонную колбу емкостью 150 *мл* помещают 30 *мл* сухого бензола, 25 *г* (0,18 моля) сухой салициловой кислоты и 20 *г* (0,20 моля) уксусного ангидрида (примечание 1). Колбу соединяют с обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой, и нагревают 4 часа на кипящей водяной бане, время от времени встряхивая. После этого берут пробу жидкости на наличие в ней салициловой кислоты (фиолетовое окрашивание с $FeCl_3$). Если салициловая кислота не обнаружена, содержимое колбы фильтруют в горячем виде через складчатый фильтр; фильтрат выливают в чашку и оставляют для кристаллизации, перемешивая время от времени во избежание образования корки. На другой день чашку помещают на 0,5 часа в охладительную смесь (от —5 до —10°), после чего быстро отсасывают на воронке Бюхнера и осадок промывают сухим бензолом (охлажденным до 6°) до полного исчезновения запаха уксусной кислоты (3—5 раз, добавляя по 3 *мл* бензола). Осадок просушивают на фильтровальной бумаге при 35—40° до полного исчезновения запаха бензола.

* Проверил J. Ciechanowski.

От фильтрата при нагревании на водяной бане отгоняют сначала бензол, а затем в вакууме (около 20 *мм* рт. ст.)—уксусную кислоту и уксусный ангидрид. Остаток перекристаллизовывают из сухого бензола, как описано выше (примечание 2).

Выход ацетилсалициловой кислоты составляет 25—30 *г* (около 77—92% от теоретического).

Примечания

1. Салициловая кислота должна быть совершенно сухой, с т. пл. 157°. В случае необходимости ее следует сушить при 105°. Уксусный ангидрид должен быть свежеперегнан: т. кип. 139—140°. Бензол должен быть высушен сначала хлористым кальцием, а затем металлическим натрием.

2. Сырую ацетилсалициловую кислоту можно очистить следующим образом. Продукт растворяют в минимальном количестве кипящего этилового спирта и раствор выливают в 2,5-кратное (по объему) количество теплой воды. Если при этом выпадает осадок, смесь следует нагреть до его растворения, а образовавшемуся прозрачному раствору дать медленно остыть. Выпадают красивые иглы—кристаллы чистой ацетилсалициловой кислоты.

При кристаллизации ацетилсалициловой кислоты не следует ни слишком долго кипятить ее раствор, ни применять высококипящие растворители, так как при этом она подвергается частичному разложению.

110. АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА*

(аспирин)

Метод *б*[83]

Реактивы

Салициловая кислота (см. работу 80, стр. 329)	25 *г*
Уксусный ангидрид (см. работу 148, стр. 435)	38 *г* (35 *мл*)
Серная кислота, концентрированная	1 *мл*
Бензол	

Аппаратура

Колба коническая	емк. 150 *мл*
Стакан химический	емк. 600 *мл*
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Баня водяная	

В коническую колбу емкостью 150 *мл* помещают 25 *г* (0,18 моля) салициловой кислоты, 38 *г* (0,37 моля) уксусного ангидрида и 1 *мл* концентрированной серной кислоты. Смесь тщательно перемешивают, нагревают на водяной бане до 60° и выдерживают при этой температуре 20 минут, перемешивая жидкость термометром. Затем дают жидкости остыть, перемешивая ее еще некоторое время. По охлаждении жидкость выливают в 400 *мл* воды, хорошо перемешивают и отсасывают выделившуюся ацетилсалициловую кислоту на воронке Бюхнера. Сырой продукт перекристаллизовывают из разбавленной (1 : 1) уксусной кислоты (примечание 1).

Выход—около 32 *г* (98% от теоретического).

Примечание

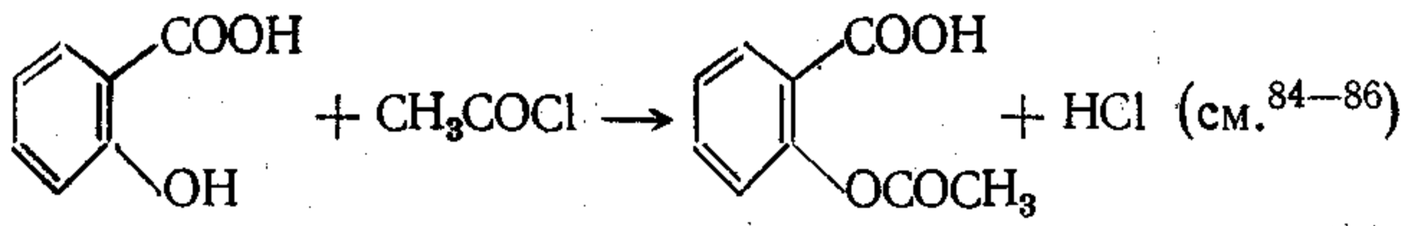
1. Ацетилсалициловую кислоту можно также перекристаллизовать из бензола или из бензина с т. кип. 40—60°. См. также примечание 2 к методу *а*.

* Проверил J. Ciechanowski.

111. АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА*

(аспирин)

Метод *в*



Реактивы		Аппаратура	
Салициловая кислота (см. работу 80, стр. 329)	25 *г*	Колба коническая	емк. 200 *мл*
Пиридин	18 *мл*	Стакан химический	емк. 1 *л*
Ацетил хлористый (см. работу 144, стр. 428)	21 *г* (19 *мл*)	Воронка капельная	емк. 50 *мл*
		Трубка хлоркальциевая	
		Воронка Бюхнера	

В конической] колбе емкостью 200 *мл* растворяют 25 *г* (0,18 моля) салициловой кислоты в 18 *мл* сухого (примечание 1) пиридина. Затем из капельной воронки (емк. 50 *мл*), закрытой хлоркальциевой трубкой, приливают порциями (~1 *мл*) 21 *г* (около 0,28 моля) хлористого ацетила, сильно встряхивая колбу (примечание 2). Реакция экзотермична. Необходимо следить, чтобы во время приливания хлористого ацетила температура не поднималась выше 60°; в случае необходимости колбу охлаждают холодной водой. Затем колбу нагревают в течение 5 минут на водяной бане, охлаждают холодной водой и содержимое ее тонкой струей выливают в 60 *мл* холодной воды, тщательно перемешивая. Сырая ацетилсалициловая кислота выпадает или в виде твердой массы или в виде быстро затвердевающего масла. Осадок отсасывают на воронке Бюхнера, тщательно промывают холодной водой, сушат и перекристаллизовывают из разбавленной (1 : 1) уксусной кислоты или из сухого бензола (примечание 3).

Выход—22 *г* (67,5% от теоретического).

Ацетилсалициловая кислота представляет собой бесцветные кристаллы. При нагревании частично разлагается, ввиду чего не имеет четкой температуры плавления. Температура разложения равна 128—135°, т. пл. 136—137°. В воде растворима трудно, растворяется в спирте, эфире и хлороформе. Имеет кислую реакцию.

Ацетилсалициловая кислота не должна давать реакции на салициловую кислоту (фиолетовое окрашивание с раствором $FeCl_3$).

Примечания

1. Пиридин чрезвычайно гигроскопичен и должен быть совершенно сухим. Его сушат длительное время над порошкообразным едким натром.

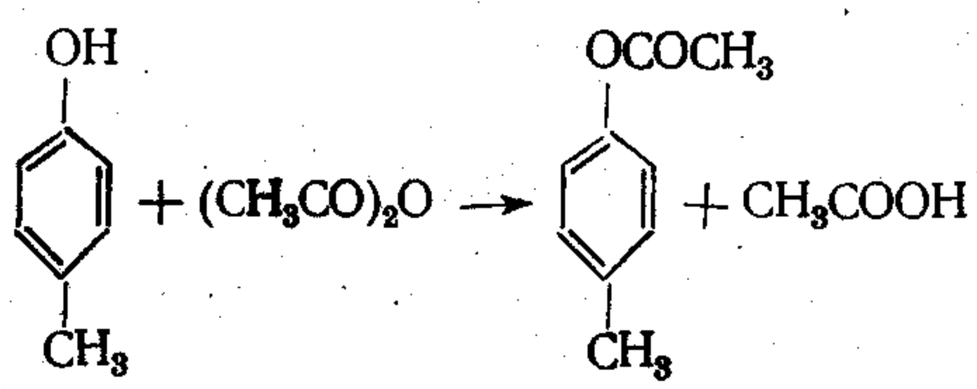
2. Если ввести не весь хлористый ацетил, то содержимое колбы примет консистенцию полужидкой массы.

3. Как бензол, взятый для кристаллизации, так и ацетилсалициловая кислота должны быть совершенно сухими; в противном случае образуется комковатая масса.

---

* Проверил J. Ciechanowski.

112. *n*-КРЕЗИЛАЦЕТАТ*



Реактивы		Аппаратура	
n-Крезол (т. пл. ~36°)	54 *г*	Колба круглодонная	емк. 250 *мл*
Уксусный ангидрид (т. кип. 135—139°)	51 *г*	Холодильник обратный Дефлегматор короткий Холодильник Либиха	
Ортофосфорная кислота (d=1,7)	1 *г*	Колба круглодонная	емк. 100 *мл*
Натр едкий, 5%-ный раствор	~150 *мл*	Прибор для фракционной перегонки в вакууме	
Хлороформ	20 *мл*	Воронка делительная	емк. 500 *мл*

В круглодонную колбу емкостью 250 *мл* помещают 54 *г* (0,5 моля) *n*-крезола, 51 *г* (0,5 моля) уксусного ангидрида и 1 *г* ортофосфорной кислоты. Вносят несколько кусочков пемзы и раствор нагревают в колбе с обратным холодильником, поддерживая легкое кипение в течение 3 часов. По окончании реакции колбу соединяют с дефлегматором и холодильником Либиха и отгоняют уксусную кислоту в количестве около 26—28 *г*. Оставшийся желтоватый раствор переносят в делительную воронку, добавляют 20 *мл* хлороформа (примечание 1) и промывают таким количеством 5%-ного раствора едкого натра (около 150 *мл*), чтобы водный раствор после промывки давал щелочную реакцию (примечание 2). Затем хлороформенный слой промывают водой (около 150 *мл*) и подвергают фракционной перегонке в вакууме. При 6—7 *мм* рт. ст. и комнатной температуре отгоняется хлороформ, при температуре до 30°—вода, а при 83—84° перегоняется *n*-крезилацетат (примечание 3).

Выход *n*-крезилацетата 66—69 *г*, т. е. 90—94% от теоретического (примечание 4).

n-Крезилацетат—бесцветное масло, d_4^{23}=1,0499, сильно преломляющее свет (n_D^{19}=1,503), со специфическим приятным запахом; легко растворим в спирте, эфире, бензоле, хлороформе, практически нерастворим в воде.

Примечания

1. При добавлении хлороформа увеличивается удельный вес раствора крезилацетата и тем самым ускоряется разделение слоев. Полученный сложный эфир образует вместе с хлороформом в делительной воронке нижний слой.

2. Количество едкого натра, необходимое для подщелачивания раствора, зависит от количества непрореагировавшей уксусной кислоты. Если уксусную кислоту удалось отогнать полностью, едкий натр расходуется только на связывание непрореагировавшего крезола.

3. Температура кипения *n*-крезилацетата равна 208—209°/760 *мм* рт. ст., 108—110°/23 *мм* рт. ст., 73—74°/4 *мм* рт. ст.

4. Аналогично можно получить фенилацетат из фенола и уксусного ангидрида, взятых в стехиометрическом соотношении.

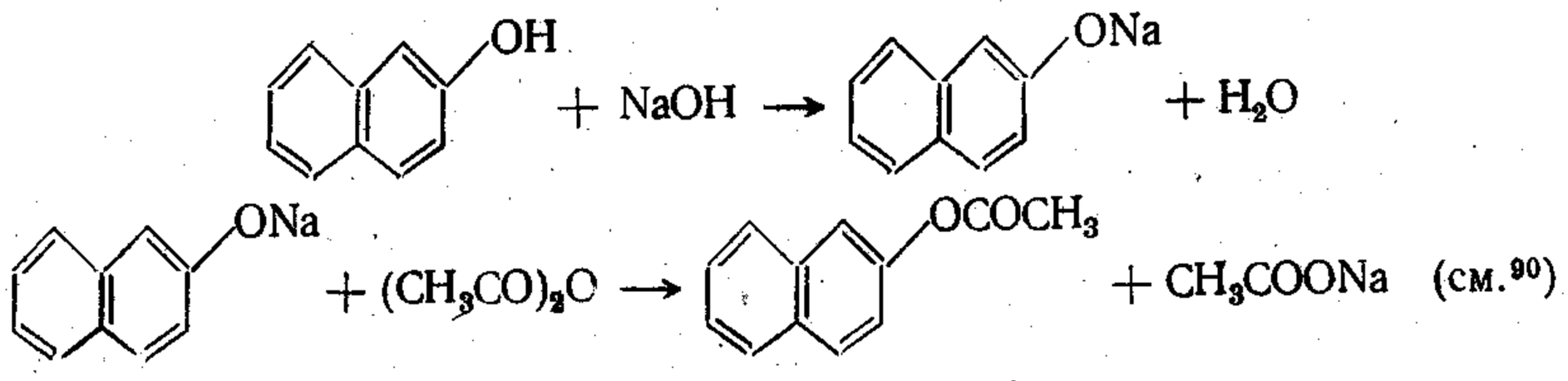
Выход—около 83% от теоретического.

* Проверила Z. Skrowaczewska.

Другие методы получения

n-Крезилацетат получают действием хлористого ацетила на *n*-крезолят калия[87] или действием уксусного ангидрида и нескольких капель серной кислоты на *n*-крезол[88, 89].

113. β-НАФТИЛАЦЕТАТ*



Реактивы

β-Нафтол (см. работу 155, стр. 444)	20 *г*
Едкий натр	10 *г*
Уксусный ангидрид (см. работу 148, стр. 435)	22,8 *г*
Лед	250 *г*
Спирт	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 1 *л*
Воронка Бюхнера	
Холодильник обратный	

В круглодонной колбе емкостью 1 *л* растворяют 20 *г* (0,14 моля) β-нафтола (примечание 1) в 100 *мл* (0,25 моля) 10%-ного раствора едкого натра. К раствору добавляют 250 *г* измельченного льда и 22,8 *г* (0,22 моля) уксусного ангидрида; затем колбу встряхивают 15—20 минут. По истечении этого времени из раствора выпадает β-нафтилацетат в виде бесцветных кристаллов, которые отсасывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Для очистки продукт перекристаллизовывают из разбавленного спирта или из бензина с т. кип. 60—80°.

Выход β-нафтилацетата—26 *г* (100% от теоретического), т. пл. 71°.

Из спирта β-нафтилацетат кристаллизуется в виде игл, хорошо растворяется в эфире и хлороформе.

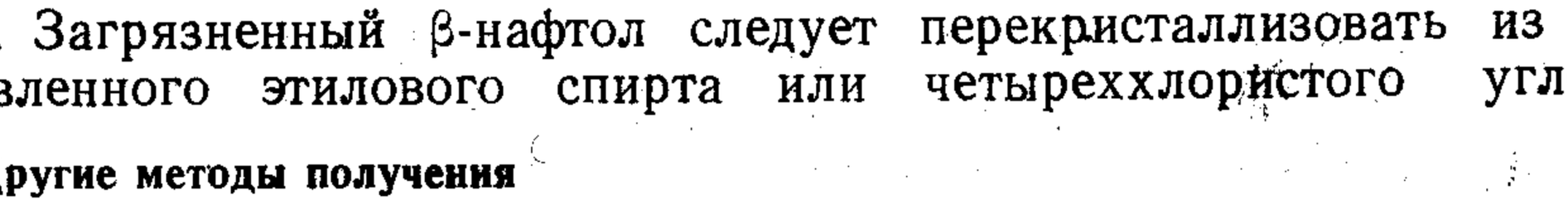
Примечание

1. Загрязненный β-нафтол следует перекристаллизовать из воды, разбавленного этилового спирта или четыреххлористого углерода.

Другие методы получения

β-Нафтилацетат можно получить нагреванием нафтола с уксусной кислотой до 240° по методу Гребе[91] или действием хлористого ацетила на β-нафтол[92].

114. ДИАЛЛИЛФТАЛАТ**



Реактивы

Бензол	125 *мл*
Фталевый ангидрид	37 *г*
Аллиловый спирт	44 *г*
n-Толуолсульфокислота	1,5 *г*
Медь, стружка	0,5 *г*
Карбонат натрия, 10%-ный раствор	
Сульфат натрия	

Аппаратура

Насадка для непрерывного отделения воды (см. рис. 165)	
Колба круглодонная	емк. 250 *мл*
Холодильник обратный	
Колба Клайзена	емк. 400 *мл*
Прибор для перегонки в вакууме	

* Проверила H. Niebojewska.
** Проверил J. Ciechanowski.

В круглодонную колбу емкостью 250 *мл*, соединенную с делительной насадкой (см. рис. 165) и обратным холодильником, помещают 125 *мл* бензола, 37 *г* (0,25 моля) фталевого ангидрида, 44 *г* (около 0,76 моля) аллилового спирта, 1,5 *г* *п*-толуолсульфокислоты и 0,5 *г* медной стружки. Смесь нагревают при температуре кипения до тех пор, пока в делительной насадке не перестанет отслаиваться вода. Тогда содержимое колбы охлаждают и нейтрализуют в делительной воронке 10%-ным раствором карбоната натрия. Водный слой отделяют, а бензольный раствор сушат безводным сульфатом натрия в течение 24 часов. Затем сульфат натрия отфильтровывают и бензол отгоняют под атмосферным давлением. Оставшийся продукт перегоняют в вакууме, собирая фракцию 173—177°/9 *мм* рт. ст. (примечание 1).

Выход диаллилфталата составляет 43—52 *г* (~70—85% от теоретического, считая на фталевый ангидрид).

Диаллилфталат—бесцветная жидкость с т. кип. 175°/9 *мм* рт. ст. и 150°/1 *мм* рт. ст.; под влиянием теплоты или катализаторов полимеризуется.

Полимеризация

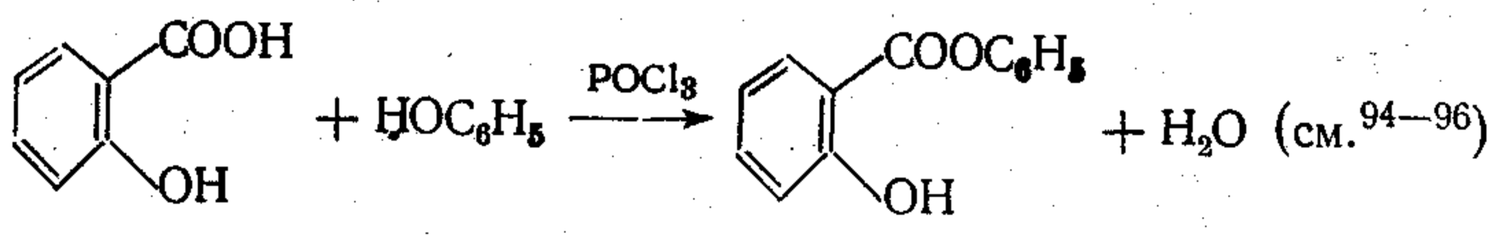
К 12 *г* диаллилфталата, помещенного в пробирку, добавляют 0,5 *г* перекиси бензоила и нагревают смесь на водяной бане при температуре до 60°. Через 16—24 часа смесь превращается в студенистую массу, которая не выливается из пробирки. После нагревания в течение еще 120 часов при 70° образуется твердая смесь.

Примечание

1. Аналогично можно получать аллиловые эфиры других многоосновных кислот, например янтарной, адипиновой, лимонной.

115. ФЕНИЛОВЫЙ ЭФИР САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ*

(салол)



Реактивы

Салициловая кислота (см. работу 80, стр. 329)	17 *г*
Фенол (см. работу 153, стр. 442, и 162, стр. 459)	12 *г*
Хлорокись фосфора	7 *г* (4 *мл*)
Едкий натр, 3%-ный раствор	30 *мл*
Метиловый спирт	24 *г* (30 *мл*)

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 100 *мл*
Воронка капельная	емк. 10 *мл*
Холодильник обратный	
Холодильник воздушный	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Трубка хлоркальциевая	
Баня масляная	
Баня водяная	

В круглодонной колбе емкостью 100 *мл*, закрытой пробкой с воздушным холодильником и помещенной в масляной бане, сплавляют при 135° 12 *г* (около 0,13 моля) свежеперегнанного фенола и 17 *г* (около 0,12 моля) салициловой кислоты, после чего к смеси из капельной воронки (закрытой хлоркальциевой трубкой) через холодильник медленно приливают 7 *г* хлорокиси фосфора. Содержимое колбы нагревают при 120° (шарик термометра должен быть погружен в реакционную смесь) до прекращения выделения хлористого водорода (около 1,5 часа). После

* Проверил J. Ciechanowski.

этого убирают баню и дают реакционной массе охладиться до 60°. Содержимое колбы состоит из двух слоев: нижнего—красно-фиолетового, содержащего фосфорную кислоту и смолистые примеси, и верхнего—желтоватого и прозрачного. Верхний слой тщательно сливают в чашку, содержащую 100 *мл* воды; при этом он затвердевает в розоватую массу. Для очистки плав растирают с 15 *мл* 3%-ного раствора NaOH, добавляют еще 15 *мл* этого раствора, тщательно перемешивают и отсасывают. Осадок промывают водой, растирают с 30 *мл* воды, отсасывают и сушат на воздухе на листе фильтровальной бумаги.

Тщательно высушенный салол растворяют при нагревании в метиловом спирте в маленькой колбе с обратным холодильником. Количество взятого спирта должно быть равно половине веса салола. Затем колбу охлаждают, сильно встряхивая до полного затвердевания ее содержимого. Выделившиеся кристаллы отсасывают, промывают небольшим количеством спирта и сушат на фильтровальной бумаге.

Выход составляет 18—19 *г* (68—73% от теоретического).

Салол представляет собой бесцветные таблички со слабым запахом; т. пл. 42—43°; т. кип. 173°/12 *мм* рт. ст.; трудно растворим в воде, легко растворяется в спирте, эфире, бензоле и хлороформе. Раствор хлорного железа дает со спиртовым раствором салола фиолетовое окрашивание.

116. ФЕНИЛОВЫЙ ЭФИР БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ*

$$C_6H_5ONa + C_6H_5COCl \longrightarrow C_6H_5COOC_6H_5 + NaCl$$

Реактивы

Фенол (см. работу 153, стр. 442, и 162, стр. 459)	23,5 *г*
Хлористый бензоил	52 *г*
Едкий натр	40 *г*
Этиловый спирт	95 *мл*

Аппаратура

Колбы конические	емк. 150 и 750 *мл*
Колба круглодонная	емк. 200 *мл*
Холодильник обратный	
Колба Бунзена	емк. 200 и 750 *мл*
Воронка Бюхнера	
Рубашка для обогрева воронки	

В конической колбе емкостью 750 *мл* приготовляют раствор 40 *г* (1 моль) едкого натра в 360 *мл* воды и растворяют в нем 23,5 *г* (0,25 моля) фенола. Затем добавляют 52 *г* (0,37 моля) хлористого бензоила и колбу сильно встряхивают до исчезновения запаха хлористого бензоила (около 20 минут). Во время встряхивания выпадает фениловый эфир бензойной кислоты. Осадок отсасывают на воронке Бюхнера, тщательно промывают водой и сушат.

Продукт перекристаллизовывают из этилового (или метилового) спирта. Для этого сырой продукт растворяют в 95 *мл* этилового спирта (примечание 1) и горячий раствор фильтруют через воронку с обогревом. По охлаждении раствора кристаллизуется фениловый эфир бензойной кислоты, который отсасывают на воронке Бюхнера и сушат.

Выход составляет 37,5—40 *г* (75—80% от теорет., считая на фенол). Продукт представляет собой бесцветные кристаллы с т. пл. 70°.

Примечание

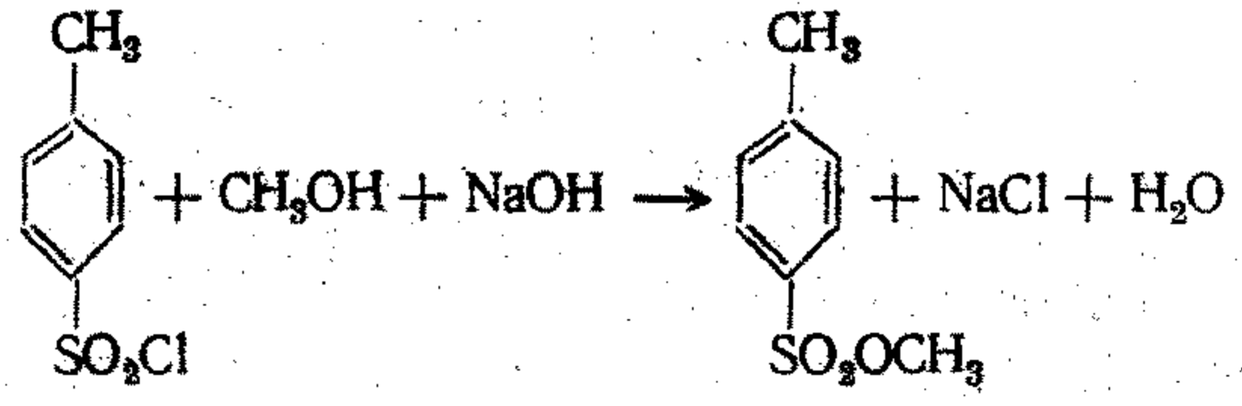
1. Во избежание выделения продукта в виде масла растворитель берут в некотором избытке, так, чтобы температура насыщения раствора была значительно ниже температуры плавления вещества.

* Проверила Z. Bańkowska.

Другие методы получения

Фениловый эфир бензойной кислоты получают из фенола и бензойной кислоты в присутствии треххлористого фосфора[97], из фенола и хлористого бензоила в присутствии карбоната калия[98] или в присутствии цинковой пыли[99].

117. МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР *n*-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ*



Реактивы

n-Толуолсульфохлорид (см. работу 58, стр. 277) (примечание 1)	50 *г*
Метиловый спирт	50 *г* (63 *мл*)
Едкий натр, 25%-ный раствор	42 *г*
Карбонат натрия, 4%-ный раствор	
Сульфат магния, безводный	

Аппаратура

Стакан химический высокий	емк. 250 *мл*
Мешалка механическая	
Воронка капельная	емк. 50 *мл*
Воронка делительная	емк. 250 *мл*
Прибор для перегонки в вакууме	

Реакцию проводят в высоком химическом стакане емкостью 250 *мл*, снабженном механической мешалкой, капельной воронкой и термометром, шарик которого должен быть погружен в жидкость.

В стакан помещают 50 *г* (63 *мл*) метилового спирта и 50 *г* *n*-толуолсульфохлорида (примечание 2), а в капельную воронку—42 *г* 25%-ного водного раствора едкого натра. Включают мешалку и в течение 45—60 минут приливают раствор едкого натра, регулируя скорость приливания (примечание 3) так, чтобы температура во время реакции держалась в пределах 23—27°.

По окончании приливания раствора щелочи проверяют реакцию массы и в случае необходимости добавляют еще раствор едкого натра до слабощелочной реакции.

Через 3—4 часа (примечание 4) нижний слой, состоящий главным образом из метилового эфира *n*-толуолсульфокислоты, отделяют в делительной воронке. Его промывают водой, затем 4%-ным водным раствором карбоната натрия и, наконец, снова водой. После высушивания безводным сульфатом магния (или натрия) продукт фильтруют в колбу Клайзена емкостью 100 *мл* и для окончательной очистки перегоняют в вакууме (примечание 5).

Выход метилового эфира *n*-толуолсульфокислоты—40 *г* (74% от теоретического, считая на *n*-толуолсульфохлорид). Продукт представляет собой твердое вещество, т. пл. 29°, т. кип. 161°/10 *мм* рт. ст.

Примечания

1. *n*-Толуолсульфохлорид получают из толуола и хлорсульфоновой кислоты[100—102], из хлористого сульфурила в присутствии $AlCl_3$[103], из *n*-толуолсульфоната калия и пятихлористого фосфора[104] или из соответствующей натриевой соли[105].

2. См. примечание 4 к работе 345, стр. 828.

---

* Проверили J. Beer, St. Lewak.

3. Раствор едкого натра можно приливать значительно быстрее, если стакан поставить в сосуд с холодной водой.

4. Реакционную смесь лучше оставлять на более длительное время, например на ночь; это повышает выход.

5. Во время сушки следует время от времени встряхивать сосуд; при этом вода как более легкая жидкость может всплыть над поверхностью осушаемого сложного эфира.

Другие методы получения

Метиловый эфир *п*-толуолсульфокислоты можно получить методом, аналогичным описанному выше, применяя вместо раствора едкого натра пиридин[106].

118. ДИЭТИЛФОСФИТ*

$$3C_2H_5OH + PCl_3 \longrightarrow (C_2H_5O)_2POH + C_2H_5Cl + 2HCl$$

Реактивы		Аппаратура	
Этиловый спирт абсолютный	138 *г*	Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 1,5 *л*
Фосфор треххлористый	137 *г*	Мешалка механическая с ртутным затвором	
Бензол	250 *г*	Воронка капельная	
		Трубка хлоркальциевая	
		Прибор для поглощения хлористого водорода	
		Колба круглодонная	емк. 1,5 *л*
		Прибор для перегонки в вакууме	
		Насадка с дефлегматором Вигре	

Смесь 138 *г* (3 молей) абсолютного спирта и 100 *мл* безводного бензола помещают в трехгорлую колбу емкостью 1,5 *л*, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и термометром. Прибор соединяют через хлоркальциевую трубку с прибором для поглощения хлористого водорода. После пуска в ход мешалки и охлаждения смеси до 10° начинают приливать по каплям из капельной воронки смесь 137 *г* (1 моля) свежеперегнанного треххлористого фосфора и 100 *мл* безводного бензола. Температуру поддерживают в пределах 5—10°. Треххлористый фосфор добавляют в течение ~1 часа. Затем содержимое колбы возможно быстрее переносят в колбу, снабженную насадкой с дефлегматором Вигре, к которому присоединяют холодильник Либиха, а затем паук с двумя приемниками. Для удаления хлористого водорода через капилляр пропускают ток сухого воздуха, протягивая его при помощи водоструйного насоса и создавая пониженное давление. Колбу на это время погружают в водяную баню с температурой 15—20°. Удаление хлористого водорода длится около 3 часов, при этом одновременно отгоняется большая часть растворителя. Остаток растворителя удаляют постепенно, повышая температуру водяной бани до температуры кипения раствора. Оставшийся в колбе почти бесцветный сырой продукт перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 74—75°/14 *мм* рт. ст. (примечание 1).

Выход диэтилфосфита — 124 *г* (90% от теоретического, считая на треххлористый фосфор). Продукт представляет собой бесцветную жидкость с приятным запахом.

* Проверил J. Michalski.

Примечание

1. Аналогичным способом можно получить следующие диалкиловые эфиры фосфористой кислоты:

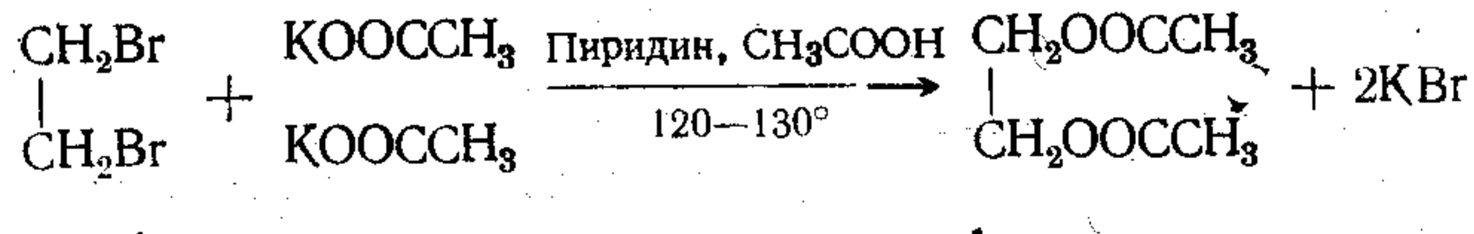
	Т. кип. °С	Выход %
Диметиловый	56—58/10 *мм*	60—80
Дибутиловый	124—125/12 *мм*	80—90
Диизобутиловый	106—107/12 *мм*	80—90
Дипропиловый	91—92/11 *мм*	80—90
Диизопропиловый	83—84/17 *мм*	80—90

Реакцию не следует прерывать. Имея заранее приготовленные реактивы и аппаратуру, процесс можно закончить за 6—8 часов.

Другие методы получения

Диалкилфосфиты можно получить из соответствующих спиртов присутствии третичных оснований[107] или без них[108—110].

119. ДИАЦЕТАТ ГЛИКОЛЯ*



Реактивы		Аппаратура	
Дибромэтан (см. работу 217, стр. 568)	187,8 *г*	2 колбы круглодонные, короткогорлые	емк. 750 *мл*
Ацетат калия, безводный	196 *г*	Холодильник обратный	
Уксусная кислота, ледяная	30 *г*	Прибор для перегонки:	
Пиридин, безводный	3 *г*	колба	емк. 250 *мл*
		короткая колонка или дефлегматор	

В круглдонную колбу емкостью 750 *мл* с обратным холодильником помещают 93,9 *г* (0,5 моля) дибромэтана, 30 *г* ледяной уксусной кислоты, 98 *г* (1 моль) свежепрокаленного ацетата калия (примечание 1) и 1,5 *г* сухого пиридина и нагревают (на сетке) до кипения в течение 3 часов (примечание 2). Затем колбу при помощи изогнутой трубки соединяют с холодильником Либиха и, нагревая непосредственно пламенем горелки целиком отгоняют летучее содержимое колбы, собирая его в приготовленной колбе емкостью 750 *мл*. К дистилляту прибавляют 93,5 *г* (0,5 моля) дибромэтана, 1,5 *г* пиридина в 2 *мл* ледяной уксусной кислоты и 98 *г* (1 моль) свежепрокаленного ацетата калия, после чего снова нагревают, как описано выше, в течение 3 часов и вновь отгоняют летучее содержимое колбы.

Сырой продукт подвергают фракционной перегонке, лучше всего с короткой колонкой или дефлегматором. Собирают следующие фракции: I—до 140°, II—140—170° (31—39 *г*); III—170—190° (70—78 *г*). Фракцию II подвергают вторичной разгонке. Получают 10—16 *г* продукта, кипящего в пределах 170—190°; этот продукт объединяют с фракцией III и перегоняют еще раз. Чистый диацетат гликоля перегоняется при 180—190°.

Выход составляет 80—90 *г* (55—61% от теоретического).

Диацетат гликоля—бесцветная жидкость с т. кип. 190,5°, $d_4^{14}=1,109$, неограниченно растворим в спирте и эфире (100 *г* воды растворяют 14,3 *г* вещества при 22°).

---

* Проверил J. Wróbel.

Примечания

1. Безводный ацетат калия или натрия приготовляют, расплавляя кристаллическую соль в чашке; чашку ставят на сетку и нагревают пламенем горелки до расплавления соли. После того как вода испарится и плав затвердеет, его продолжают нагревать еще, пока он не расплавится. Безводный ацетат калия очень гигроскопичен.

2. Диацетат гликоля можно также получить из дибромэтана и ацетата натрия, вводя в реакцию по 82 *г* ацетата натрия на каждые 93,9 *г* дибромэтана; выход в этом случае получается несколько меньший и колеблется в пределах 70—80 *г* (48—55% от теоретического).

Другие методы получения

Диацетат гликоля можно получать из дибром- или дихлорэтана и ацетатов щелочных металлов[111—114].

120. БЕНЗИЛАЦЕТАТ*

$$C_6H_5CH_2Cl + CH_3COONa \longrightarrow C_6H_5CH_2OCOCH_3 + NaCl$$

Реактивы

Бензилхлорид (см. работу 6, стр. 186)	6,3 *г*
Ацетат натрия, безводный	6,0 *г*
Уксусная кислота, ледяная	10 *мл*
Карбонат натрия	~10 *г*
Эфир	30 *мл*
Сульфат натрия, безводный	3 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Холодильник обратный, трехшариковый	
Трубка хлоркальциевая	
Воронка делительная	емк. 100 *мл*
Баня водяная	
Баня масляная	
Прибор для перегонки в вакууме	
Колбы конические	

В круглодонной колбе емкостью 500 *мл* смешивают 6,0 *г* (около 0,07 моля) безводного ацетата натрия (примечание 1) в 10 *мл* ледяной уксусной кислоты. Колбу соединяют с обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой, и осторожно нагревают коптящим пламенем до растворения ацетата. К еще теплому раствору приливают 6,3 *г* (0,05 моля) бензилхлорида (примечание 2) и смесь нагревают на масляной бане (температура бани около 170°) в течение 5 часов (примечание 3).

После остывания затвердевшее содержимое колбы размешивают со 100 *мл* воды, затем его медленно выливают в рассчитанное количество 20%-ного раствора карбоната натрия. Реакцию раствора пробуют лакмусовой бумажкой и в случае необходимости еще добавляют раствор карбоната до слабощелочной реакции, однако избегая избыточной щелочности. Раствор переливают в делительную воронку и встряхивают с 10 *мл* эфира. Верхний слой отделяют, а нижний—дважды экстрагируют эфиром (по 10 *мл*). Объединенные эфирные экстракты сушат несколько часов над 3 *г* безводного сульфата натрия.

Эфирный раствор фильтруют и отгоняют эфир. Масло, оставшееся после отгонки эфира, перегоняют в вакууме, нагревая на водяной бане. После небольшого количества предгона гонится бензилацетат при 87,5—90°/9 *мм* рт. ст.

Выход бензилацетата—6,0 *г* (около 80% от теоретического, считая на бензилхлорид). Продукт представляет собой бесцветное масло с запахом груш.

---

* Проверил St. Prebendowski.

Примечания

1. Продажный безводный ацетат натрия (т. пл. 320°) непосредственно перед употреблением следует расплавить в фарфоровой чашке, после затвердевания—еще теплым—раздробить шпателем и быстро истереть в порошок в фарфоровой ступке. См. также примечание 1 к работе 119, стр. 383.

2. Ввиду *сильного слезоточивого действия бензилхлорида следует избегать попадания его на предметы, одежду и кожу. Посуду следует мыть под тягой.* В случае слезотечения не следует тереть глаза.

3. Вследствие выделения осадка хлористого натрия смесь перегревается, что приводит к ее сильному подбрасыванию. Ввиду этого не следует нагревать колбу ни на сетке, ни на воронке Бабо.

Другие методы получения

Приведенная пропись является модификацией метода Зелига[115, 116]; калиевая соль заменена избытком ацетата натрия, а время нагревания сокращено с 20—30 до 5 часов. Бензилацетат можно получать тем же путем, но в спиртовом растворе[117]; в спиртовом растворе побочно образуются бензиловый спирт и этилацетат (обмен радикалов в сложных эфирах), а также этилбензиловый эфир. Реакцию можно проводить также без растворителя путем нагревания хлористого бензила с избытком ацетата натрия в присутствии солей окиси меди или ртути[118]; применяют также ацетат двухвалентного свинца[119].

Существует много способов получения бензилацетата из других исходных продуктов: непосредственная этерификация бензилового спирта, окисление толуола в присутствии уксусной кислоты, взаимодействие бензальдегида с ацетальдегидом в присутствии алкоголята алюминия и др.

121. ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ОРТОМУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ*

(этилортоформиат)

$$2CHCl_3 + 6C_2H_5OH + 6Na \longrightarrow 2CH(OC_2H_5)_3 + 6NaCl + 3H_2 \quad (см.^{120})$$

Реактивы	
Хлороформ (см. работу 3, стр. 183)	100 *мл*
Этиловый эфир, безводный	350 *мл*
Этиловый спирт, абсолютный	165 *мл*
Натрий	58 *г*
Эфир	

Аппаратура	
Колба круглодонная	емк. 2 *л*
Колбы перегонные	емк. 250 *мл* и 1 *л*
Воронка делительная	емк. 1 *л*
Холодильник обратный	дл. 60—80 *см*
Холодильник Либиха	
Холодильник воздушный	
Дефлегматор	
Колба Бунзена	емк. 1 *л*

В сухую колбу емкостью 2 *л* с обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой, помещают смесь 100 *г* (0,84 моля) сухого хлороформа (примечание 1), 165 *мл* (2,8 моля) абсолютного спирта (примечание 2) и 350 *мл* (4,7 моля) безводного эфира. Колбу погружают в воду со льдом и через обратный холодильник вносят 58 *г* (2,5 грамм-атома) натрия (примечание 3), сначала через большие промежутки времени, затем с меньшими интервалами (весь натрий должен быть прибавлен в течение 1,5 часа). Реакционная смесь становится мутной ввиду выделения хлористого натрия и принимает бронзово-коричневую окраску. Для доведения реакции до конца колбу нагревают на водяной бане с обратным холодильником около 30 минут. После этого в колбу вливают, при перемешивании,

* Проверил K. Belniak.

500 *мл* воды; хлористый натрий растворяется, и жидкость разделяется на два слоя: водный и эфирный, окрашенный в темно-красный цвет. Эфирный слой отделяют от водного, а последний экстрагируют 3 раза порциями по 50 *мл* эфира. Объединенные эфирные экстракты промывают несколько раз водой для удаления остатков спирта и сушат над хлористым кальцием в течение ночи. На другой день эфир отгоняют, а остаток перегоняют, собирая фракцию, кипящую в пределах 140—150°. Полученную фракцию перегоняют с дефлегматором и собирают фракцию, кипящую в пределах 144—146°. Этиловый эфир ортомуравьиной кислоты—прозрачная жидкость с запахом моркови; т. кип. 145°.

Выход—25—30 *г* (20—24% от теоретического, считая на хлороформ).

Примечания

1. Хлороформ сушат над хлористым кальцием 24 часа, затем декантируют и перегоняют.

2. Абсолютный спирт получают перегонкой технического абсолютного спирта над натрием.

3. Требуемое количество натрия в виде небольших кусков сохраняют в безводном эфире и с помощью заостренной стеклянной палочки или металлического шпателя вносят в колбу через холодильник.

Другие методы получения

Этиловый эфир ортомуравьиной кислоты получают также из алкоголята натрия и хлороформа[121].

122. ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ФЕНИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ*

$$C_6H_5CH_2CN + C_2H_5OH + H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow C_6H_5CH_2COOC_2H_5 + NH_4HSO_4$$ (см.[122])

Реактивы

Бензилцианид (см. работу 151, стр. 439)	75 *г*
Этиловый спирт	125 *г* (154 *мл*)
Серная кислота, концентрированная	125 *г* (68 *мл*)
Карбонат натрия, 10%-ный раствор	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Холодильник обратный	дл. 60 *см*
Прибор для перегонки в вакууме	
Стакан химический	емк. 1 *л*

В круглодонной колбе емкостью 500 *мл*, снабженной эффективным обратным холодильником, смешивают 125 *г* (154 *мл*) спирта, 125 *г* концентрированной серной кислоты и 75 *г* (0,64 моля) бензилцианида (примечание 1). Полученную смесь, которая вскоре разделяется на два слоя, нагревают около 6 часов до кипения. Затем, после охлаждения, ее выливают в ~350 *мл* воды и отделяют верхний слой, содержащий образовавшийся сложный эфир. Для удаления небольших количеств образовавшейся фенилуксусной кислоты продукт промывают небольшим количеством 10%-ного раствора карбоната натрия (примечание 2), а затем водой, после чего перегоняют в вакууме. Сначала отгоняется немного воды, а затем перегоняется чистый продукт (примечание 3).

Выход этилового эфира фенилуксусной кислоты составляет 84—92 *г* (80—88% от теоретического).

Продукт представляет собой жидкость с запахом меда, т. кип. 226°/760 *мм* рт. ст. или 120—121°/20 *мм* рт. ст., нерастворим в воде, растворим в спирте и эфире.

---

* Проверил J. Ciechanowski.

Примечания

1. Бензилцианид должен быть чистым и кипеть в пределах 5° (т. кип. 234°/760 *мм* рт. ст. или 107°/12 *мм* рт. ст.).

2. Если после промывания смеси раствором карбоната натрия оказывается невозможным добиться быстрого и хорошего разделения слоев, к раствору следует добавить небольшое количество хлористого натрия.

3. Полученный продукт практически не содержит бензилцианида и амида фенилуксусной кислоты.

Другие методы получения

Этиловый эфир фенилуксусной кислоты можно получать также этерификацией фенилуксусной кислоты этиловым спиртом в присутствии хлористого водорода или серной кислоты[123—125].

123. ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ФЕНИЛОРТОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ*

$$C_6H_5CH_2CN + C_2H_5OH + HCl \longrightarrow C_6H_5CH_2C(OC_2H_5)=NH\cdot HCl$$

$$C_6H_5CH_2C(OC_2H_5)=NH\cdot HCl + 2C_2H_5OH \longrightarrow C_6H_5CH_2C(OC_2H_5)_3 + NH_4Cl \quad (\text{см}^{126})$$

Реактивы

Бензилцианид (см. работу 151, стр. 439)	117 *г*
Этиловый спирт, абсолютный	550 *мл*
Этиловый эфир	100 *мл*
Едкий натр	
Поваренная соль	
Серная кислота, концентрированная	

Аппаратура

Прибор для получения хлористого водорода	
Прибор для перегонки в вакууме	
Колба коническая	емк. 500 *мл*
Вакуум-эксикатор	

А. Хлоргидрат иминоэфира

В коническую колбу емкостью 500 *мл*, соединенную через промывные склянки, наполненные концентрированной серной кислотой, с прибором для получения хлористого водорода, помещают 117 *г* (1 моль) бензилцианида, 46 *г* (1 моль) абсолютного этилового спирта и равный объем этилового эфира. Колбу помещают в охладительную смесь и раствор насыщают сухим хлористым водородом в количестве около 1,25 моля. По окончании насыщения колбу оставляют в леднике на 1 неделю. Выделившийся в виде красивых бесцветных кристаллов хлоргидрат иминоэфира отсасывают на воронке Бюхнера, промывают безводным эфиром и сушат в вакуум-эксикаторе над едким натром 24 часа.

Выход—169 *г* (85% от теоретического).

Б. Этиловый эфир фенилортоуксусной кислоты

Смесь 50 *г* хлоргидрата иминоэфира и 500 *мл* абсолютного этилового спирта в склянке с притертой пробкой оставляют при комнатной температуре на неделю. Выделившийся хлористый аммоний отфильтровывают и от фильтрата отгоняют в вакууме (при 40 *мм* рт. ст.) непрореагировавший спирт с примесью ортоэфира. Остаток перегоняют под атмосферным давлением. Ортоэфир перегоняется при 225—227°. Из дистиллята, оставленного на неделю, выпадает осадок хлористого аммония. После его удаления ортоэфир очищают трехкратной перегонкой в вакууме.

Выход—27 *г* (45% от теоретического).

---

* Проверил J. Zwierzchowski.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Fischer, Speier, Ber., 28, 3252 (1895).
2. Bodrański, Klimek, Podręcznik organicznej preparatyki chemicznej, Warszawa, 1935, стр. 77.
3. Герм. пат. 76574; Frdl. 4, 17.
4. Кендалл, Мак-Кензи, Синтезы органических препаратов, т. 1, Издатинлит, 1949, стр. 543.
5. Шиман, Винкельмюллер, Синтезы органических препаратов, т. 2, Издатинлит, 1949, стр. 536.
6. Фьюзон, Войцик, Синтезы органических препаратов, т. 2, Издатинлит, 1949, стр. 608.
7. Emery, Ber., 23, 3762 (1890).
8. Адамс, Чайльс, Синтезы органических препаратов, т. 1, Издатинлит, 1949, стр. 536.
9. Gay, Mion, Aumeras, Bull. soc. chim., [4], 41, 1027 (1927).
10. Loquin, Elghozy, Bull. soc. chim., [4], 41, 445 (1927).
11. Micovic, Bull. soc. chim., [5], 4, 1661 (1937).
12. Кларк, Дэвис, Синтезы органических препаратов, т. 1, Издатинлит, 1949, стр. 562.
13. Мак-Дермот, Синтезы органических препаратов, т. 2, Издатинлит, 1949, стр. 266.
14. Senderens, Aboulenc, Ann. chim., [9], 18, 147 (1922).
15. Kotake, Fujita, C. A., 23, 97 (1929).
16. Рухов, Синтезы органических препаратов, т. 2, Издатинлит, 1949, стр. 593.
17. П. А. Петюнин, ЖОХ, 10, 35 (1940).
18. Н. А. Меншуткин, Ann., 195, 334 (1879); 197, 193 (1879).
19. Ciamician, Silber, Ber., 17, 1152 (1884).
20. Werner, Seybold, Ber., 37, 3658 (1904).
21. Einhorn, Holland, Ann., 301, 95 (1898).
22. Hess, Messmer, Ber., 54, 499 (1921).
23. Д. Н. Прянишников, Практикум по органической химии, Госхимиздат, 1952, стр. 89.
24. Там же, стр. 73.
25. Р. Шрайнер, Р. Фьюсон, Систематический качественный анализ органических соединений, Издатинлит, 1950, стр. 164, 168.
26. Verley, Bölsing, Ber., 34, 3354 (1901).
27. Liebermann, Ann., 331, 362 (1904).
28. Haller, C. r., 143, 657 (1907).
29. Е. Рид и сотр., Синтезы органических препаратов, т. 2, Издатинлит, 1949, стр. 402.
30. Kreman, Monatsh., 29, 23 (1908).
31. Purdie, Ber., 20, 1555 (1887).
32. Peters, Ber., 20, 3323 (1887).
33. Senderens, Aboulenc, C. r., 152, 1671 (1911).
34. Герм. пат. 334298.
35. Lorin, Bull. soc. chim., [2], 5, 12 (1866).
36. Ам. пат. 1567312.
37. Schlagdenhauffen, C. r., 48, 576 (1874).
38. Lumière, Barbier, Bull. soc. chim., [3], 35, 627 (1906).
39. Kremann, C., 1906, II, 1246.
40. В. Тищенко, ЖРФХО, 38, 355—418 (1906).
41. M. F. Bodroux, C. r., 157, 939 (1913).
42. Conrad, Ann., 188, 218 (1877).
43. Герм. пат. 221592.
44. Кларк, Дэвис, Синтезы органических препаратов, т. 1, Издатинлит, 1949, стр. 562.
45. E. Thielpape, H. Fulde, Ber., 66, 1945 (1933).
46. И. Кенион, Синтезы органических препаратов, т. 1, Издатинлит, 1949, стр. 564.
47. R. Anschütz, Ber., 16, 2414 (1883).
48. Инглис, Синтезы органических препаратов, Издатинлит, 1949, т. I, стр. 560.
49. B. Finkelstein, Ann., 133, 339 (1865).
50. Noyes, J. Am. Chem. Soc., 26, 1545 (1904).
51. Герм. пат. 640509.
52. BIOS 1404.
53. A. A. Ross, F. E. Bibbins, Ind. Eng. Chem., 29, 1341 (1937).
54. B. Finkelstein, Ann., 133, 349 (1865).
55. W. Wislicenius, M. Nassauer, Ber., 27, 795 (1894).
56. L. Claisen, H. Venable, Ann., 218, 131 (1889).
57. A. W. Noyes, Am. Chem. J., 18, 1105 (1896); C., 1897, I, 282.
58. E. Fischer, Speier, Ber., 28, 3254 (1895).

59. Dunas, Boullay, Ann. chim., [2], 37, 20 (1927).
60. A. Cahours, Ann., 48, 63 (1843).
61. A. Cahours, Ann., 74, 314 (1850).
62. A. Cahours, Ann. chim., [3], 10, 332 (1844).
63. L. Schreiner, Ann., 197, 17 (1879).
64. Meyer, Sudborough, Ber., 27, 1581 (1894
65. Tingle, J. Am. Chem. Soc., 24, 278 (1900).
66. Lyonnet, C., 1901, I, 414.
67. Drion, Ann., 92, 313 (1854).
68. Швейц. пат. 90590.
69. S. Hazlet, C. Dornfeld, J. Am. Chem. Soc., 66, 1781 (1944).
70. Abbot Lab., англ. пат. 252870.
71. Pexters, Bull. soc. chim. Belg., 1906, 796.
72. Franchimont, Ber., 12, 1941 (1879).
73. Claessen, герм. пат. 222450; C., 1910, II, 48.
74. Cross, Briggs, герм. пат. 224330; C., 1910, II, 515.
75. Ost, Z. ang. Chem., 24, 1304, 1307 (1911).
76. Eichengrün, Z. ang. Chem., 24, 1306 (1911).
77. Häussermann, Z. ang. Chem., 23, 1761 (1910).
78. Jengten, Z. ang. Chem., 25, 944 (1912).
79. W. Königs, E. Knorr, Ber., 34, 4347 (1901).
80. C. S. Hudson, J. M. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 37, 2753 (1915).
81. A. Kaufmann, Ber., 42, 3481 (1909).
82. Erdmann, Ber., 32, 3572 (1899).
83. Wohlgemuth, C., 1899, I, 1294.
84. Gerhardt, Ann., 87, 162 (1853).
85. Gilm, Ann., 112, 181 (1859).
86. Kraut, Ann., 150, 10 (1869).
87. E. Fuchs, Ber., 2, 626 (1869).
88. J. Thiele, R. Winter, Ann., 311, 356 (1900).
89. J. Meisenheimer, L. H. Chou, Ann., 539, 86 (1939).
90. Schaeffer, Ann., 152, 287 (1870).
91. Graebe, Ann., 209, 150 (1881).
92. Miller, Ber., 14, 1602 (1881).
93. Кардашев, Лежнев, Нуждина, Хим. пром., 2, 5 (1945).
94. Seifert, J. prakt. Chem., 31, 472 (1885).
95. Nencki, v. Heyden, герм. пат. 38973; Frdl. 1, 237.
96. Герм. пат. 43713; Frdl., 2, 134.
97. Rasiński, J. prakt. Chem., [2], 26, 62 (1882).
98. L. Claisen, Ber., 27, 3183 (1894).
99. C. Schiaparelli, Gazz. chim. ital., 11, 69 (1881).
100. H. Beckurts, R. Otto, Ber., 11, 2062 (1878).
101. P. Claesson, K. Wallin, Ber., 12, 1849 (1879).
102. Герм. пат. 98030; Frdl., 4, 1261.
103. Töhl, Eberhard, Ber., 26, 2942 (1893).
104. А. Волкова, ЖРФХО, 2, 165 (1870).
105. В. М. Родионов, Bull. soc. chim., [4], 39, 316 (1926).
106. K. H. Slotta, L. Lorenz, Ber., 58, 1322 (1925).
107. Miłobędzki, Sachnowski, Chemik Polski, 15, 48 (1917).
108. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 617.
109. McCombie, Saunders, Stacey, J. Chem. Soc., 1945, 380.
110. Nylen, Ber., 59, 1119 (1926).
111. E. Demole, Ann., 173, 117 (1874); 177, 49 (1875).
112. F. Swarts, Rec. trav. chim., 33, 253 (1914).
113. E. Seelig, герм. пат. 41065.
114. K. H. Meyer, герм. пат. 332667.
115. Seelig, J. prakt. Chem., [2], 39, 164 (1889).
116. Герм. пат. 41507.
117. Cannizzaro, Ann., 96, 246 (1855).
118. Gomberg, Buchler, J. Am. Chem. Soc., 42, 2064 (1920).
119. Bodroux, Bull. soc. chim., [3], 21, 289 (1899).
120. Deutsch, Ber., 12, 116 (1879).
121. A. Williamson, Ann., 92, 346 (1854).
122. Wislicenius, Ber., 20, 592 (1887); Ann., 296, 361 (1897).
123. Radziszewski, Ber., 2, 208 (1869).
124. Volhard, Ann., 296, 2 (1897).
125. Senderens, Aboulens, C. r., 152, 1855 (1911).
126. P. T. Sah, S. Y. Mao, C. H. Kao, J. Chem. Soc., 1937, 305.

ГЛАВА XVII

АЦИЛИРОВАНИЕ АМИНОВ*

Реакция ацилирования (главным образом ацетилирования) применяется для защиты аминогрупп перед введением в данное соединение других заместителей. Ацильные производные при нагревании до кипения с разбавленными растворами гидроокисей щелочных металлов или с кислотами гидролизуются:

$$RNHCOCH_3 + HOH \longrightarrow RNH_2 + CH_3COOH$$

Ацильные производные аминов образуются при замещении водорода аминогруппы кислотным радикалом. В зависимости от характера амина и кислотного радикала применяются различные ацилирующие средства. Чаще всего употребляются органические кислоты, их ангидриды и хлорангидриды, реже—кетены и сложные эфиры.

1. Ацилирование аминов органическими кислотами

$$RNH_2 + R'COOH \longrightarrow [RNH_3]^+[R'COO]^-$$

$$[RNH_3]^+[R'COO]^- \xrightarrow{\text{нагревание}} RNHCOR' + H_2O$$

Эквимолекулярные количества кислоты и амина нагревают 8—16 часов. При этом происходит выделение молекулы воды из первоначально образовавшейся соли амина[1, 2].

При ацетилировании амина уксусной кислотой можно одновременно отгонять выделяющуюся при реакции воду; отгонку следует проводить в колбе с дефлегматором. Реакция протекает значительно скорее, если кислота имеет низкий молекулярный вес. При ацилировании соединений, имеющих большой молекулярный вес, применяют нагревание под давлением.

2. Ацилирование аминов ангидридами кислот. Предлагаемая реакция протекает очень быстро и с количественным выходом. Ее можно осуществить нагреванием амина с уксусным ангидридом в течение нескольких минут. Продукт реакции выливают в воду и отсасывают кристаллическое ацетильное производное. Эту реакцию можно проводить также в среде бензола. Амин растворяют в сухом бензоле и постепенно приливают ангидрид. Реакция экзотермичная, и растворитель закипает. Если ацильное производное плохо растворимо в бензоле, оно по охлаждении выпадает в осадок. Этот метод применяют также для ацилирования кислотами, имеющими большой молекулярный вес, ароматических аминов, например анилина, *о*- и *п*-толуидина, *м*- и *п*-нитроанилина, α- и β-нафтиламина, антранилобой кислоты и др.[3], а кроме того для ацилирования теми же агентами алифатических аминов, например диэтаноламина[4]. Действием бензольного раствора ангидрида бензойной кислоты на амины получают их бензоильные производные[5].

---

* Обработала J. Smolińska.

3. Ацилирование аминов хлорангидридами кислот. Эта реакция сильно экзотермична и протекает бурно вследствие выделения газообразного хлористого водорода. Выходы—обычно количественные. При работе по этому методу можно применять амины как в виде оснований, так и в виде хлоргидратов; это имеет большое значение, так как амины получают чаще всего в виде солей.

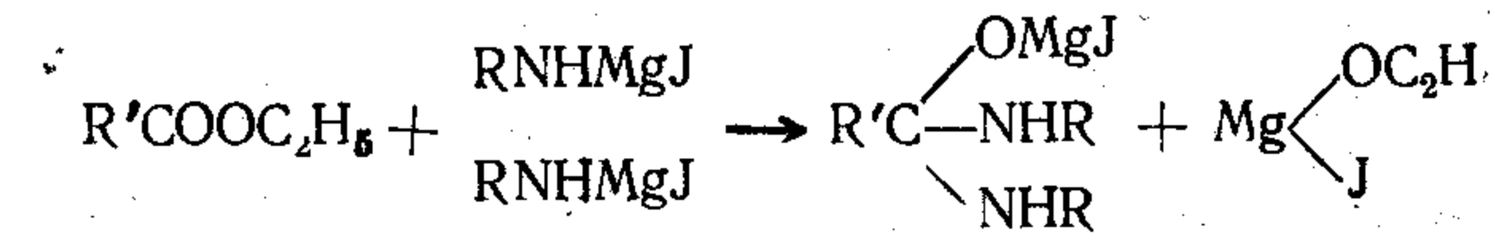
К охлажденной льдом взвеси хлоргидрата амина в бензоле прилива-ют небольшой избыток хлористого бензоила или хлорангидрида другой кислоты и смесь нагревают до прекращения выделения хлористого водорода[6]. Этот метод очень часто применяют для ацилирования органическими кислотами, имеющими большой молекулярный вес.

4. Ацетилирование аминов при помощи кетена

$$RNH_2 + CH_2{=}C{=}O \longrightarrow RNHCOCH_3$$

Реакцию проводят при низкой температуре. Амин растворяют в эфире и в охлажденный льдом раствор вводят кетен в виде газа или в виде разбавленного эфирного раствора. По этому методу из дифениламина получают[7] ацетилдифениламин с выходом 33%. Этим же способом получают анилиды пропионовой и масляной кислот, применяя соответственно метил- и этилкетены[8].

5. Ацилирование первичных аминов эфирами органических кислот. Непосредственно с аминами реакция протекает с трудом; легче в нее вступают их магнийорганические производные RNHMgJ:



В эфирный раствор (или взвесь) 1 моля RNHMgJ вводят 0,5 моля сложного эфира. Реакция протекает довольно энергично; продукт реакции разлагают подкисленной водой и получают ацильное производное амина[9].

6. Ацилирование аминов действием амидов кислот на фенолят[10] или на амины (см.[11]).

124. АЦЕТАНИЛИД*

$$C_6H_5NH_2 + CH_3COOH \longrightarrow C_6H_5NHCOCH_3 + H_2O \quad (см.^{12})$$

Реактивы		Аппаратура	
Анилин (см. работу 184, стр. 507)	31,4 *г*	Колба круглодонная	емк. 250 *мл*
Уксусная кислота, ледяная	30 *г*	Дефлегматор Вигре	дл. 25 *см*
Цинковая пыль		Холодильник Либиха, короткий	
		2 колбы конические	емк. 1 *л*

В круглодонную колбу емкостью 250 *мл*, снабженную дефлегматором Вигре и термометром, а также коротким холодильником, вводят 31,4 *г* (0,33 моля) анилина, перегнанного над цинковой пылью, 30 *г* (около 30 *мл*, 0,5 моля) ледяной уксусной кислоты и добавляют 0,1 *г* цинковой пыли.

Колбу нагревают на асбестовой сетке и отгоняют смесь уксусной кислоты с водой в количестве около 5 *мл* в час. Температура в парах долж-

* Проверил M. Dziankowski.

на быть 103—105°. Через 2 часа пламя следует увеличить, чтобы отогнать остаток уксусной кислоты. Под конец перегонки температура в парах должна быть около 115°. Суммарно отгоняется около 14 *мл* дистиллята. В колбе остается светло-желтая жидкость, которая по мере остывания постепенно темнеет. Горячую жидкость (по охлаждении она кристаллизуется) выливают в коническую колбу, содержащую 100 *г* мелкоистолченного льда, добавляют 100 *мл* холодной воды, осторожно сливают раствор с выпавшего осадка и промывают его 50 *мл* холодной воды.

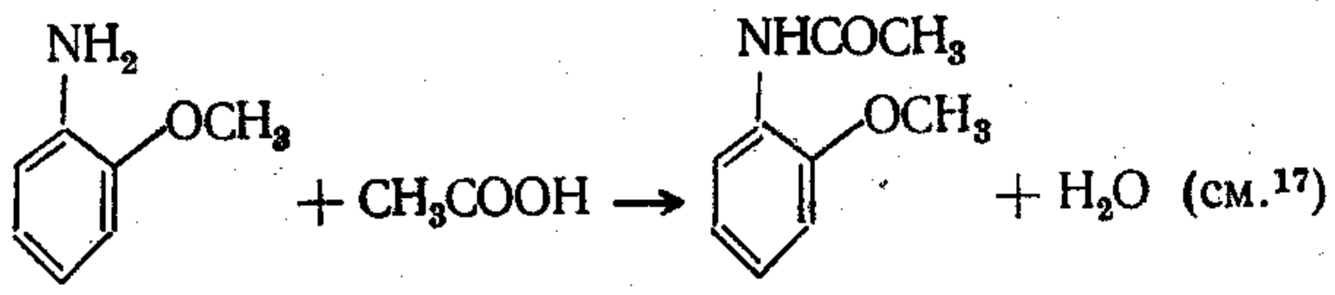
Сырой ацетанилид представляет собой сероватые комки. Для очистки его растворяют в 900 *мл* воды, прибавляют немного активированного угля и нагревают до кипения в течение нескольких минут. Кипящий раствор фильтруют через складчатый фильтр на воронке с обогревом. По охлаждении кристаллы отсасывают, промывают 4 раза порциями по 25 *мл* холодной воды и сушат на воздухе.

Выход ацетанилида—36 *г* (80% от теоретического); т. пл. 114°.

Другие методы получения

Ацетанилид можно получать действием на анилин хлористого ацетила или уксусного ангидрида[13], нагреванием анилина с этилацетатом в запаянных трубках[14] или нагреванием хлоргидрата анилина с ацетатом натрия[15], а также действием кетена на анилин[16].

125. АЦЕТИЛ-*о*-АНИЗИДИН*



Реактивы

о-Анизидин (см. работу 185, стр. 508)	300 *г*
Уксусная кислота, ледяная	300 *г*
Едкий натр	110 *г*
Активированный уголь	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 1,5 *л*
Холодильник обратный	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	

Смесь 300 *г* (2,5 моля) *о*-анизидина и 300 *г* (5 молей) ледяной уксусной кислоты кипятят в круглодонной колбе емкостью 1,5 *л*, снабженной обратным холодильником, в течение 5 часов. По охлаждении содержимое колбы выливают в несколько литров холодной воды; при этом жидкость энергично перемешивают с тем, чтобы воспрепятствовать образованию комков. Избыток уксусной кислоты нейтрализуют водным раствором едкого натра. Продукт отсасывают на воронке Бюхнера и перекристаллизовывают из воды, добавив активированный уголь.

Выход ацетил-*о*-анизидина—288 *г* (70% от теоретического, считая на *о*-анизидин).

Продукт легко растворим в ледяной уксусной кислоте, спирте, горячей воде, кристаллизуется в виде бесцветных игл с т. пл. 87°.

Другие методы получения

Ацетил-*о*-анизидин получают ацетилированием *о*-анизидина уксусным ангидридом[18] и уксусным ангидридом в бензольном растворе[19].

---

* Проверили E. Borowski. Z. Ledóchowski.

Из перечисленных методов описанный в этом параграфе является сравнительно наиболее экономичным.

126. БЕНЗАНИЛИД*

$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5COOH \longrightarrow C_6H_5NHCOC_6H_5 + H_2O \quad (см.^{20})$$

Реактивы

Бензойная кислота	67 *г*
Анилин (см. работу 184, стр. 507)	72 *г*
Соляная кислота, 1 н.	1 *л*
Едкий натр, 1 н.	1 *л*
Активированный уголь	
Спирт этиловый	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 300 *мл*
Холодильник Либиха	
Колба Бунзена	емк. 500 *мл*
Стакан химический	емк. 1 *л*
Чашка фарфоровая	∅20 *см*
Колбы плоскодонные	
Ступка	
Воронка Бюхнера	
Баня масляная	

В круглодонной колбе емкостью 300 *мл*, соединенной с холодильником Либиха и погруженной в масляную баню, нагревают смесь 50 *г* (0,54 моля) анилина и 67 *г* (0,55 моля) бензойной кислоты до 180—190°. Эту температуру поддерживают до тех пор, пока не перестанут отгоняться анилин и вода. Затем температуру поднимают до 225° и поддерживают на этом уровне до прекращения перегонки. Колбе дают несколько охладиться (удалив масляную баню) и добавляют еще 22 *г* (0,23 моля) анилина. Нагревают повторно так, как описано выше (при 185 и 225°), а затем горячее содержимое колбы выливают в фарфоровую чашку. Остывший затвердевший продукт растирают в ступке, переносят в стакан емкостью 1 *л* и размешивают с 500 *мл* 1 н. соляной кислоты. После декантации эту операцию повторяют вновь (примечание 1). Затем подобным же образом продукт промывают несколько раз водой, два раза 1 н. раствором едкого натра (примечание 2) и, наконец, еще несколько раз водой. Осадок отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на бумаге, сперва на воздухе, потом в сушильном шкафу при 100°. Получают 65 *г* сырого бензанилида (примечание 3). Его можно очистить кристаллизацией из этилового спирта с добавкой активированного угля. Кристаллический бензанилид почти бесцветен, т. пл. 160—161°.

Выход чистого бензанилида—55 *г* (51% от теоретического, считая на бензойную кислоту).

Бензанилид растворим в спирте, эфире, бензоле, нерастворим в воде.

Примечания

1. При этой обработке удаляются остатки непрореагировавшего анилина.

2. При этой обработке удаляются остатки непрореагировавшей бензойной кислоты.

3. Полученный бензанилид достаточно чист и пригоден для применения при многих синтезах.

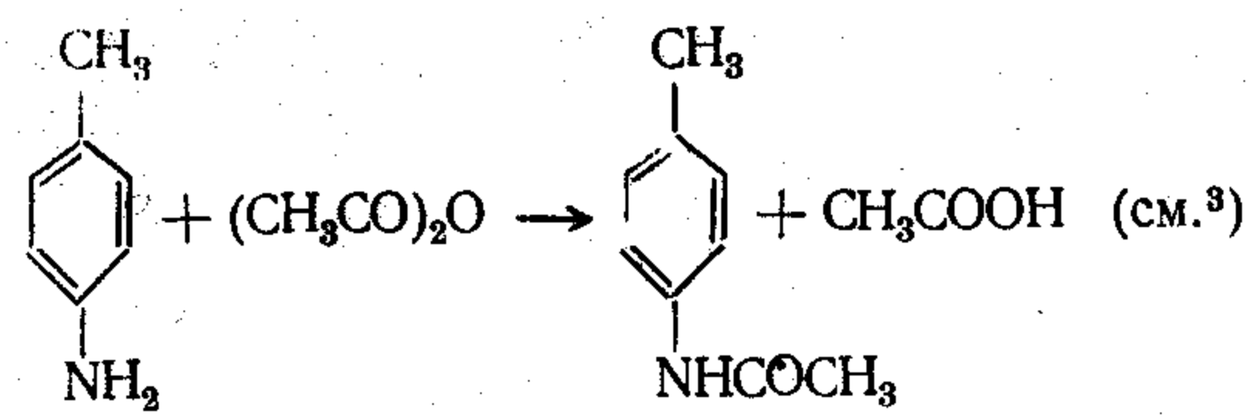
Другие методы получения

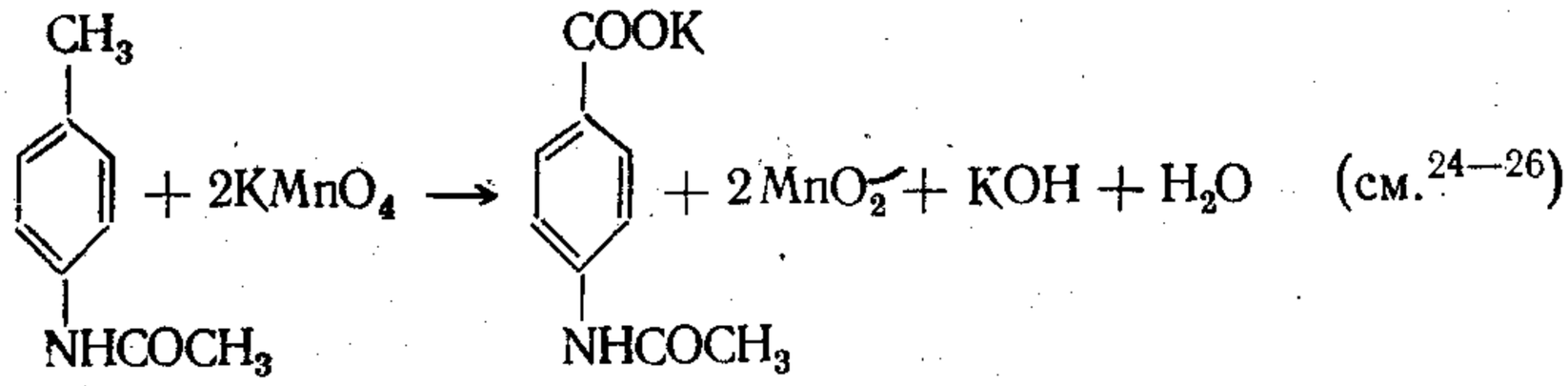
Бензанилид можно получить также действием хлористого бензоила на анилин[21, 22], бензойного ангидрида на анилин в бензоле или толуоле[23].

---

* Проверил A. Chodkowska.

127. *n*-АЦЕТАМИНОБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА*





Реактивы

п-Толуидин (см. работу 187, стр. 510)	107 *г*
Уксусный ангидрид	102 *г*
Бензол, безводный	200 *мл*
Соляная кислота, концентрированная	250 *мл*
Перманганат калия	420 *г*
Бензол	

Аппаратура

Колба трехгорлая	емк. 750 *мл*
3 стакана химических	емк. 3 *л*
Сосуд эмалированный	емк. 10 *л*
Мешалка механическая	
Холодильник обратный	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	

А. *n*-Ацетотолуидин

В круглодонной трехгорлой колбе емкостью 750 *мл* растворяют 107 *г* (1 моль) *п*-толуидина в 200 *мл* безводного бензола. Колбу соединяют с обратным холодильником. Затем к находящемуся в колбе раствору осторожно в течение около 15 минут приливают 102 *г* (1 моль) уксусного ангидрида (примечание 1). При этом реакционная смесь разогревается до кипения (примечание 2). По окончании приливания уксусного ангидрида смеси дают охладиться. По мере охлаждения содержимое колбы закристаллизовывается. Выделившиеся игольчатые кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают бензолом и сушат (примечание 3).

Выход *п*-ацетотолуидина—147 *г* (98% от теоретического).

п-Ацетотолуидин кристаллизуется в виде бесцветных игл с т. пл. 147°; растворяется в спирте, плохо растворяется в холодной воде, в бензоле не растворяется совсем.

Б. *n*-Ацетаминобензойная кислота

В эмалированном сосуде емкостью 10 *л*, снабженном механической мешалкой, размешивают полученный *п*-ацетотолуидин с 6 *л* воды. К взвеси в течение ~6,5 часа небольшими порциями добавляют 420 *г* перманганата калия (примечание 4). В процессе окисления содержимое колбы интенсивно перемешивают, поддерживая температуру 65—70°.

После отстаивания прозрачный раствор декантируют с осадка двуокиси марганца (примечание 5). Оставшийся в сосуде осадок заливают 400 *мл* воды, тщательно перемешивают и отсасывают на воронке Бюхнера; на воронке осадок дважды промывают водой. Фильтрат и промывные воды присоединяют к раствору. Свободную *п*-ацетаминобензойную кислоту осаждают из раствора ее соли, подкисляя последний соляной кислотой. После этого продукт отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат (примечание 6).

---

* Проверил H. Weyna.

Выход *n*-ацетаминобензойной кислоты составляет 130—135 *г* (72—76% от теоретического, считая на *n*-толуидин). Продукт представляет собой бесцветные иглы, плохо растворимые в воде и спирте; т. пл. 248° (с разложением).

Примечания

1. При ацетилировании ледяной уксусной кислотой (2,5 моля на 1 моль) время реакции удлиняется до 12 часов и продукт получается загрязненный; его необходимо дополнительно перекристаллизовывать.

2. Раствор следует все время поддерживать в состоянии умеренного кипения путем равномерного и постоянного приливания уксусного ангидрида.

3. Промывание нужно вести до исчезновения запаха уксусной кислоты (обычно 2—3 раза).

4. Перманганат калия следует предварительно тщательно растереть в ступке. Вводить окислитель малыми порциями рекомендуется во избежание слишком большой его концентрации в растворе. Новую порцию вводят лишь тогда, когда раствор почти полностью обесцветится.

5. Отсасывание в данном случае очень затруднительно ввиду значительной щелочности раствора и мелкозернистости осадка.

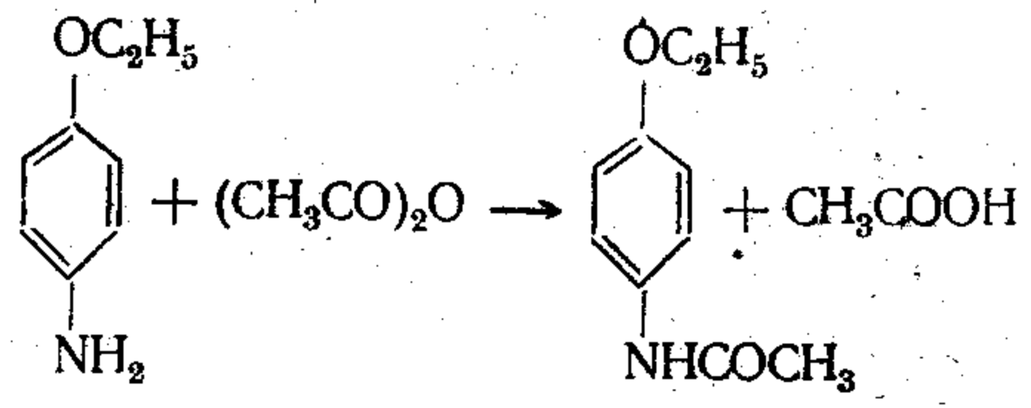
6. Раствор подкисляют до кислой реакции на бумагу конго. Добавив к фильтрату несколько капель кислоты, можно проверить полноту осаждения.

Другие методы получения

n-Ацетотолуидин получают также ацетилированием *n*-толуидина ледяной уксусной кислотой[27].

128. ФЕНАЦЕТИН*

Метод *a*



Реактивы

n-Фенетидин	10 *г*
Уксусный ангидрид (см. работу 148, стр. 435)	8,6 *г*
Бензол	50 *г*
Гидросульфит натрия	1 *г*
Поваренная соль	
Лед	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 100 *мл*
Колба для перегонки	емк. 100 *мл*
Холодильник обратный	
Холодильник Либиха	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Баня масляная	
Прибор для перегонки в вакууме	

В круглодонной колбе емкостью 100 *мл*, соединенной с обратным холодильником, нагревают до кипения на масляной бане в течение 4 часов смесь 28 *г* сухого бензола, 8,6 *г* (около 0,08 моля) уксусного ангидрида и 10 *г* (около 0,07 моля) *n*-фенетидина.

Если раствор получается окрашенным, его обесцвечивают, добавляя небольшое количество гидросульфита натрия ($Na_2S_2O_4$). По окончании реакции смесь охлаждают льдом с солью. Фенацетин выпадает в виде

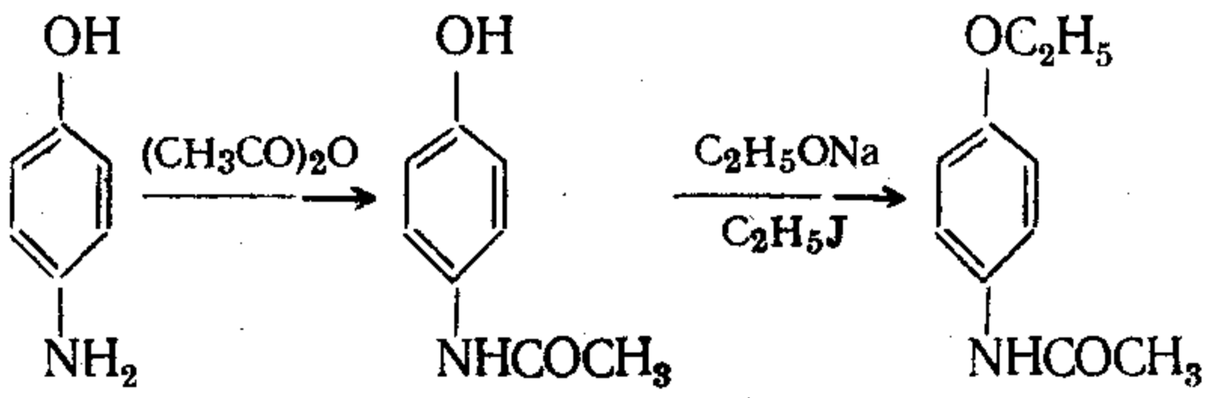
* Проверил J. Ciechanowski.

кристаллов; их отсасывают на воронке Бюхнера и промывают холодным бензолом. Полученный фенацетин сушат на бумаге до исчезновения запаха уксусной кислоты. От маточного раствора отгоняют бензол, а затем в вакууме—уксусную кислоту и ее ангидрид и после перекристаллизации остатка из сухого бензола получают еще немного фенацетина.

Выход—12,5 *г* (около 96% от теоретического).

129. ФЕНАЦЕТИН*

Метод *б* [28—31]



Реактивы

п-Аминофенол (см. работу 193, стр. 516)	15,5 *г*
Уксусный ангидрид (см. работу 148, стр. 435)	18 *г* (18 *мл*)
Спирт этиловый, абсолютный	240 *мл*
Натрий	3,6 *г*
Иодистый этил	22,5 *г* (12 *мл*)
Лед	

Аппаратура

Колба коническая	емк. 300 *мл*
Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Холодильник обратный	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Баня водяная	

А. *п*-Ацетаминофенол

К взвеси 15,5 *г* (около 0,14 моля) *п*-аминофенола в 45 *мл* воды, помещенной в коническую колбу емкостью 300 *мл*, приливают 18 *г* (около 0,18 моля) уксусного ангидрида. Смесь нагревают на водяной бане, время от времени энергично встряхивая колбу. Через 10 минут весь *п*-аминофенол переходит в раствор. Реакционную массу охлаждают, отсасывают выделившийся *п*-ацетаминофенол и промывают его небольшим количеством холодной воды.

Продукт перекристаллизовывают из ~115 *мл* горячей воды и сушат на фильтровальной бумаге; т. пл. 169°.

Выход *п*-ацетаминофенола—около 20 *г* (~87% от теоретического).

Б. Фенацетин

В круглодонную колбу емкостью 500 *мл*, снабженную обратным холодильником, быстро вносят 3,6 *г* хорошо очищенного натрия, который тотчас же заливают 80 *мл* абсолютного этилового спирта. Если, несмотря на энергичное перемешивание, весь натрий не перейдет в раствор, колбу нагревают на водяной бане до полного растворения натрия. После этого раствор охлаждают, добавляют 20 *г* (около 0,13 моля) *п*-ацетаминофенола и к колбе присоединяют обратный холодильник, через который постепенно вливают 22,5 *г* (около 0,14 моля) иодистого этила. Смесь нагревают на водяной бане 1 час, поддерживая жидкость в состоянии слабого кипения. После этого в колбу понемногу вливают (через обратный холодильник) 200 *мл* воды, следя за тем, чтобы из реакционной смеси не выделялись кристаллы (если они начнут выделяться, колбу следует нагреть на водяной бане до их полного растворения). Затем колбу охлаждают водой со льдом,

* Проверил J. Ciechanowski.

отсасывают выделившийся фенацетин на воронке Бюхнера и промывают небольшим количеством холодной воды. Сырой продукт растворяют в 160 *мл* этилового спирта. Если раствор получается окрашенным, добавляют щепотку активированного угля и фильтруют. Фильтрат разбавляют 250 *мл* горячей воды; по охлаждении отсасывают выпавший фенацетин на воронке Бюхнера и сушат на воздухе, на фильтровальной бумаге (примечание 1).

Выход фенацетина—около 19 *г* (около 80% от теоретического).

Фенацетин представляет собой бесцветные блестящие чешуйки с т. пл. 136°, хорошо растворимые в спирте, плохо растворимые в холодной воде (1 : 5000), лучше—в горячей воде (1 : 70). Растворяется в концентрированной серной кислоте, не давая окрашивания; при добавлении к такому раствору нескольких капель азотной кислоты появляется оранжево-желтое окрашивание.

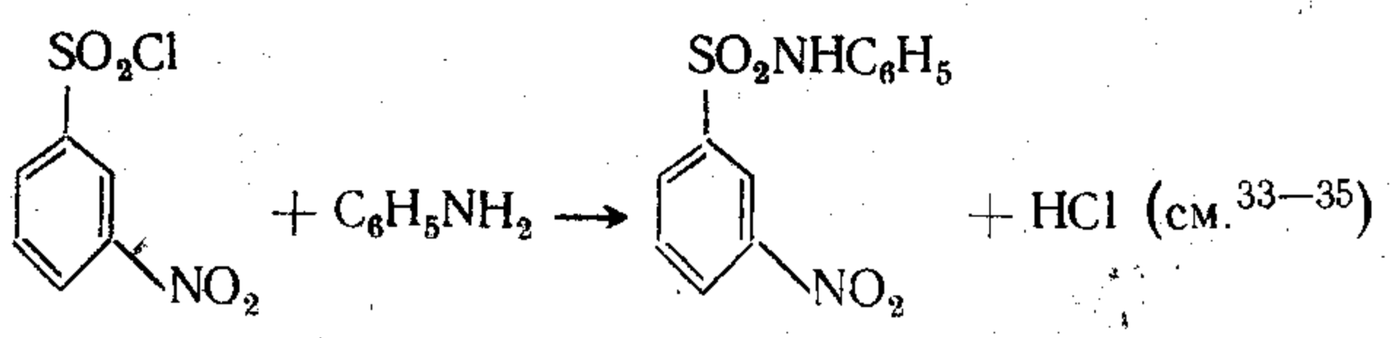
Примечание

1. Если полученный фенацетин имеет слишком низкую температуру плавления, его следует растворить в разбавленном растворе едкого натра и вновь осадить кислотой, приливая ее до полного обесцевечивания раствора. Этим путем продукт очищается до следов O,N-диацетил-*п*-аминофенола, который может содержаться в продукте. Под действием холодного разбавленного раствора едкого натра ацетильная группа, связанная с азотом, не отщепляется, но ацетильная группа, связанная с кислородом, гидролизуется.

Другие методы получения

Фенацетин можно получить также из *п*-фенетидина и уксусной кислоты[32].

130. АНИЛИД *м*-НИТРОБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ*



Реактивы		Аппаратура	
м-Нитробензолсульфохлорид (см. работу 59, стр. 279)	22 *г*	Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 500 *мл*
Анилин (см. работы 184, стр. 507)	9,3 *г*	Мешалка механическая	
Ацетат натрия, безводный	8,5 *г*	Холодильник обратный	
Едкий натр	6 *г*	Стакан химический	емк. 1 *л*
Соляная кислота, концентрированная	50 *мл*	Воронка Бюхнера	
Этиловый спирт		Колба Бунзена	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещают 9,3 *г* (0,1 моля) анилина и затем, при энергичном перемешивании, добавляют попеременно небольшими порциями 22 *г* (0,1 моля) *м*-нитробензолсульфохлорида (примечание 1) и раствор 8,5 *г* (0,103 моля) ацетата натрия в 40 *мл* воды (примечание 2). После введения всего хлорида и ацетата (т. е. спустя ~20 минут от начала прибавления) смесь перемешивают еще 0,5 часа, нагревая при 50—60°. Затем смесь подкисляют соляной кисло-

* Проверил W. Kirkor.

той до кислой реакции на бумагу конго и выпавший анилид отсасывают на воронке Бюхнера.

Осадок промывают на фильтре водой, подкисленной соляной кислотой (примечание 3), затем чистой водой и растворяют в 600 *мл* 1%-ного раствора NaOH (примечание 4). Смесь кипятят 0,5 часа (примечание 5) с добавкой животного угля, фильтруют, из фильтрата концентрированной соляной кислотой осаждают анилид, отсасывают его и сушат.

Выход бесцветного продукта с т. пл. 121—123° составляет 23—25 *г* (83—90% от теоретического).

После перекристаллизации из 50%-ного спирта получают бесцветные кристаллы в виде столбиков; т. пл. 125—126°.

Выход анилида *м*-нитробензолсульфокислоты—около 21 *г* (75% от теоретического).

Примечания

1. Можно применять технический *м*-нитробензолсульфохлорид, предварительно определив в нем процентное содержание чистого вещества. Для этого навеску продукта (0,5—1,0 *г*) кипятят 2 часа с избытком 0,1 н. раствора NaOH (50 *мл*), а по охлаждении избыток NaOH оттитровывают 0,1 н. раствором HCl.

2. Реакция конденсации экзотермична. Температура повышается приблизительно до 35°.

3. Подкисляют и промывают разбавленной соляной кислотой для удаления непрореагировавшего анилина в виде его хлоргидрата, а также для уменьшения растворимости анилида в воде.

4. Анилид растворяется в щелочах вследствие кислого характера водорода в группе SO_2NH^-.

5. Во время нагревания с NaOH следы непрореагировавшего хлорида гидролизуются в сульфокислоту, которая после подкисления остается в растворе.

Другие методы получения

Анилид *м*-нитробензолсульфокислоты и другие соединения этого типа получаются при конденсации соответствующих сульфохлоридов с аминами в присутствии различных веществ, связывающих образующийся хлористый водород:

1) в присутствии ацетата натрия и в присутствии карбоната натрия[33—35];

2) в присутствии избытка амина[36—39];

3) в присутствии пиридина[40—42].

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Gawalowski, C., **1905**, II, 38.
2. E. Fischer, Darstellung organischer Präparate, Braunschweig, 1922, S. 7.
3. A. Kaufmann, A. Luterbacher, Ber., **42**, 3481 (1909).
4. A. Pictet, Ber., **23**, 3011 (1890).
5. A. Kaufmann, Ber., **42**, 3480 (1909).
6. Hartwig, Franzen, Ber., **42**, 2465 (1909).)
7. D. Hurd, J. Am. Chem. Soc., **48**, 291 (1926.
8. H. Staudinger, H. W. Klever, Ber., **41**, 906 (1908).
9. M. F. Bodroux, Bull. soc. chim. France, [3], **33**, 831 (1905); [4], **1**, 913 (1907).
10. A. Bischoff, Ber., **34**, 2132 (1901).
11. W. Kelbe, Ber., **16**, 1200 (1883).
12. Williams, Ann., **131**, 289 (1864).
13. Gerhardt, Ann., **87**, 164 (1853).
14. Niementowski, Ber., **30**, 3071 (1897).
15. Dunlap, J. Am. Chem. Soc., **24**, 760 (1902).

16. Staudinger, Kubinski, Ber., **42**, 4214 (1909).
17. Herold, Ber., **15**, 1668 (1882).
18. Mühlhauser, Ann., **207**, 242 (1881).
19. A. Kaufmann, Ber., **42**, 3482 (1909).
20. W. Nägeli, Bull. soc. chim., [3], **11**, 893 (1894).
21. J. Biehringer, A. Busch, Ber., **36**, 137 (1903).
22. H. Franzen, Ber., **42**, 2466 (1909).
23. R. Meyer, W. Sundmacher, Ber., 32, 2123 (1899).
24. A. F. Hoffmann, Ber., **9**, 1303 (1876).
25. Keiser, Ber., **18**, 2943 (1885).
26. F. Ullmann, J. B. Uzbachian, Ber., **36**, 1797 (1903).
27. J. Schwyzer, Die Fabrikation pharmaceutischer und chemisch-technischer Produkte, 1931, S. 163.
28. Vignolo, R. A. L., [5], **6**, 1, 71.
29. Friedländer, Ber., **26**, 178 (1893).
30. A. Lumière, Barbier, Bull. soc. chim., [3], **33**, 785 (1906).
31. Tauber, герм. пат. 85988; Frdl., **4**, 1167.
32. Hinsberg, Ann., **305**, 278 (1899).
33. Witt, Schmitt, Ber., **27**, 2370 (1894).
34. Witt, Truttwin, Ber., **47**, 2792 (1914).
35. Reverdin, Crepieux, Ber., **34**, 2996 (1901); Ber., **35**, 1439 (1902).
36. Leymann, Ber., **18**, 869 (1885).
37. Erdmann, Süwern, Ann., **275**, 230 (1893).
38. Chattaway, J. Chem. Soc., **85**, 1187 (1904).
39. Ullmann, Gross, Ber., **43**, 2696 (1910).
40. Müller, Weisinger, Ber., **12**, 1348 (1879).
41. Ullmann, Gschwind, Ber., **41**, 2291 (1908).
42. Kenneth, Roberts, J. Chem. Soc., **1932**, 2358.

ГЛАВА XVIII

АЛКИЛИРОВАНИЕ АМИНОВ И РЕАКЦИЯ ЛЕЙКАРТА

А. АЛКИЛИРОВАНИЕ И АРИЛИРОВАНИЕ АМИНОВ*

Алкилирование галоидными алкилами

Для метилирования первичных, вторичных и третичных аминов применяются иодистый, бромистый и хлористый метилы.

Так как эти галоидные алкилы имеют низкую температуру кипения, реакцию следует проводить в автоклаве[1]. Галоидные алкилы с бóльшим числом углеродных атомов реагируют с аминами менее энергично, зато реакцию можно проводить при атмосферном давлении. В качестве веществ, связывающих выделяющуюся минеральную кислоту, обычно применяют NaOH, Na_2CO_3, CaO, K_2CO_3 или гидроокиси тяжелых металлов[2]. Галоидный алкил, амин и вещество, связывающее кислоту, берут чаще всего в стехиометрических отношениях.

Галоид, находящийся в боковой цепи жирно-ароматических соединений, реагирует с аминами так же, как галоид алифатических галоидопроизводных. Анилин и хлористый бензил при нагревании в присутствии бикарбоната натрия дают бензиланилин с выходом 85—87% (от теоретического). Галоид, находящийся в ядре ароматических соединений, вступает в реакцию с аминами только в присутствии катализаторов, чаще всего меди или ее солей. Так, в аминогруппу антраниловой кислоты можно ввести фенильный радикал, действуя на эту кислоту бромбензолом в присутствии меди[3, 4]. В аналогичных условиях хлорбензол реагирует с анилином, образуя дифениламин[5]: $C_6H_5NH_2 + ClC_6H_5 \rightarrow C_6H_5NHC_6H_5 + HCl$.

Выход при этой реакции, однако, невелик; он составляет 10—12% от теоретического.

Алкилирование эфирами серной кислоты и сульфокислот

Эфиры серной кислоты, в первую очередь диметилсульфат[6], диэтилсульфат, и такие эфиры сульфокислот, как метиловый и этиловый эфиры *п*-толуолсульфокислоты и метиловый эфир *п*-метоксибензолсульфокислоты, также часто применяют для метилирования и этилирования аминов.

Реакция между аминами и диметилсульфатом протекает легко, часто даже без нагревания. В качестве растворителей применяют воду, спирт, хлороформ, нитробензол и др. *При работе с диметил- и диэтилсульфатом следует соблюдать максимальную осторожность*, так как *эти вещества сильно ядовиты*: они действуют на дыхательные пути, а также всасываются через кожу.

Получение диметилсульфата[7]. К 100 *г* охлажденной до —10° хлорсульфоновой кислоты прибавляют по каплям 27 *г* метилового спирта. Полученный диметилсульфат перегоняют в вакууме. Выход составляет 80—82% (от теоретического).

---

* Обработал J. Sawlewicz.

Пример метилирования диметилсульфатом. 0,2 моля анилина растворяют в 50 *мл* эфира и обрабатывают 0,1 моля диметилсульфата. Реакция экзотермична. Через некоторое время выпадает осадок сульфата метиланилина. Выход—86% (от теоретического).

Практическое применение находят метиловый и этиловый эфиры *п*-толуолсульфокислоты[8], так как они сравнительно дешевы.

Алкилирование спиртами

Алкилирование аминов спиртами ведется в присутствии минеральных кислот или же в присутствии катализаторов. Так, нагревая до 200—210° анилин с метиловым спиртом в присутствии соляной кислоты, можно ввести в аминогруппу один или два метильных радикала, в зависимости от количества взятого спирта. Метилирование можно проводить также в присутствии серной кислоты. Применение серной кислоты при этилировании может привести к образованию этилена; во избежание этого реакцию ведут в присутствии избытка амина[9].

Большое значение имеют каталитические методы алкилирования аминов, основанные на пропускании паров амина и спирта над соответствующими катализаторами, например Al_2O_3, ThO_2, SiO_2[10]. Например, пропуская смесь паров анилина и метилового спирта над окисью алюминия, нагретой до 300—320°, получают[11] диметиланилин с выходом до 95%.

Ввиду большого значения метильных и этильных производных анилина опубликован ряд статей и патентов, в которых указаны выходы при реакции алкилирования в присутствии различных катализаторов[12].

В промышленности для метилирования анилина применяют также диметиловый эфир, являющийся побочным продуктом при производстве метилового спирта. В присутствии катализаторов (Al_2O_3, ThO_2, ZrO_2, TiO_2) диметиловый эфир реагирует подобно метиловому спирту[13]

Метилирование формальдегидом

Формальдегид в водном растворе сравнительно легко дает с ароматическими аминами продукты присоединения, которые при восстановлении цинковой пылью или активированным алюминием переходят в метилированные ариламины[14]. Реакция протекает по схеме:

$$ArNH_2 + OCH_2 \xrightarrow{-H_2O} ArN{=}CH_2$$

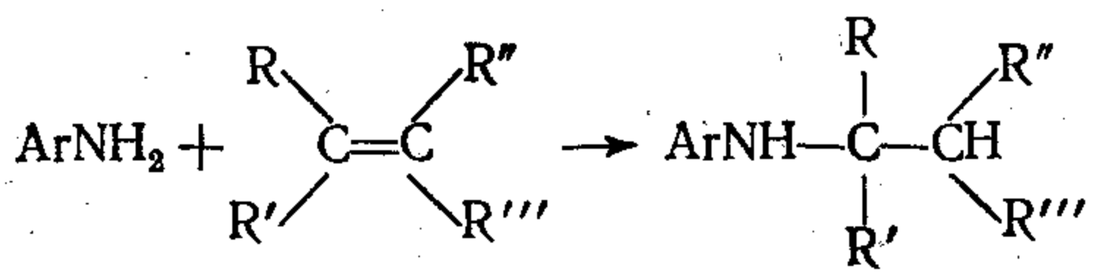
$$ArN{=}CH_2 \xrightarrow{+H_2} ArNHCH_3$$

В этих условиях образуется только вторичный амин. Таким способом получают метол, применяемый как проявитель в фотографии.

Высшие алифатические амины, равно как ароматические и гетероциклические, легко метилируются смесью формальдегида и уксусной кислоты[15].

Алкилирование аминов с помощью ненасыщенных соединений

Ароматические амины в присутствии соответствующих катализаторов реагируют с ненасыщенными соединениями по схеме:



где R, R′,R″, R‴—H или алкил, или (часто) кислотный радикал[16, 17].

Алкилирование аминов алкоголятом алюминия

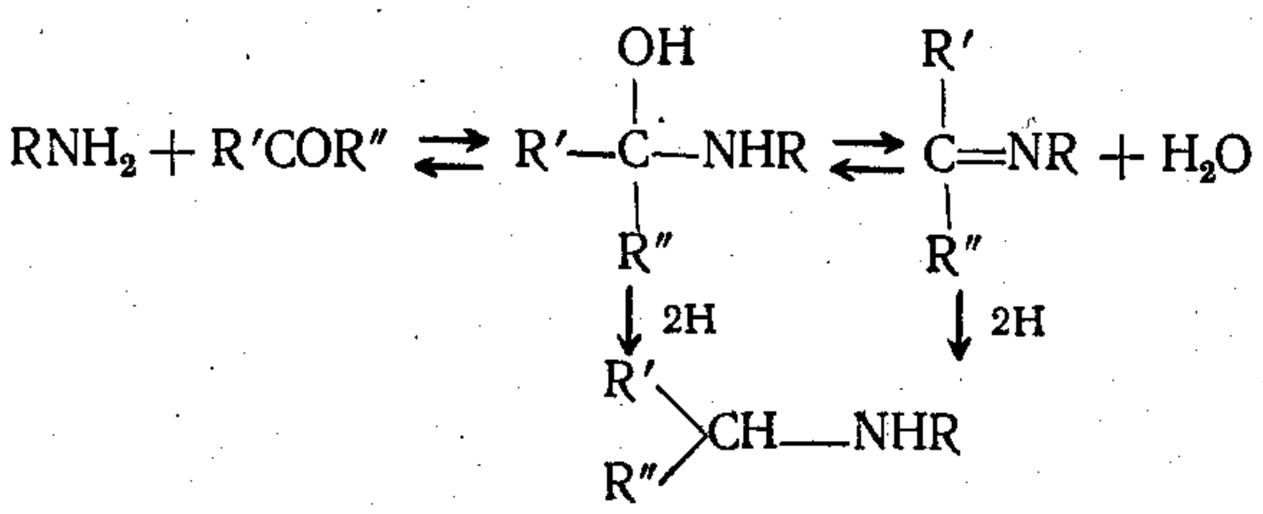
Алкилирование ароматических и алифатических аминов протекает с хорошим выходом при нагревании их с алкоголятом алюминия[18] в замкнутом сосуде до 275—350°. Реакция протекает по схеме:

$$3C_6H_5NH_2 + (C_2H_5O)_3Al \longrightarrow 3C_6H_5NHC_2H_5 + Al(OH)_3$$

Этиланилин образуется с выходом 94% (от теоретического).

Алкилирование аминов действием восстановителей на смеси аминов с карбонильными соединениями

Смеси алифатических или ароматических аминов (как первичных, так и вторичных) с альдегидами или кетонами превращаются при действии восстановителей в N-алкилпроизводные. Восстановление ведут водородом под давлением и в присутствии катализаторов, таких, как платина, палладий или никель. Реакция протекает по схеме:

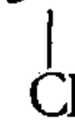


где R, R′, R″—алкил или арил.

При восстановлении водородом в присутствии никеля как катализатора смеси этиламина и ацетальдегида получается[19] диэтиламин с выходом 55% (от теоретического).

При восстановлении смеси анилина и ацетальдегида цинком и серной кислотой образуется этиланилин с выходом 82%[20]. Восстановление можно вести также водородом в присутствии никеля или платины; в этом случае выход этиланилина колеблется в пределах 50—60%.

Смеси аминов и кетонов каталитически восстанавливают также водородом под давлением. Выходы алкиламинов колеблются в пределах 50—100%. Например, при восстановлении водородом смеси метиламина и метилэтилкетона в присутствии платины образуется[21] изобутилметиламин $CH_3CH_2CHNHCH_3$ с выходом 69%.



Вторичные амины также алкилируются при восстановлении в смеси с альдегидами и кетонами. В этом случае образуются третичные амины. Например, при восстановлении водородом в присутствии никеля диэтиламина и ацетальдегида образуется[22] триэтиламин с выходом 90% (от теоретического).

131. АМИНОУКСУСНАЯ КИСЛОТА*

(глицин, гликоколь)

$$ClCH_2COOH + 2NH_3 \longrightarrow NH_2CH_2COOH + NH_4Cl$$

Реактивы		Аппаратура	
Аммиак, 25%-ный раствор	100 *мл*	Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 1 *л*
Карбонат аммония	220 *г*	Воронка капельная	емк. 100 *мл*
Хлоруксусная кислота (см. работу 1, стр. 181)	50 *г*	Колба коническая	емк. 500 *мл*
Метиловый спирт	350 *мл*	Чашка фарфоровая	емк. 1,5 *л*
Активированный уголь	3 *г*	Баня водяная	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 1 *л*, снабженную термометром, капельной воронкой и каучуковой трубкой, проведенной под

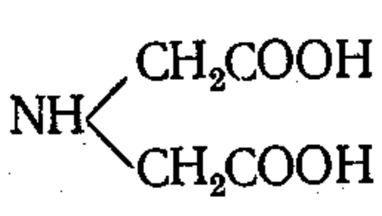
* Проверили St. Malinowski, D. Żelazko.

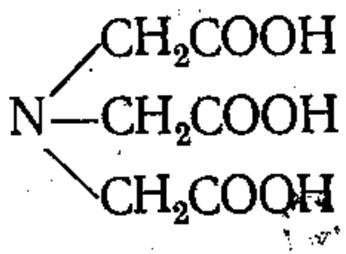
тягу, помещают 100 *мл* 25%-ного водного раствора аммиака, 50 *мл* воды и 220 *г* (1,9 моля) карбоната аммония[23]. Раствор нагревают на водяной бане до 58°. Отдельно приготовляют раствор 50 *г* (0,53 моля) хлоруксусной кислоты в 40 *мл* воды и приливают его по каплям в течение 15 минут к первому раствору, часто встряхивая и следя за тем, чтобы температура не превышала 60°. После приливания раствора хлоруксусной кислоты смесь нагревают 5 часов при 60°, затем температуру поднимают до 80°. Эту температуру поддерживают до исчезновения запаха аммиака. Содержимое колбы переливают в фарфоровую чашку и нагревают на сетке до тех пор, пока температура оставшегося в чашке раствора не поднимется до 112°. К полученному таким образом концентрированному раствору приливают 40 *мл* воды, имеющей комнатную температуру. Когда температура жидкости упадет до 70°, добавляют 3 *г* активированного угля и фильтруют в горячем виде в коническую колбу емкостью 500 *мл*. К теплому фильтрату приливают 350 *мл* метанола и оставляют на 24 часа в леднике для кристаллизации. Аминоуксусная кислота кристаллизуется в виде бесцветных игл. Аминоуксусную кислоту отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при 50°.

Выход—24 *г* (около 61% от теоретического).

Сырую аминоуксусную кислоту растворяют в 50 *мл* кипящей воды, добавляют 100 *мл* метанола и оставляют кристаллизоваться. По охлаждении отсасывают выпавший кристаллический осадок чистой аминоуксусной кислоты.

При добавлении к фильтрату еще 100 *мл* метанола выпадает новый осадок, содержащий двух- и трехосновные кислоты строения:





Аминоуксусная кислота кристаллизуется в виде бесцветных кристаллов сладкого вкуса, принимающих бронзовую окраску при 228°, плавящихся при 232—236°, растворимых в воде, нерастворимых в безводном спирте. Раствор аминоуксусной кислоты дает с $FeCl_3$ темное кроваво-красное окрашивание, с $CuSO_4$—голубое.

5%-ный водный раствор аминоуксусной кислоты при действии раствора азотнокислого серебра должен давать едва заметную опалесценцию; с 3 каплями уксусной кислоты и 3 каплями сернистого натрия не должен ни давать осадка, ни изменять окраску. Раствор 0,1 *г* аминоуксусной кислоты в 1 *мл* концентрированной серной кислоты не должен окрашиваться.

Другие методы получения

Аминоуксусную кислоту получают также действием избытка водного раствора аммиака на хлоруксусную кислоту при 15° в течение 48 часов[24, 25].

132. ДИЭТИЛАНИЛИН*

$$C_6H_5NH_2 + 2C_2H_5Cl \longrightarrow C_6H_5N(C_2H_5)_2 + 2HCl$$

Реактивы

Анилин (см. работу 184, стр. 507)	93 *г*
Хлористый этил (т. кип. +13°)	150 *г*
Окись магния	50 *г*
Лед	

Аппаратура

Автоклав стальной на 60 *ати*, с мешалкой	емк. 0,5 *л*
Колба для перегонки	емк. 500 *мл*
Холодильник Либиха	
Воронка делительная	емк. 500 *мл*

* Проверил M. Russocki.

В автоклав, охлаждаемый в бане со льдом, помещают 93 *г* (1 моль) анилина, 50 *г* окиси магния и 100 *г* льда, затем добавляют 150 *г* (2,3 моля) хлористого этила, охлажденного льдом (примечание 1), и закрывают автоклав. При размешивании осторожно нагревают автоклав до 100°. При этом давление возрастает до 20—30 *ати*. При слишком быстром нагревании автоклава давление может подняться до 50 *ати* и даже выше (примечание 2). По мере падения давления температуру постепенно повышают до 130° и перемешивают 2—3 часа до тех пор, пока давление не станет постоянным и приблизительно равным давлению водяных паров при данной температуре. После этого автоклав охлаждают, спускают давление и содержимое автоклава переносят в делительную воронку. После отделения водного слоя, содержащего хлористый магний, масло промывают водой и перегоняют, причем мутный предгон отбрасывают; основная фракция кипит при температуре 216—217°.

Выход диэтиланилина составляет 130—133 *г* (87—89% от теоретического).

Отсутствие в продукте примеси анилина и этиланилина проверяют, смешав в пробирке равные количества продукта и уксусного ангидрида. При этом температура должна понизиться на несколько десятых градуса.

Примечания

1. Хлористый этил, хранящийся в стальном баллоне, следует охладить вместе с баллоном во льду и взвешивать в стаканчике.

2. Автоклав не следует нагревать слишком быстро, так как при этом давление может слишком быстро возрасти вследствие самопроизвольной реакции.

Другие методы получения

Диэтиланилин можно получить, нагревая под давлением бромгидрат анилина с этиловым спиртом[26], хлоргидрат анилина с этиловым спиртом[27], а также из этиланилина и бромистого этила[28].

133. N-ЭТАНОЛАНИЛИН*

(2-фениламиноэтанол)

$$C_6H_5NH_2 + ClCH_2CH_2OH \longrightarrow C_6H_5NHCH_2CH_2OH + HCl \quad (см.^{29,30})$$

Реактивы

Этиленхлоргидрин (см. работу 142, стр. 426)	20 *г*
Анилин (см. работу 184, стр. 507)	46,5 *г*
Карбонат натрия, безводный	13 *г*
Едкое кали	3—5 *г*
Этиловый эфир	100 *мл*
Поваренная соль	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 1 *л*
Прибор для перегонки с водяным паром	
Прибор для перегонки в вакууме	
Воронка делительная	

В круглодонной колбе емкостью 1 *л* (примечание 1), снабженной обратным холодильником, нагревают до кипения в течение 3 часов смесь 46,5 *г* (0,5 моля) анилина (примечание 2), 20 *г* (0,25 моля) этиленхлоргидрина и 50 *мл* воды (примечание 3). По окончании нагревания раствор подщелачивают карбонатом натрия или раствором NaOH и избыток анилина отгоняют с водяным паром (примечание 4). Остаток насыщают поваренной солью и несколько раз экстрагируют эфиром. Объединенные экстракты сушат едким кали и после отгонки эфира N-этаноланилин пе-

* Проверил R. Bartoszewicz.

регоняют в вакууме (примечание 5), собирая фракцию, кипящую при температуре 161—163°/16 *мм* рт. ст.

Выход N-этаноланилина составляет 22—24 *г* (64—70% от теоретического).

N-Этаноланилин плохо растворяется в воде, хорошо—в органических растворителях (эфире, спирте и т. п.); при добавлении хлорной извести окрашивается в темно-зеленый цвет (примечание 6).

Примечания

1. Можно взять колбу меньших размеров и перед перегонкой с водяным паром заменить ее бо́льшей колбой.

2. Избыток анилина, как и добавление воды, препятствует образованию диэтаноланилина. Кроме того, избыток анилина связывает выделяющийся при реакции хлористый водород.

3. Можно также применять технические растворы этиленхлоргидрина (8—10%-ные), беря их в соответственно большем количестве.

4. N-Этаноланилин практически не летуч с водяным паром.

5. Чистое вещество можно перегонять при атмосферном давлении, неочищенное—частично разлагается при температуре кипения (286°).

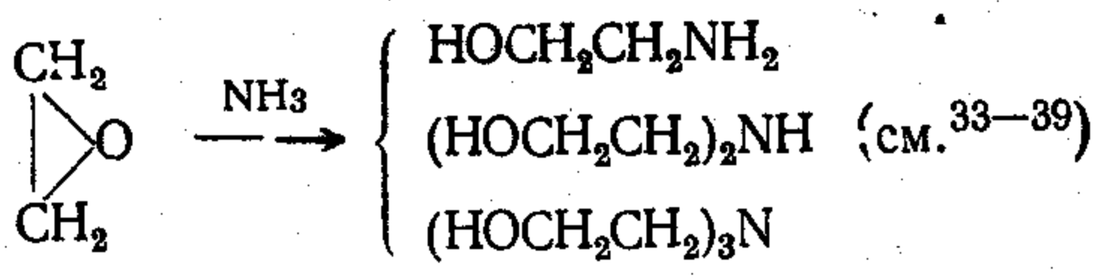
6. В присутствии анилина эта проба всегда дает отрицательный результат.

Другие методы получения

При нагревании анилина с окисью этилена в запаянной трубке получается смесь моно- и диэтаноланилина[31].

Можно также получить этаноланилин восстановлением этилового эфира N-фениламиноуксусной кислоты натрием и спиртом[32].

134. МОНО-, ДИ- И ТРИЭТАНОЛАМИНЫ*



Реактивы

Окись этилена (примечание 1)	1000 *г*
Аммиак, 20,9%-ный раствор (d=0,92)	4 *л*

Аппаратура

Бутыль	емк. 5 *л*
Пипетка с обратным затвором (см. рис. 166,*б*)	
Трубка U-образная	
Реометр (примечание 2)	
Колбы круглодонные	емк. 0,5, 1, 3 и 5 *л*
Генератор инфракрасных лучей	250 *вт*
Колонка с кольцами Рашига	дл. 50 *см* ∅ 20 *мм*
Холодильник обратный 4—5-шариковый	
Склянки поглотительные (промывалки)	емк. 3 *л*
Дефлегматор	
Холодильник Либиха	
Колба Клайзена, с колонкой Видмера	емк. 1,5 *л*
Сосуд жестяной, с тубусами верхним и нижним	емк. 7 *л*

* Проверил T. I. Rabek.

Прибор собирают так, как это показано на рис. 166,*а*. Бутыль емкостью 5 *л* закрывают пробкой с тремя отверстиями. В одно из них вставляют пипетку с обратным затвором (рис. 166,*б*), соединенную через реометр с поставленной на весы круглодонной колбой емкостью 1,5 *л*, содержащей 1000 *г* жидкой окиси этилена; в другое отверстие пробки вставляют термометр (до 100°), в третье—U-образную трубку с водой (воды вливают столько, чтобы лишь заполнить изогнутую часть трубки). Бутыль охлаждают проточной водой. В бутыль заливают 4000 *мл* 20,9%-ного водного раствора аммиака (d=0,92), что соответствует 765 *г* NH_3 (45 молей).

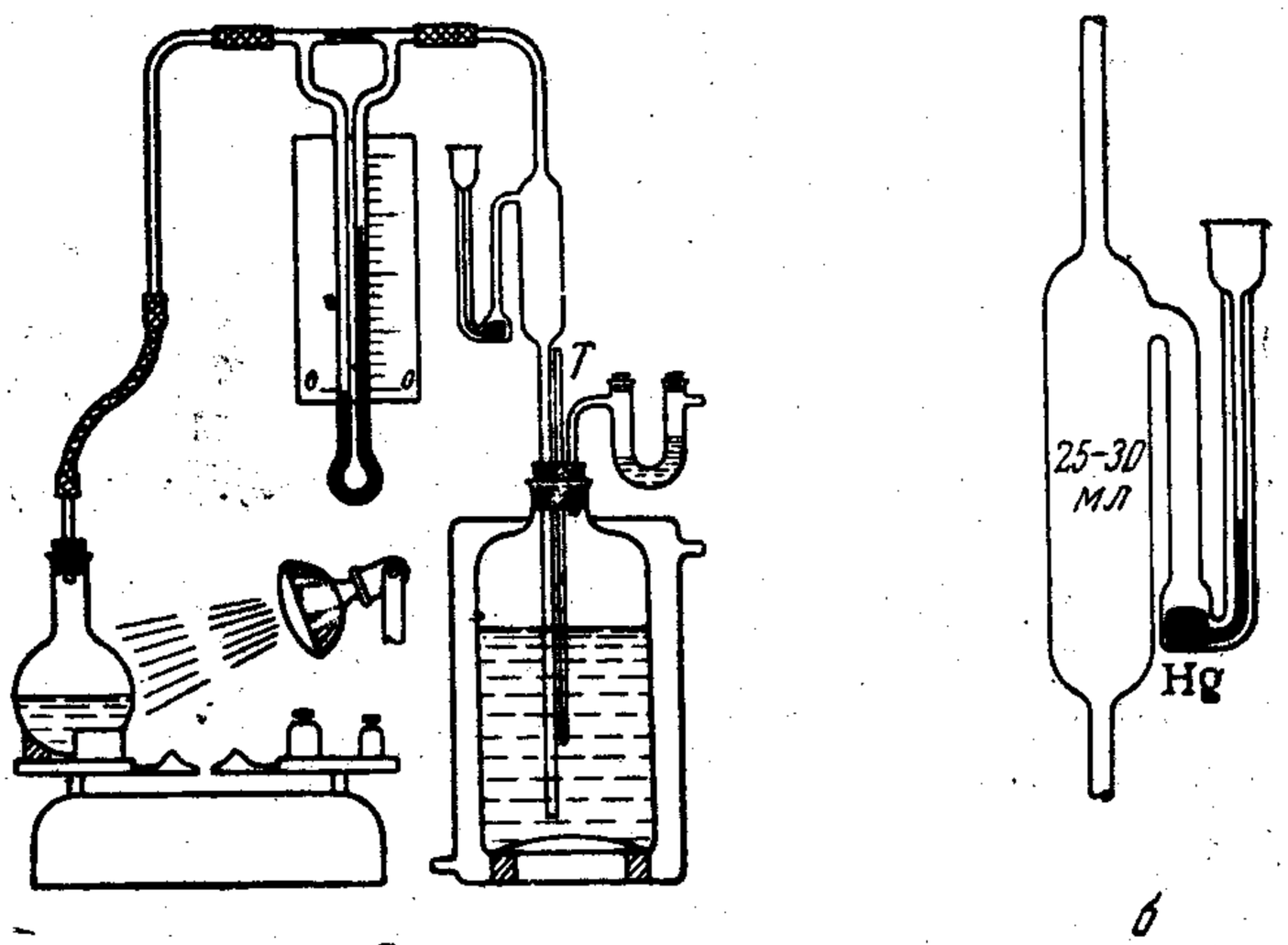


Рис. 166. Прибор для получения этаноламинов (*а*) и пипетка с обратным затвором (*б*).

По охлаждении раствора в бутыли до 15—20° в него начинают пропускать газообразную окись этилена. Скорость подачи окиси этилена регулируют, нагревая содержащую ее колбу при помощи генератора инфракрасных лучей (250 *вт*) или при помощи иного источника тепла таким образом, чтобы количество испаряющейся окиси этилена не превышало 50 *г* в час (примечание 3). Раствор аммиака количественно поглощает окись этилена, если температура этого раствора не превышает 30° (примечание 4).

Контроль поглощения окиси этилена осуществляют при помощи U-образной трубки, через которую не должны проскакивать пузырьки газа. В противном случае следует уменьшить скорость пропускания окиси этилена и одновременно понизить температуру раствора, усилив его охлаждение (процесс поглощения окиси этилена аммиаком экзотермичен). Поглощение можно вести также с меньшей скоростью, вследствие чего уменьшаются потери аммиака. Ускоряя поглощение, следует очень сильно охлаждать бутыль и время от времени перемешивать жидкость. Всего пропускают 1000 *г* (22,5 моля) окиси этилена. Поглощение окиси этилена длится около 20 часов (примечание 5).

По окончании поглощения окиси этилена раствор оставляют на 10 часов при комнатной температуре. Затем, взяв пробу, титрованием раствором кислоты в присутствии метилового красного определяют содержание аммиака и этаноламинов (примечание 6).

Раствор переливают в круглодонную колбу емкостью 5 *л*, соединенную с колонкой диаметром 20 *мм*, длиной 50 *см*, наполненной кольцами Рашига или стеклянными бусами. Верхнюю часть колонки соединяют с обратным 4- или 5-шариковым холодильником. Верхний конец холодильника соединяют резиновой трубкой последовательно с двумя поглотительными склянками емкостью 3 *л*, содержащими по 2750 *мл* воды, которые охлаждают проточной холодной водой в большом сосуде.

После этого приступают к отгонке газообразного аммиака. Благодаря обратному холодильнику, укрепленному на верху ректификационной колонки, почти вся отгоняющаяся вода возвращается в колбу, а газообразный аммиак поглощается в поглотительных склянках (примечание 7). Перегонку, которая длится около 10 часов, прекращают после полной отгонки аммиака. Титрованием кислотой в присутствии метилового красного определяют содержание регенерированного аммиака и составляют материальный баланс процесса (примечание 8). После отгонки аммиака обратный холодильник заменяют дефлегматором, соединенным с холодильником Либиха, и из смеси отгоняют воду до тех пор, пока температура паров (термометр, укрепленный в дефлегматоре) не достигнет 165°. Перегонку следует вести возможно медленнее, следя за тем, чтобы флегма обильно стекала, так как в противном случае могут быть большие потери моноэтаноламина (примечание 9). Перегонка длится около 10 часов.

В колбе остается около 1180 *г* сырой смеси безводных этаноламинов в виде светло-желтой очень вязкой жидкости. Эту смесь перегоняют в вакууме из колбы Клайзена емкостью 1,5 *л* с ректификационной колонкой (лучше всего Видмера), дефлегматором, холодильником и круглодонными колбами, которые служат в качестве приемников (емкостью по 500 *мл*).

Собирают следующие фракции (примечание 10):

I. Т. кип. 75—82°/18 *мм* рт. ст.—300 *г* (22% от теоретического выхода) моноэтаноламина.

II. Т. кип. 158—162°/20 *мм* рт. ст.—410 *г* (34% от теоретического выхода) диэтаноламина.

III. Т. кип. 200—210°/15 *мм* рт. ст.—435 *г* (38% от теоретического выхода) триэтаноламина.

Выход этаноламинов определяют в расчете на взятую окись этилена (примечание 11).

Кроме того, регенерируется 2,4 *л* (2200 *г*) 20,9%-ного водного аммиака.

Примечания

1. Окись этилена должна быть возможно более чистой, т. кип. +12°. Содержание ацетальдегида не должно превышать 0,1%. Окись этилена можно отвешивать непосредственно, переливая ее из баллона в тарированный сосуд, поставленный на весы. Отвешивать следует быстро, так как *окись этилена ядовита. Все операции* с ней, в том числе и самую реакцию с аммиаком, *следует проводить обязательно под хорошо действующей тягой*. Применение вентиляции, создаваемой при помощи горелки, помещенной в выводном канале тяги, недопустимо, так как может привести к взрыву смеси паров окиси этилена с воздухом. Вообще при работе с окисью этилена следует избегать применения огня и сильно нагретых предметов и соблюдать осторожность еще бóльшую, чем при работе с эфиром.

2. Если реометр хорошо выверен, то применение весов излишне.

3. После отрегулирования скорости испарения окиси этилена из колбы путем соответствующей установки обогревателя процесс испаре-

ния протекает равномерно и спокойно и постоянного надзора не требуется. Без дополнительного обогрева, под воздействием теплоты окружающей среды (например, в лабораторном помещении, имеющем температуру 20°) окись этилена испаряется медленно и скорость ее испарения из колбы емкостью 500 *мл* составляет около 20—30 *г/час*.

4. Поглощение окиси этилена аммиаком в заводском масштабе проводится обычно при несколько бóльшей температуре (30—40°). Окись этилена сперва растворяется в аммиаке и реагирует лишь через некоторое время; при этом выделяется много тепла. При низких температурах она может накопиться в растворе в слишком большом количестве; это может вызвать бурную экзотермическую реакцию и резкое возрастание давления. В литературе описаны взрывы на заводских установках, происшедшие по этой причине. В лаборатории, где работу ведут с 5 *кг* раствора аммиака, эта опасность не угрожает и для уменьшения потерь аммиака следует работать при возможно более низкой температуре.

5. Ввиду необходимости сравнительно медленно вводить окись этилена в раствор аммиака (при отсутствии механического перемешивания, которое способствовало бы отведению теплоты реакции и созданию равномерной концентрации окиси этилена в растворе) лучше всего начинать процесс поглощения в середине рабочего дня. При этом окись этилена до вечера испаряется при помощи обогревателя, а остаток ее, испаряющийся за счет теплоты окружающего помещения (уже без надзора и без обогревателя) медленно поглотится за ночь. К утру процесс можно считать законченным.

6. Этаноламины можно титровать кислотой так же, как аммиак, в присутствии метилового красного в качестве индикатора.

7. В первой поглотительной склянке образуется концентрированный водный раствор аммиака, а во второй—раствор более слабый. При повторении опыта раствор из второй склянки переливают в первую, а во вторую наливают свежей воды. Регенерированный аммиак обладает такой же концентрацией, как и исходный раствор, который можно использовать для следующей операции. Вместо воды для поглощения аммиака можно использовать водный дистиллят, получаемый при обезвоживании смеси этаноламинов.

8. Материальный баланс процесса составляют следующим образом:

11,7 моля получаемой смеси этаноламинов—26,0%
27,0 моля регенерированного аммиака —60,0%
6,3 моля потерянного аммиака—14,0%
45 молей аммиака, взятого для реакции—100%.

Потери аммиака вызываются слишком быстрым пропусканием окиси этилена и нагреванием раствора. Их можно уменьшить, поставив вместо двух поглотительных склянок три. Согласно приведенному примерному балансу, выход этаноламинов, считая на взятый аммиак, составляет 26% от теоретического, а считая на действительно вошедшее в реакцию количество аммиака, с учетом его потерь, выход составляет 64% от теоретического.

9. Потери вследствие летучести моноэтаноламина с водяным паром очень незначительны и ими можно пренебречь. Необходимым условием успешной ректификации является получение обильной флегмы с дефлегматора.

10. Применяя для фракционной перегонки этаноламинов эффективно действующую колонку, можно сразу получить индивидуальные этаноламины в достаточно чистом виде, так что их не нужно подвергать дополнительной ректификации. Например, диэтаноламин получается столь чистым, что затвердевает в приемнике (т. пл. 28°). Моноэтаноламин

можно отогнать при атмосферном давлении, однако лучше этого не делать, так как уменьшается выход двух остальных этаноламинов, сильно осмоляющихся. Температуры кипения этаноламинов приведены в табл. 21.

Таблица 21

Температура кипения этаноламинов при различном давлении

	Температура кипения, °С		
	при 760 *мм* рт. ст.	при 30 *мм* рт. ст.	при 12 *мм* рт. ст.
Моноэтаноламин . . .	170,5	97	70
Диэтаноламин	269,1	170	150
Триэтаноламин . . .	360	223	198

11. Выходы индивидуальных этаноламинов зависят от молярного соотношения аммиака и окиси этилена. Экспериментально установлены следующие приблизительные выходы в зависимости от этого соотношения (выходы определены в расчете на окись этилена):

Число молей NH_3 на 1 моль окиси этилена	1,5	2,0	3,0
Выход моноэтаноламина, %	13	22	40
Выход диэтаноламина, %	30	35	40
Выход триэтаноламина, %	52	38	15
Выход этаноламинов (суммарный), % . . .	95	95	95

Другие методы получения

Этаноламины получают также из этиленхлоргидрина и аммиака[33, 40, 41]. Брахфельд и Смола[42] описали метод азеотропного обезвоживания водных растворов этаноламинов.

135. ОКСИМЕТИЛМОЧЕВИНА*

$NH_2CONH_2 + CH_2O$ (примечание 1) $\longrightarrow NH_2CONHCH_2OH$ (см.[43-45])

Реактивы

Мочевина (см. работу 208, стр. 549) — 30 *г*
Гидроокись бария — 0,5 *г*
Сульфат натрия
Формальдегид (соответственно рассчитанное количество формалина) — 15 *г*
Углекислый газ из баллона
Лед

Аппаратура.

Стакан химический емк. 200 *мл*
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена
Вакуум-эксикатор
Прибор для упаривания в вакууме

В стакане емкостью 200 *мл* растворяют 0,5 *г* гидроокиси бария в 25 *мл* воды, затем в этом растворе при комнатной температуре растворяют 30 *г* (0,5 моля) мочевины. Раствор охлаждают льдом и к нему приливают по каплям 15 *г* (0,5 моля) формальдегида (соответственно рассчитанное количество формалина). По окончании приливания формалина (примечание 2) через раствор пропускают ток углекислоты до полного осаждения карбоната бария. Карбонат бария отсасывают и фильтрат выпаривают досуха в вакууме при температуре, не превышающей 30—40°. Выделившуюся кристаллическую массу тщательно высушивают в вакуум-эксикаторе над безводным сульфатом натрия.

Выход оксиметилмочевины составляет 35—40 *г* (78—79% от теоретического).

* Проверил J. Ciechanowski.

Оксиметилмочевина—бесцветная кристаллическая масса; при перекристаллизации из воды образует бесцветные иглы с т. пл. 111°; очень легко растворима в воде и метиловом спирте, нерастворима в эфире.

Получение смолы из оксиметилмочевины

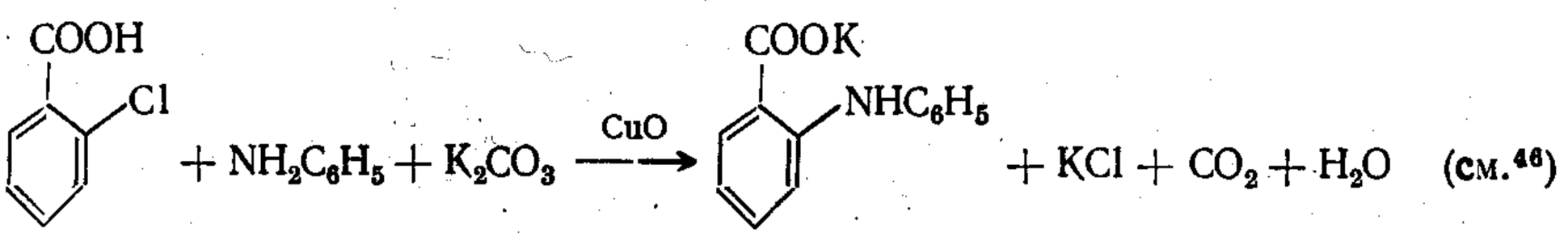
Навеску оксиметилмочевины в несколько грамм, тщательно растертую в ступке с небольшими количествами уротропина и фталевого ангидрида, нагревают в пробирке на масляной бане при 130°.

Примечания

1. Формальдегид реагирует, вероятно, в гидратированной форме, т. е. в виде гипотетического метиленгликоля.

2. Содержание формальдегида в формалине, редко превышающее 38%, следует определять методом, описанным в примечании 1 к работе 292, стр. 748.

136. N-ФЕНИЛАНТРАНИЛОВАЯ КИСЛОТА*



(см.[46])

Реактивы		Аппаратура	
о-Хлорбензойная кислота	23,5 *г*	Колбы круглодонные	емк. 750 и 250 *мл*
Анилин (см. работу 184, стр. 507)	89,4 *г*	Холодильник воздушный	
Карбонат калия	23,5 *г*	Холодильник обратный	
Окись меди	0,58 *г*	Холодильник Либиха	
Активированный уголь	10 *г*	Колба Вюрца	
Соляная кислота, концентрированная	20 *мл*	Воронка Бюхнера	емк. 750 *мл*
Этиловый спирт	140 *мл*	Прибор для перегонки с водяным паром	

В круглодонную колбу емкостью 750 *мл* помещают 23,5 *г* (0,15 моля) *о*-хлорбензойной кислоты, 89,4 *г* (0,96 моля) анилина, 23,5 *г* (0,17 моля) безводного карбоната калия и 0,58 *г* окиси меди. Смесь нагревают до кипения с воздушным холодильником в течение 2 часов. Избыток анилина отгоняют с водяным паром, а остаток в колбе нагревают с 10 *г* активированного угля. Уголь отфильтровывают и к фильтрату, содержащему калиевую соль N-фенилантраниловой кислоты, добавляют, при перемешивании, разбавленной (1 : 2) соляной кислоты до кислой реакции на конго. Выпадает светло-серый осадок N-фенилантраниловой кислоты, который отсасывают на воронке Бюхнера и промывают водой. Продукт перекристаллизовывают из разбавленного спирта. Для этого сырую N-фенилантраниловую кислоту растворяют в 140 *мл* спирта и при температуре кипения добавляют воды до начала помутнения (около 28 *мл*).

Выход N-фенилантраниловой кислоты составляет 26—29,5 *г* (82—92% от теоретического, считая на *о*-хлорбензойную кислоту).

Продукт имеет вид бесцветных кристаллов с т. пл. 182°.

Другие методы получения

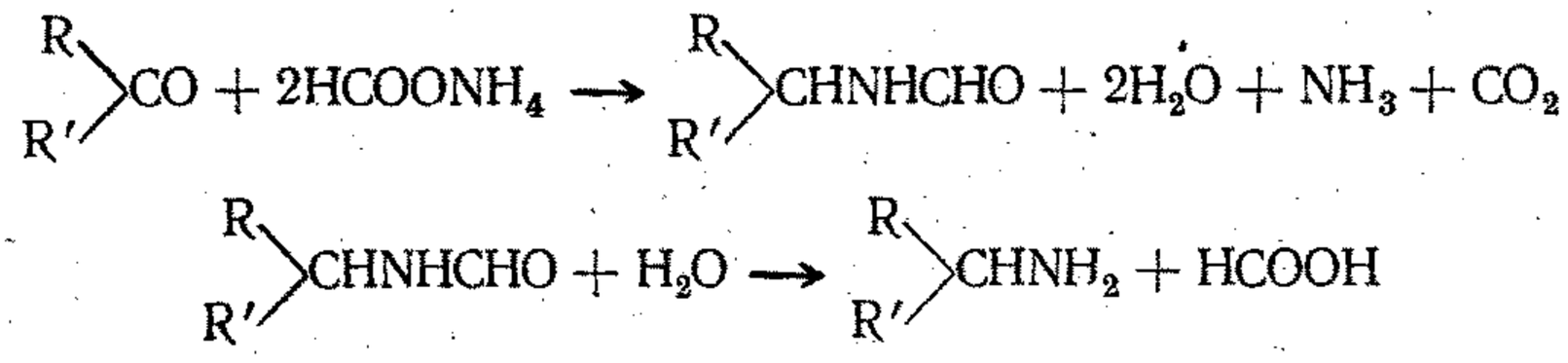
N-Фенилантраниловую кислоту получают из анилина и *о*-хлорбензойной (или *о*-бромбензойной) кислоты также и в присутствии меди[47], а кроме того, из бромбензола и антраниловой кислоты в присутствии карбоната калия и окиси меди или солей меди[48—50].

---

* Проверила Z. Bańkowska.

Б. РЕАКЦИЯ ЛЕЙКАРТА*

Реакция Лейкарта заключается в образовании аминов при взаимодействии альдегидов и кетонов, с формиатом аммония, формамидом или их замещенными призводными**. Выходы получаемых аминов колеблются в пределах 40—90%.



В качестве аминирующих средств применяются формиат аммония, формамид или их смесь. В первых опытах проведения этой реакции применяли сухой формиат аммония[51], причем компоненты нагревали в запаянных трубках при 180—230°.

Формамид был впервые применен для реакции с ацетофеноном[52]. Безводный формамид применять не рационально ввиду слишком высокой температуры реакции и склонности карбоната аммония к сублимации. Наилучшие результаты при реакции Лейкарта получены в случае применения смеси формамида с формиатом аммония[53], иногда с добавкой 90%-ной муравьиной кислоты[54]. В кислой среде восстановительное действие формамида усиливается, лучше используется выделяющийся при реакции аммиак и уменьшается вероятность побочных реакций альдольного типа, в результате которых образуются смолообразные продукты. Чаще всего применяется следующее соотношение исходных продуктов: на 1 моль кетона 4 или 5 молей формиата аммония или формамида. Избыток формиата препятствует течению побочных реакций, приводящих к образованию третичных аминов.

В ряде опытов, проведенных с ацетофеноном, получены следующие выходы α-фенилэтиламина в зависимости от молярного соотношения исходных веществ[53]:

Соотношение кетон—формиат аммония или формамид	1 : 3	1 : 3,5	1 : 4	1 : 5
Выход амина, %	53	62	72	73

При реакции с бензофеноном отмечено каталитическое влияние хлористого магния, значительно повышающего выход амина[55].

Реакцию Лейкарта в зависимости от природы кетона и применяемого реагента проводят при 160—240°. Если взятый для реакции кетон имеет температуру кипения ниже указанной, то необходимо проводить операцию под давлением. При аминировании кетонов с разветвленной цепью или циклических кетонов ряда терпенов, например камфары и ментона, требуются более жесткие условия реакции[56].

Продолжительность реакции колеблется в пределах 6—25 часов[57].

Обычно при реакции Лейкарта не применяют никаких растворителей, так как почти все кетоны образуют с расплавленным формиатом аммония однофазный раствор; иногда, однако, употребляют при реакции нитробензол как в качестве растворителя, так и для повышения температуры реакционной смеси[53].

---

* Обработал J. Woliński.

** Подробнее о реакции Лейкарта см. Б. М. Богословский, Реакции и методы исследования органических соединений, Сборник 3, Госхимиздат, 1954 г., стр. 253. *(Примечание редактора.)*

Гидролиз замещенного формамида, образующегося при реакции в качестве промежуточного продукта, проводят обычно, нагревая его до кипения в течение 0,5—1,5 часа с концентрированной или разбавленной (1 : 1) соляной кислотой (100—200 *мл* на 1 моль кетона)[58]. После гидролиза продукт охлаждают, подщелачивают и экстрагируют амин эфиром или бензолом.

Реакцию Лейкарта часто применяют для получения третичных аминов. В этом случае в реакцию вместо формиата аммония и формамида берут их NN-диалкилпроизводные[59, 60].

137. ХЛОРГИДРАТ ТРИМЕТИЛАМИНА*

$$NH_4Cl + 3H_2CO + 3HCOOH \longrightarrow (CH_3)_3N \cdot HCl + 3CO_2 + 3H_2O$$

$$(CH_3)_3N \cdot HCl + NaOH \longrightarrow (CH_3)_3N + NaCl + H_2O$$

$$(CH_3)_3N + HCl \longrightarrow (CH_3)_3N \cdot HCl$$

Реактивы

Формалин, 40%-ный	270 *мл*
Муравьиная кислота, 80%-ная	346 *г* (292 *мл*)
Хлористый аммоний	53,5 *г*
Едкий натр, 30%-ный раствор	400 *г*
Соляная кислота, 10%-ная	382 *мл*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 2 *л*
Холодильник обратный, 6—10-шариковый	
Холодильник Либиха	
Колба коническая	емк. 250 *мл*
Колба круглодонная, широкогорлая	емк. 2 *л*
Холодильник обратный, 3—5-шариковый	
Пипетка с обратным затвором (см. рис. 166,*б*, стр. 405)	

В круглодонную колбу емкостью 2 *л*, снабженную обратным холодильником (6—10-шариковым), вливают 270 *мл* (108 *г*, 3,6 моля CH_2O) 40%-ного формалина и 292 *мл* (346 *г*, 6 молей) 80%-ной муравьиной кислоты, а затем всыпают 53,5 *г* (1 моль) порошкообразного хлористого аммония. Растворение соли сопровождается сильным охлаждением раствора. Раствор слегка подогревают на асбестовой сетке до тех пор, пока не начнет выделяться углекислый газ. С этого момента нагревание следует вести особенно осторожно, так как реакция может пойти слишком бурно и реакционную смесь может выбросить из колбы. В случае необходимости скорость реакции уменьшают, охлаждая колбу. Если скорость реакции правильно регулировать, нагревая и охлаждая раствор в зависимости от интенсивности выделения пузырьков углекислого газа, она протекает спокойно.

Когда прекратится первая, довольно бурная реакция, смесь нагревают еще 4—5 часов при легком кипении. По истечении указанного времени жидкость охлаждают, обратный холодильник заменяют холодильником Либиха и отгоняют бóльшую часть непрореагировавшей муравьиной кислоты, собирая 200—300 *мл* дистиллята.

Муравьиную кислоту можно отогнать также и полностью, проводя отгонку до тех пор, пока стекающие из холодильника капли не будут иметь нейтральную реакцию (на конго). В случае необходимости в колбу добавляют воду так, чтобы общий объем жидкости был не меньше 250—300 *мл*.

---

* Проверили T. I. Rabek, Z. Wirpsza.

Приведенная методика получения триметиламина представляет собой переработанную методику Соммле и Феррана[61], подробнее изучавшуюся Кларком[62].

Оставшийся после отгонки раствор переливают в круглодонную широкогорлую колбу емкостью 2 *л* (примечание 1), снабженную капельной воронкой емкостью 100—200 *мл* (с нижней трубкой, доходящей до дна колбы) и обратным холодильником, соединенным посредством пипетки (обратного затвора, рис. 166,*б*) с прибором для поглощения триметиламина (рис. 167). Жидкость нагревают до кипения. Затем медленно, по каплям, приливают 30 *мл* 30%-ного раствора едкого натра. Водяной пар почти полностью конденсируется в обратном холодильнике, а газообразный триметиламин поглощается в приемнике содержащем 382 *мл* химически чистой 10%-ной соляной кислоты. Обратный затвор предохраняет от попадания кислоты в перегонную колбу, что могло бы произойти при случайном уменьшении скорости перегонки. Перегонку амина проводят по возможности быстро, в течение около двух часов. К концу этого времени проверяют красной лакмусовой бумажкой, полностью ли отогнался амин. Если цвет бумажки при попадании на нее дистиллята не изменяется, это значит, что амин полностью отогнан.

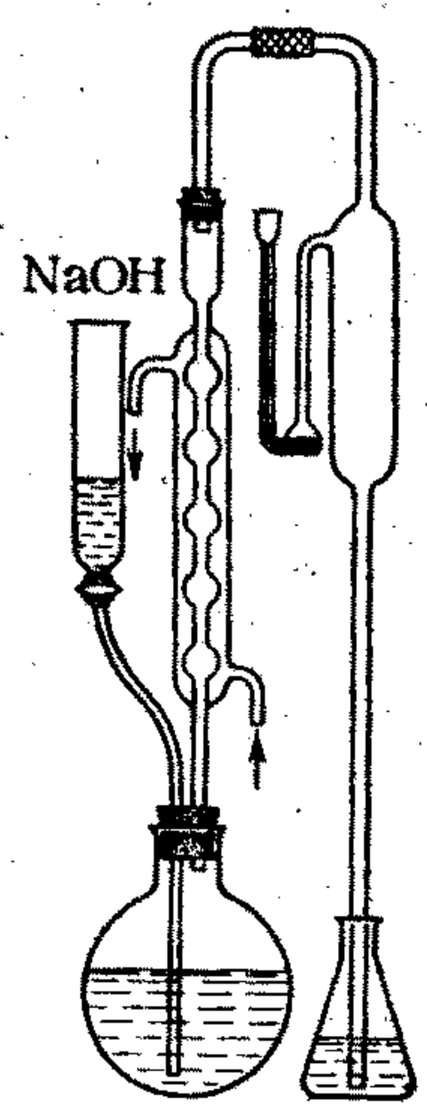


Рис. 167. Прибор для поглощения триметиламина соляной кислотой.

Полученный раствор хлоргидрата триметиламина в избытке соляной кислоты упаривают на водяной бане почти досуха. Продукт сушат в сушильном шкафу при 115° в течение 10—15 минут и затем сохраняют в герметически закрытом сосуде.

Получаемый этим методом хлоргидрат триметиламина имеет чистоту свыше 99% (примечание 2).

Выход—100% от теоретического, считая на хлористый аммоний.

Примечания

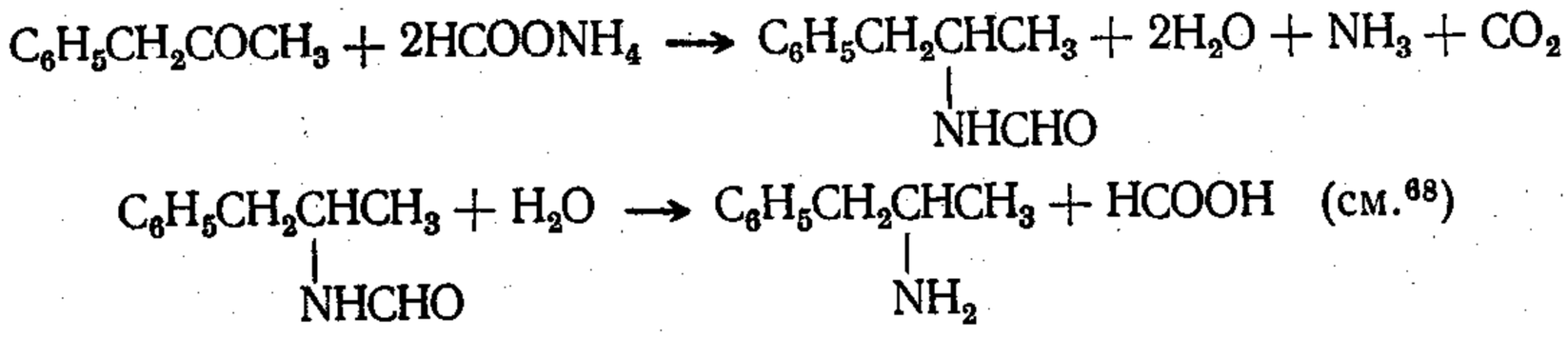
1. Во избежание потерь продукта аппаратура для перегонки триметиламина должна быть совершенно герметична. Пробка должна быть из резины высокого качества.

2. Хлоргидрат триметиламина при повышенной температуре несколько летуч, поэтому более длительное, чем указано, нагревание в сушильном шкафу ведет к потере продукта. Вещество очень гигроскопично, и поэтому его следует хранить в герметически закупоренной банке. Полное высушивание продукта очень трудно и сложно. Продукт с указанной степенью чистоты вполне применим в качестве химического реактива.

Другие методы получения

Триметиламин можно также получить из хлористого аммония при нагревании его в сухом виде с параформальдегидом. Этим методом триметиламин получается с хорошим выходом, но сам метод менее удобен[63, 64] Можно также получить триметиламин действием формальдегида на хлористый аммоний под давлением[65, 66], а также из метилового спирта аммиака в присутствии катализатора[67].

138. 2-АМИНО-1-ФЕНИЛПРОПАН*



Реактивы

Формиат аммония	250 *г*
Метилбензилкетон	160 *г*
Бензол	200 *мл*
Соляная кислота, концентрированная	150 *мл*
Едкий натр	150 *г*

Аппаратура

Колба Клайзена, с дефлегматором Вигре	емк. 500 *мл*
Холодильник Либиха	
Воронка делительная	емк. 500 *мл*
Холодильник обратный	
Колба круглодонная, с длинным горлом	емк. 1 *л*
Колба перегонная	емк. 200 *мл*
Прибор для перегонки с водяным паром	
Колбы конические	

В колбу Клайзена емкостью 500 *мл* дефлегматором Вигре и термометром вместо капилляра, доходящим до дна колбы, помещают 250 *г* (4 моля) формиата аммония и 160 *г* (1,2 моля) метилбензилкетона.

Смесь осторожно нагревают до образования двух слоев и начинают медленно перегонять. При температуре около 150° смесь становится однородной и начинает пениться. При этом отгоняются вода, аммиак и небольшое количество кетона. Когда температура жидкости поднимется до 185°, нагревание прерывают и от дистиллята отделяют кетон, который вновь заливают в колбу. Эта первая стадия реакции длится обычно около 4 часов. Затем меняют положение прибора, наклоняя колбу так, чтобы холодильник поднимался под некоторым углом вверх и служил в качестве обратного. Реакционную смесь нагревают 3 часа при 180—185°, затем охлаждают и после встряхивания с 200 *мл* воды отделяют производное формамида, а водный слой экстрагируют 60 *мл* бензола. Отделенное масло объединяют с бензольным экстрактом и гидролизуют, кипятят со 150 *мл* концентрированной соляной кислоты под обратным холодильником в течение 1 часа. Бензол отгоняют, а остаток нагревают еще 30 минут. Раствор охлаждают и экстрагируют 2 раза порциями по 25 *мл* бензола для отделения непрореагировавшего кетона.

Кислый раствор переносят в круглодонную колбу емкостью 1 *л*, приспособленную для перегонки с водяным паром, осторожно приливают раствор 125 *г* едкого натра в 250 *мл* воды и амин перегоняют с водяным паром. Затем амин отделяют от водного слоя, последний извлекают бензолом, бензольный экстракт присоединяют к амину, сушат едким натром и после отгонки бензола перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 202—203°. Предгон и отогнанный бензол встряхивают с соляной кислотой и кислый раствор вновь обрабатывают, как указано выше.

Общий выход 2-амино-1-фенилпропана составляет 81—94,5 *г* (60—70% от теоретического).

Другие методы получения

2-Амино-1-фенилпропан можно получить методом Гофмана из фенилуксусной кислоты[69, 70], из метилбензилкетона и формамида[71].

---

* Проверил J. Woliński.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. W. Hoffmann, Ber., **10**, 588, 591 (1877).
2. W. M. Hinman, W. G. Hollman, пат. США 2150832; C. A., **33**, 4599 (1939).
3. I. Goldberg, Ber., **39**, 1691 (1906).
4. J. Houben, W. Brassert, Ber., **39**, 32 (1906).
5. П. П. Карпухин, ЖХП, **5**, 1106 (1928).
6. R. Adams, A. A. Albert, J. Am. Chem. Soc., **64**, 1475 (1942).
7. Fr. Ullmann, Ann., **327**, 105 (1903).
8. В. М. Родионов, В. Е. Введенский, ЖХП, 7, 10 (1930).
9. W. E. Firz—David J. P. Rufener, Helv. Chim. Acta, **17**, 1452 (1934).
10. A. B. Brown, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc., **46**, 1836 (1924).
11. E. K. Smoleńscy, Roczniki Chem., **1**, 232 (1921).
12. J. C. Earl, H. G. Hills, J. Chem. Soc., **1947**, 973.
13. Франц. пат. 843843; C. A., **34**, 6946 (1940).
14. Швейц. пат. 91563; C., **1922**, IV, 837.
15. A. E. Mortell и др., J. Org. Chem., **6**, 872 (1941); **10**, 145 (1945).
16. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, В. М. Потапов, ЖОХ, **18**, 82 (1948).
17. F. C. Whitemore и др., J. Am. Ghem. Soc., **66**, 730 (1944).
18. W. Lazier, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., **46**, 741 (1924).
19. B. M. Vanderbilt, пат. США 2219839; C. A., **35**, 1065 (1941).
20. G. Lockemann, герм. пат. 491856; Frdl., **16**, 356 (1931).
21. A. Skita, F. Keil, H. Havemann, Ber., **66**, 1400 (1933).
22. B. Christ, пат. США 2170740; C. A., **34**, 115 (1940).
23. Cheronis, Spitzmüller, J. Org. Chem., **6**, 349 (1941).
24. P. Boutwell, L. Kuick, J. Am. Chem. Soc., **52**, 4166 (1930).
25. G. R. Roberts, J. Am. Chem. Soc., **49**, 2892 (1927).
26. Reinhardt, Staedel, Ber., **16**, 29 (1883).
27. G. Schultz, Die Chemie des Steinkohlenteers, Braunschweig, Bd. 1, 1926, S. 230.
28. A. W. Hofmann, Ann., **74**, 135 (1850).
29. Knorr, Ber., **22**, 2092 (1889).
30. Герм. пат. 163043; C., **1905**, II, 1062.
31. Demole, Ann., **173**, 123 (1874).
32. Gault, C. r., **145**, 127 (1907).
33. Knorr, Ber., **30**, 910 (1897).
34. Англ. пат. 306563, 1927 г.
35. Франц. пат. 650574.
36. BIOS, Final Report 1154.
37. Канад. пат. 298851, 1930 г.
38. Авт. свид. СССР 36413, 1934 г.
39. Англ. пат. 497093, 1937 г.
40. Англ. пат. 357152, 1931 г.; 482126, 1937 г.
41. Франц. пат. 715030, 1931 г.
42. J. A. Brachfeld, A. Smola, австрал. пат. 133645, 1933 г.
43. Einhorn, Ann., **361**, 131 (1908).
44. Scheibler, Z. ang. Chem., **41**, 1305 (1928).
45. Dixon, J. Chem. Soc., **113**, 246 (1913).
46. Синтезы органических препаратов, т. 2, Издатинлит, 1949, стр. 18.
47. F. Ullmann, Ber., **36**, 2383 (1903); Ann., **355**, 322 (1907).
48. J. Goldberg, Ber., **39**, 1691 (1906).
49. J. Houben, W. Brassert, Ber., **39**, 3238 (1906).
50. I. Goldberg, F. Ullmann, C., **1906**, II, 931; **1907**, II, 1465.
51. R. Leuckart, Ber., **18**, 2341 (1885); **19**, 2128 (1886); **20**, 104 (1887); **22**, 1409, 1851 (1889).
52. E. Ott, Ann. **488**, 193 (1931).
53. A. W. Ingersoll, J. H. Brown, C. K. Kim, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1808 (1936).
54. F. S. Crossley, W. F. More, J. Org. Chem., **9**, 529 (1944).
55. V. J. Webers, W. F. Bruce, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1422 (1948).
56. O. Wallach, Ann., **269**, 347 (1892); **272**, 100 (1893).
57. J. B. John, J. M. Burch, J. Am. Chem. Soc., **60**, 919 (1938).
58. A. Novelli, J. Am. Chem. Soc., **61**, 520 (1939).
59. O. Wallach, Ann., **343**, 54 (1905).
60. E. A. Weilmuenster, Ch. N. Jordon, J. Am. Chem. Soc., **67**, 415 (1945).
61. Sommelet, Ferrand, Bull. soc. chim., [4], **35**, 446 (1924).
62. Clarke и др., J. Am. Chem. Soc., **55**, 4571 (1933).
63. Р. Адамс, Б. К. Браун, Синтезы органических препаратов, т. 1, Издатинлит 1949, стр. 401.

64. Schmitz, герм. пат. 270260.
65. Koeppen, Ber., **38**, 882 (1905).
66. Brochet, Cambier, Bull. soc. chim., [3], **13**, 536 (1895).
67. Brown, Reid, J. Phys. Chem., **28**, 1067 (1924).
68. Б. Р. Бобранский, В. Драбик, ЖПХ, **14**, 410 (1941).
69. E. H. Woodruft, T. W. Conger, J. Am. Chem. Soc., **60**, 465 (1938).
70. J. S. Buck, J. Am. Chem. Soc., **54**, 3661 (1932).
71. О. Ю. Магидсон, Г. А. Гаркуша, ЖОХ, **11**, 339 (1941).

ГЛАВА XIX

РЕАКЦИЯ ВЮРЦА И ФИТТИГА—ТОЛЛЕНСА*

В 1855 г. А. Вюрц[1] предложил метод синтеза алифатических углеводородов, заключающийся в действии натрия на галоидопроизводные алифатических углеводородов. Р. Фиттиг и Б. Толленс[2] распространили этот метод на синтез ароматических и жирноароматических углеводородов. Этим методом можно синтезировать углеводороды как насыщенные, так и ненасыщенные. Вместо натрия можно применять другие металлы, например калий, сплав натрия с калием (1 : 2), литий, амальгамы, мышьяк, алюминий, медь, никель, серебро. Однако наиболее подходящим для этой цели металлом является натрий, который может применяться в виде порошка, проволоки или мелких кусочков.

Металл обычно применяют в избытке, составляющем от 10 до 300% теоретически требуемого количества.

В качестве растворителей при реакции применяют диэтиловый и дибутиловый эфиры, бензол, толуол и ксилол в двух-трехкратном количестве по отношению к взятому объему галоидопроизводного. Без растворителя реакция часто и не идет.

В качестве катализаторов применяют этилацетат[3] и ацетонитрил[4]. Установлено, что простые эфиры также ускоряют реакцию.

Реакция между натрием и галоидными алкилами протекает следующим образом. Сначала образуются промежуточные продукты—натрийалкилы, которые затем реагируют со второй молекулой галоидопроизводного, образуя углеводороды:

$$RX + 2Na \longrightarrow RNa + NaX$$

$$RNa + RX \longrightarrow R{-}R + NaX$$

При синтезе алифатических углеводородов в качестве побочных продуктов образуются непредельные углеводороды ряда этилена.

При синтезе несимметричных углеводородов всегда образуются также два симметричных углеводорода:

$$RX + R'X + 2Na \longrightarrow R{-}R' + 2NaX$$

$$RX + RX + 2Na \longrightarrow R{-}R + 2NaX$$

$$R'X + R'X + 2Na \longrightarrow R'{-}R' + 2NaX$$

где R и R′—алифатические или ароматические радикалы.

Легче всего реакция протекает с иодистыми, труднее—с бромистыми, еще труднее— с хлористыми алкилами[5].

Этим методом удалось получить углеводороды, содержащие до 70 атомов углерода в молекуле.

Реакцию Вюрца и Фиттига—Толленса проводят обычно в колбе, снабженной обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, механической мешалкой и капельной воронкой. В колбу помещают натрий

---

* Обработал J. Sawlewicz.

и растворитель и постепенно, по каплям, приливают галоидопроизводное (или, в случае синтеза несимметричных углеводородов, смесь галоидопроизводных), которое может быть разбавлено растворителем. Смесь энергично перемешивают. Если реакция не начинается, добавляют немного этилацетата. При этом образуется ацетоуксусный эфир и поверхность натрия очищается, что благоприятствует началу реакции. Введение галоидного алкила следует регулировать так, чтобы реакция протекала равномерно, без перерывов. В случае, если течение реакции прервется, смесь можно нагреть на электрической плитке или масляной бане (ввиду наличия натрия применение водяной бани недопустимо). Во время реакции натрий покрывается голубовато-серым налетом. По введении всего количества галоидопроизводного смесь нагревают еще в течение некоторого времени.

Продукты реакции разделяют перегонкой. Часто применяют перегонку в вакууме. При получении высококипящих углеводородов следует перед перегонкой удалить остатки натрия, растворив его в спирте, и промыть смесь водой для удаления неорганических солей, затрудняющих перегонку. После сушки продукт подвергают дробной перегонке над небольшим количеством натрия, вводимого для удаления остатков галоида.

Проведение реакции по методу Вюрца и Фиттига—Толленса требует соблюдения следующих условий[6]:

1) применяемые растворители должны быть сухими;

2) если реакция не начинается сразу, следует подождать, не нагревая смесь, так как иногда она, начавшись, может протекать очень бурно, даже со взрывом;

3) реакцию следует проводить при энергичном перемешивании для удаления налета с металла;

4) металл должен быть взят в избытке и хорошо измельчен;

5) во время реакции следует поддерживать возможно более низкую температуру, так как это благоприятно влияет на выход;

6) для доведения реакции до конца после приливания галоидопроизводного смесь нагревают в течение еще некоторого времени.

139. ДИФЕНИЛЭТАН*

(дибензил)

$$2C_6H_5CH_2Cl + 2Na \longrightarrow C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5 + 2NaCl \quad (см.^7)$$

Реактивы

Хлористый бензил (см. работы 5, стр. 185, и 6, стр. 186)	50 *г*
Натрий	12 *г*
Этиловый спирт	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 100 *мл*
Холодильник обратный	
Трубка хлоркальциевая	
Насадка перегонная	
Холодильник воздушный, короткий	
Приемник	емк. 50 *мл*
Баня масляная	

В круглодонную колбу емкостью 100 *мл*, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 50 *г* (0,39 моля) хлористого бензила и 12 *г* (0,5 моля) натрия, нарезанного крупными кусками (примечание 1). Колбу нагревают на масляной бане при 160—180° (примечание 2) в течение 4 часов. Затем из этой же колбы, соединив ее с воздушным холодильником, отгоняют продукт реакции, нагревая ее

* Проверила St. Janiszewska-Brożkowa.

непосредственно сильным пламенем; приемник следует заслонить куском асбеста, чтобы изолировать легко воспламеняющийся дистиллят от огня. Перегнанный над натрием дифенилэтан очищают вторичной перегонкой, при которой отбирают фракцию, кипящую при температуре 273—276°. Дифенилэтан затвердевает, образуя бесцветные кристаллы, имеющие после перекристаллизации из спирта т. пл. 52°.

Выход—10 *г* (33% от теоретического).

Примечания

1. Натрий следует вводить в реакцию в виде крупных кусков, во избежание слишком бурного протекания реакции.
2. Температура кипения хлористого бензила 179°.

Другие методы получения

Дифенилэтан получают из хлористого бензила в присутствии меди[8], действием натрия на бромистый бензилиден[9] при 180°, а также из бензоина гидрированием в присутствии никеля[10].

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Wurtz, Ann., **96**, 364 (1855).
2. R. Fittig, B. Tollens, Ann., **121**, 363 (1862); **131**, 201, 304 (1864).
3. Norris, Green, J. Am. Chem. Soc., **26**, 313 (1901).
4. A. Michael, Ber., **34**, 4036 (1901).
5. A. A. Morton, J. B. Davidson, H. A. Nevey, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2240 (1940).
6. K. Ziegler, H. Weber, H. G. Gellert, Ber., **75**, 1715 (1942).
7. A. J. Comey, Ber., **23**, 1115 (1890).
8. Onufrowicz, Ber., **17**, 836 (1884).
9. Michaelson, Lippmann, C. r., **60**, 722 (1865).
10. В. Н. Ипатьев, ЖРФХО, **38**, 86 (1906).

ГЛАВА XX

РЕАКЦИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ НА ГАЛОИДЫ*

ЗАМЕЩЕНИЕ ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ В СПИРТАХ

Для замещения спиртовой гидроксильной группы галоидом применяют такие реагенты, как галоидоводороды (хлористый, бромистый и иодистый водород), галоидные соединения фосфора (треххлористый фосфор, пятихлористый фосфор, хлорокись фосфора и аналогичные бромиды или иодиды), а также хлористый тионил.

Для получения хлористых алкилов из спиртов чаще всего применяют сухой хлористый водород, получаемый действием серной кислоты на концентрированную соляную кислоту, хлористый натрий или хлористый аммоний.

Образующуюся во время реакции воду необходимо связывать с тем, чтобы сместить равновесие вправо:

$$ROH + HCl \rightleftarrows RCl + H_2O$$

В качестве веществ, связывающих воду, применяют хлористый цинк, сульфат натрия[1] или хлористый кальций[2].

Реакция между спиртами и хлористым водородом обратима и никогда не идет с количественным выходом. В продуктах реакции наряду с хлористым алкилом всегда содержится некоторое количество спирта. Выделение хлористого алкила из такой смеси путем перегонки не всегда удается осуществить, так как хлористые алкилы часто образуют со спиртами азеотропные смеси. Разделить такие смеси можно путем осторожного добавления концентрированной серной кислоты. Если к спирту постепенно добавлять хлористый цинк, то растворимость хлористого водорода в реакционной смеси возрастает и вместе с тем возрастает выход продукта реакции.

В некоторых случаях введение атома хлора происходит очень легко, достаточно насыщения спирта хлористым водородом на холоду[3]. Однако чаще всего реакция протекает при длительном нагревании, а иногда даже при повышенном давлении[4].

Наиболее легко (даже без участия связывающих воду веществ) реагируют третичные спирты, наиболее трудно—первичные спирты. Как правило, спирты с несколькими гидроксильными группами реагируют легко. Иногда применяются ускоряющие реакцию катализаторы, например уксусная или фосфорная кислота[5, 6].

Замещение гидроксильной группы бромом проходит аналогично, но легче, чем замещение хлором. Бромистый водород получают действием брома на двуокись серы в водной среде[7] или каталитически из брома и водорода[8].

---

* Обработал J. Woliński.

При взаимодействии газообразного бромистого водорода с третичными спиртами образующиеся галоидопроизводные часто теряют молекулу бромистого водорода, превращаясь в ненасыщенные углеводороды[9].

Бромистый водород часто получают непосредственно в реакционной смеси из бромистого калия и серной кислоты[10], получают его также из брома и нафталина[11].

Метод бромирования бромистым водородом in statu nascendi заключается в том, что к смеси соответствующего спирта, например метилового, этилового, пропилового или изопропилового, и нафталина (в отношении 1 моль нафталина на 3 моля спирта) по каплям приливают избыток брома, нагревая смесь до температуры, при которой образующийся бромистый алкил отгоняется.

В случае бромирования низших спиртов (до C_4 включительно) также применяют бромистый водород in statu nascendi, получаемый действием серной кислоты на бромид щелочного металла в присутствии соответствующего спирта.

Широкое применение находит метод получения бромистых алкилов взаимодействием спирта со смесью концентрированной серной кислоты и концентрированного водного раствора HBr (бромистоводородная кислота с постоянной температурой кипения). Смесь 3 частей 48%-ной HBr, 1 части концентрированной H_2SO_4 и спирта, взятого в таком количестве, чтобы HBr находился в избытке (1,25 моля), нагревают до кипения в течение нескольких часов, причем реакционная масса расслаивается. Низкомолекулярные бромистые алкилы легко можно отогнать; высокомолекулярные бромистые алкилы после добавления воды отделяют в делительной воронке (нижний слой). В случае образования в делительной воронке эмульсии ее следует отфильтровать через воронку Бюхнера в колбу Бунзена.

Третичные спирты реагируют с концентрированными водными растворами галоидоводородных кислот очень легко; достаточно просто смешать спирт с кислотой при обычной температуре.

Все третичные галоидные алкилы отличаются чувствительностью к действию высокой температуры и воды (гидролизуются даже холодной водой). Вторичные галоидные алкилы несколько более устойчивы, но легко разлагаются под действием карбонатов щелочных металлов. Эти факторы следует учитывать при их очистке.

Исключительно легко реагируют спирты с иодистым водородом или его концентрированным водным раствором, однако при этом следует избегать нагревания, ввиду восстанавливающего действия иодистого водорода (например, из глицерина в этих условиях образуется иодистый изопропил). Иодистый водород чаще всего применяют для получения иодпроизводных высших спиртов, причем реакция идет очень легко и не сопровождается побочным образованием ненасыщенных углеводородов. Вследствие побочного образования ненасыщенных углеводородов иодистый водород не применяют для получения иодпроизводных из вторичных и третичных спиртов[12, 13].

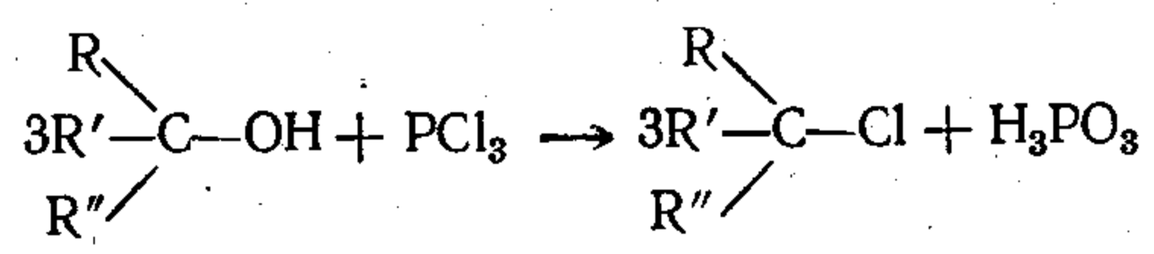
Иодистый водород чаще всего получают действием иода на увлажненный водой красный фосфор[14].

Применение треххлористого фосфора для реакций обмена гидроксильной группы на хлор ограничивается только третичными спиртами и фенолами, так как треххлористый фосфор с первичными спиртами дает хлорангидриды алкилфосфорных кислот, а с вторичными спиртами—ненасыщенные углеводороды, хлористый водород и фосфорную кислоту:

$$PCl_3 + RCH_2OH \rightarrow HCl + Cl_2P{-}OCH_2R$$

$$PCl_3 + 3RCHOHCH_2R' \rightarrow 3RCH{=}CHR' + 3HCl + H_3PO_3$$

Третичные же спирты, реагируя с PCl_3, дают главным образом соответствующие хлористые алкилы[15, 16].



Аналогично, но значительно труднее протекает реакция с фенолами. Условия проведения реакции замещения очень разнообразны. Обычно к спирту добавляют треххлористый фосфор и отгоняют образующийся хлористый алкил; реакции с фенолами идут чаще всего при многочасовом нагревании реакционной смеси[17, 18]. При действии на спирты трехбромистого фосфора бромистые алкилы получаются легко и с выходами в общем лучшими, чем хлористые алкилы. В качестве растворителей применяют углеводороды, эфир, хлороформ; иногда для связывания выделяющегося во время реакции бромистого водорода добавляют небольшое количество пиридина[19—21].

Наиболее простым и удобным способом получения бромистых алкилов является действие на спирты смеси брома и красного фосфора. Во время реакции, которая проводится без растворителей или в среде эфира, хлороформа или четыреххлористого углерода, образуется трехбромистый фосфор. Обычно достаточно нагревания в течение нескольких часов[22, 23].

Для получения иодпроизводных также обычно применяют не готовый трехиодистый фосфор, а смесь иода и красного или желтого фосфора. Фосфор смешивают со спиртом и постепенно добавляют тщательно измельченный иод. В качестве растворителей применяют эфир, но чаще пользуются избытком спирта, взятого в реакцию[24, 25]

Видоизменением метода получения иодистых алкилов является применение экстрактора, в котором иод, помещаемый в гильзе, вымывается кипящим спиртом и попадает в сосуд с фосфором, где и происходит реакция[26, 27]. Применение этого метода к иодированию многоосновных спиртов обычно позволяет заменять на иод только одну гидроксильную группу, стоящую у вторичного углеродного атома. Остальные гидроксильные группы или восстанавливаются, или отщепляются в виде воды с образованием двойных связей. Этим путем из глицерина получают иодистый изопропил или иодистый аллил, а из маннита—2-иодгексан[28, 29].

Хлорокись фосфора обычно применяют для получения галоидопроизводных кислот из оксикислот, так как она не реагирует с карбоксильной группой (не дает хлорангидридов кислот)[30, 31]. При реакции с хлорокисью фосфора не образуются летучие неорганические соединения и полученное хлорпроизводное можно легко отогнать из реакционной смеси.

Наиболее универсальным средством, служащим для получения хлорпроизводных из спиртов (независимо от того, являются они первичными, вторичными или третичными) и фенолов, является пятихлористый фосфор. Реакции с пятихлористым фосфором всегда проводят при повышенной температуре, применяя в качестве растворителей хлористый ацетил, хлороформ, бензол или петролейный эфир[32—35].

Для постепенного введения в реакцию небольших количеств PCl_5 его иногда помещают в гильзу экстракционного аппарата, откуда он вымывается кипящим спиртом[36]. Пятихлористый фосфор легко реагирует с высшими спиртами (первичными, вторичными и третичными) и фенолами[37, 38].

Пятибромистый фосфор применяется значительно реже, чем пятихлористый. Растворители и способ проведения реакции те же, что и для получения хлорпроизводных[39, 40].

Очень удобным хлорирующим средством является хлористый тионил не только потому, что он легко реагирует со спиртами и фенолами, образуя соответствующие хлористые алкилы, но и потому, что при реакции образуются только газообразные побочные продукты, а это значительно упрощает выделение и очистку полученного хлористого алкила.

$$R_3COH + SOCl_2 \longrightarrow R_3CCl + SO_2 + HCl$$

Однако хлористый тионил не является таким универсальным средством, как пятихлористый фосфор, потому что при реакции с первичными и вторичными спиртами в результате вторичной реакции образуются сложные эфиры серной кислоты[41, 42].

Для получения хлорпроизводных из первичных и вторичных спиртов их смешивают с эквивалентным количеством третичного основания, например диметиланилина или пиридина, постепенно добавляют хлористый тионил и затем нагревают. При нагревании выделяется SO_2, затем отгоняется образующийся хлористый алкил, а в остатке остается хлоргидрат основания[43]

$$ROH + SOCl_2 + C_6H_5N(CH_3)_2 \longrightarrow RCl + SO_2 + C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot HCl$$

ЗАМЕЩЕНИЕ ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ В КИСЛОТАХ

Хлорангидриды кислот получаются из кислот действием треххлористого фосфора, пятихлористого фосфора, хлорокиси фосфора, а также хлористого тионила. Выбор реагента зависит от многих факторов, причем чаще всего решающее значение имеет способ отделения хлорангидрида от побочно образующихся неорганических соединений. С этой точки зрения наиболее удобен хлористый тионил, дающий только газообразные побочные продукты (SO_2 и HCl).

Треххлористый фосфор применяют с небольшим избытком; его нагревают с кислотой, а затем отгоняют образовавшийся хлорангидрид кислоты. В качестве растворителей часто применяют петролейный эфир, сероуглерод или бензол[44]:

$$3RCOOH + PCl_3 \longrightarrow 3RCOCl + H_3PO_3$$

Хлорокись фосфора реагирует с солями кислот, однако действие ее значительно слабее, и поэтому ее применение ограничено.

Пятихлористый фосфор является более энергичным реагентом, чем треххлористый фосфор:

$$RCOOH + PCl_5 \longrightarrow RCOCl + POCl_3 + HCl$$

Смесь кислоты и пятихлористого фосфора нагревают на водяной бане до прекращения выделения хлористого водорода. Затем отгоняют хлорокись фосфора, а образовавшийся хлорангидрид кислоты очищают перегонкой (иногда в вакууме) или кристаллизацией[45].

В качестве растворителей применяют хлороформ, бензол, петролейный эфир, хлорокись фосфора и четыреххлористый углерод. В четыреххлористом углероде пятихлористый фосфор растворяется довольно хорошо, поэтому его можно применять для отделения нерастворяющихся в нем хлорангидридов кислот от избытка PCl_5.

Для получения хлорангидридов аминокислот в качестве растворителя применяют хлористый ацетил. Так как в результате реакции образуются хлоргидраты хлорангидридов аминокислот, необычайно чувствительные к действию влаги, ее нужно проводить в герметических приборах[46].

Хлористый тионил реагирует как с самими кислотами, так и с их ангидридами, образуя хлорангидриды кислот:

$$RCOOH + SOCl_2 \longrightarrow RCOCl + SO_2 + HCl$$
$$(RCO)_2O + SOCl_2 \longrightarrow 2RCOCl + SO_2$$

Проведение реакции получения хлорангидридов кислот при помощи хлористого тионила весьма несложно: реакционную смесь нагревают на водяной бане до прекращения выделения газов, отгоняют растворитель и остаток перегоняют или кристаллизуют. В качестве растворителей применяют избыток хлористого тионила, бензол, петролейный эфир, сероуглерод или хлористый ацетил[47].

Технический хлористый тионил содержит загрязнения, которые могут быть причиной взрыва; поэтому перед реакцией его необходимо перегнать[48].

Низкая температура кипения хлористого тионила (78,8°) до некоторой степени ограничивает возможность его применения. Однако если в качестве катализатора применять небольшое количество хлористого цинка, то даже при такой низкой температуре удается получать хлорангидриды кислот с хорошими выходами[49, 50].

В некоторых случаях для получения хлорангидридов кислот используют реакции двойного обмена с хлорангидридами фталевой или бензойной кислоты; эти реакции идут с почти количественными выходами[51].

Бромангидриды кислот получаются аналогично хлорангидридам — действием трехбромистого фосфора или бромистого тионила на кислоты или действием бромистого водорода на хлорангидриды кислот[52].

Иодангидриды кислот получаются действием смеси иода и фосфора на кислоты; можно также осуществить замену хлора на иод, действуя иодистым кальцием на хлорангидриды кислот[53].

140. БРОМИСТЫЙ ЭТИЛ*

$$KBr + H_2SO_4 \longrightarrow KHSO_4 + HBr$$
$$C_2H_5OH + HBr \longrightarrow C_2H_5Br + H_2O \quad (\text{см.}^{54})$$

Реактивы

Этиловый спирт	110 *г*
Бромистый калий	119 *г*
Серная кислота (d=1,84)	280 *г*
Бикарбонат натрия	
Хлористый кальций, безводный	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 1 *л*
Воронка делительная	емк. 250 *мл*
Воронка капельная	емк. 100 *мл*
Алонж	
Алонж с боковым отростком	
Колба перегонная	емк. 150 *мл*
Холодильник Либиха	
Колба коническая	
Баня песочная	

В круглодонной колбе емкостью 1 *л* смешивают 260 *г* концентрированной серной кислоты со 110 *г* (2,3 моля) этилового спирта. Охлаждая колбу проточной водой, к смеси добавляют 80 *г* воды со льдом и затем 119 *г* (1 моль) измельченного бромистого калия. Колбу при помощи согнутой трубки соединяют с холодильником Либиха и быстро нагревают смесь на песочной бане. Вскоре начинает отгоняться бромистый этил, температура кипения которого очень низка (38—39°), в связи с чем следует употреблять очень длинный холодильник и пропускать через него сильную струю воды. На конец холодильника надевают алонж, а прием-

* Проверила J. Delewsóna.

ник присоединяют таким образом, чтобы конец алонжа был погружен в смесь воды со льдом, которую наливают в приемник перед началом перегонки (рис. 168). Бромистый этил собирается под слоем воды со льдом. Реакцию ведут до тех пор, пока из холодильника не перестанет стекать жидкий нерастворяющийся в воде бромистый этил. Дистиллят вместе с водой переносят в делительную воронку и сливают нижний слой бромистого этила в коническую колбу емкостью 250 *мл*. Колбу помещают в сосуд со льдом и при встряхивании понемногу приливают из капельной воронки концентрированную серную кислоту. Промывку серной кислотой производят с целью освобождения от эфира, образующегося в качестве побочного продукта реакции. Эта операция сопровождается выделением тепла, поэтому необходимо кислоту приливать постепенно и смесь охлаждать. Серную кислоту (около 10 *г*) добавляют до тех пор, пока жидкость в колбе не расслоится. Содержимое колбы переносят в делительную воронку, отделяют кислотный слой, промывают бромистый этил водой, разбавленным раствором бикарбоната натрия, затем снова водой и сушат над хлористым кальцием. Продукт перегоняют из маленькой перегонной колбы, нагревая ее в стакане с горячей водой. На конец холодильника надевают алонж с боковым отводом и соединяют его через пробку с охлаждаемым льдом приемником. Бромистый этил кипит при 38—39°.

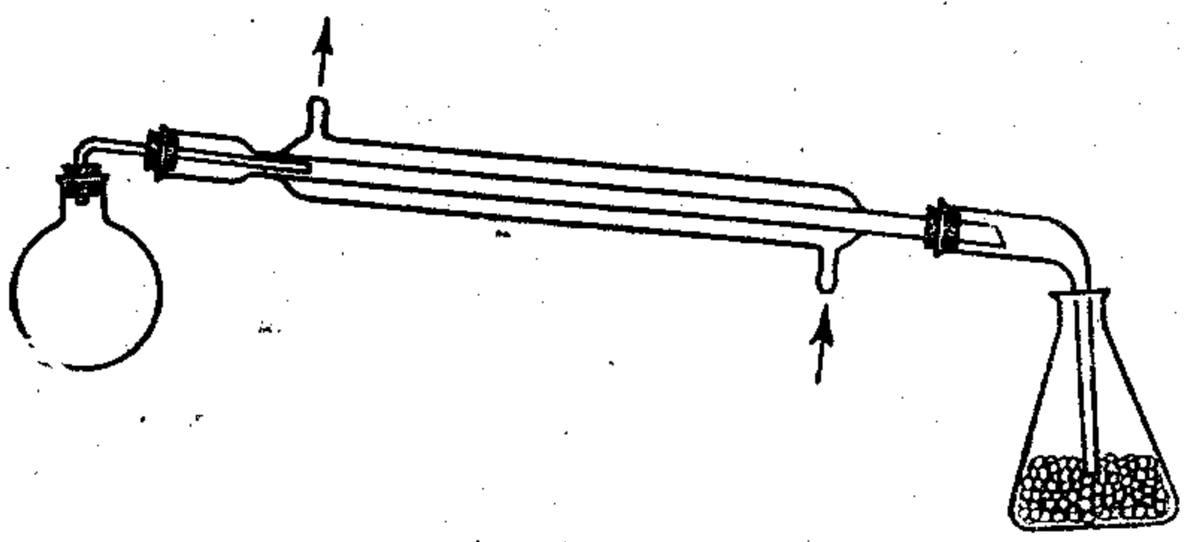


Рис. 168. Прибор для получения бромистого этила.

Выход составляет 83—94 *г* (76—87% от теоретического).

Другие методы получения

Бромистый этил получают также из этилена и бромистого водорода в присутствии бромистого алюминия (при температуре 0°)[55], из этилового спирта и трехбромистого фосфора[56]. Бромистый водород для реакции этилового спирта с бромистым водородом[54] получают также, действуя на смесь брома и воды двуокисью серы[57, 58].

141. ИОДИСТЫЙ МЕТИЛ* И ИОДИСТЫЙ ЭТИЛ

$$3CH_3OH + PJ_3 \longrightarrow 3CH_3J + H_3PO_3 \quad (\text{см.}^{59-61})$$

Реактивы		Аппаратура	
Метиловый спирт	96 *г*	Колба круглодонная	емк. 250 *мл*
Иод	126,9 *г*	Воронка капельная	емк. 100 *мл*
Красный фосфор	12,8 *г*	Холодильник Либиха (очень длинный)	
Едкий натр		Форштос двурогий	
Бисульфит натрия		Колба перегонная	емк. 250 *мл*
		Алонж	
		Воронка делительная	емк. 250 *мл*
		Трубка	∅ 2,5 *см*
		Колбы конические	

Прибор для получения иодистого метила собирают, как показано на рис. 169.

В цилиндрическую капельную воронку *2* емкостью 100 *мл* помещают 126,9 *г* (1 моль) иода; предварительно на дно воронки кладут комочек

* Проверила J. Delesówna.

стеклянной ваты, чтобы предотвратить забивание крана кристалликами иода. Иод заливают метиловым спиртом так, чтобы почти вся капельная воронка была заполнена. Остаток метилового спирта (общее количество 96 *г*, 3 моля) и 12,8 *г* (0,4 моля) красного фосфора помещают в колбу *1* емкостью 250 *мл*, установленную на водяной бане. Капельную воронку вставляют в горло колбы на резиновой пробке. Во второе отверстие пробки пропускают стеклянную трубку, отводящую пары метанола и иодистого метила через двурогий форштос *3* в холодильник *4*. Трубка должна быть не менее 2,5 *см* в диаметре, с тем чтобы стекающий конденсат не препятствовал свободному проходу пара. Поскольку иодистый метил очень летуч (т. кип. 42,4°), холодильник должен быть по возможности длинным (желательно двухметровым), с хорошей подачей воды; прибор должен быть собран на резиновых пробках.

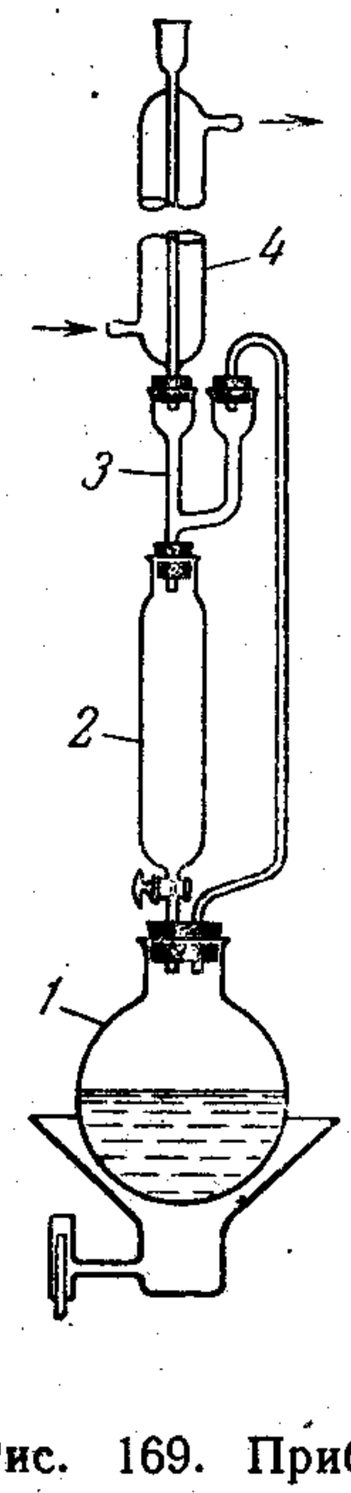


Рис. 169. Прибор для получения иодистого метила: *1*—круглодонная колба; *2*—цилиндрическая капельная воронка; *3*—двурогий форштос; *4*—холодильник.

Водяную баню нагревают до температуры 70—75° и, приоткрывая кран капельной воронки, приливают раствор иода к смеси метилового спирта и красного фосфора. По мере приливания раствора иода происходит отгонка иодистого метила и метилового спирта. Обе жидкости конденсируются в холодильнике и стекают в капельную воронку, растворяя иод. Скорость приливания раствора иода следует регулировать таким образом, чтобы весь иод полностью находился под слоем жидкости. После полного экстрагирования иода, которое продолжается 1—1,5 часа, колбу охлаждают, соединяют с холодильником Либиха и отгоняют иодистый метил, нагревая колбу на водяной бане и собирая дистиллят под слоем воды и льда (см. рис. 168). Дистиллят переносят в делительную воронку, отделяют водный слой, иодистый метил промывают несколько раз водой для удаления метилового спирта, раствором бисульфита натрия—для удаления иода, затем разбавленным раствором едкого натра и снова водой. Продукт сушат над хлористым кальцием и перегоняют, собирая фракцию, кипящую при температуре 41—42,5°. Иодистый метил нужно собирать в приемник, охлаждаемый льдом, и сохранять в склянке из темного стекла

Выход—118 *г* (84% от теоретического).

Другие методы получения

Чаще всего иодистый метил получают описанным выше способом или заменяя смесь иода с фосфором иодистым фосфором[59, 61]. Иодистый метил можно получить также из диметилсульфата и водного раствора иодистого калия[62], из водного раствора иодистого калия и метилового эфира *n*-толуолсульфокислоты[63], из метилового спирта и пятииодистого фосфора[64].

Иодистый этил

Иодистый этил получают так же, как иодистый метил. Можно также к смеси этилового спирта и красного фосфора постепенно добавлять измельченный иод[65]. Температура кипения иодистого этила 72°.

Выход—82% от теоретического.

142. ЭТИЛЕНХЛОРГИДРИН*

(2-хлорэтанол)

$$2S + Cl_2 \longrightarrow S_2Cl_2$$

$$2HOCH_2CH_2OH + 2S_2Cl_2 \longrightarrow 2ClCH_2CH_2OH + 3S + 2HCl + SO_2 \quad (см.^{66})$$

Реактивы		Аппаратура	
Гликоль (см. работу 206, стр. 547)	50 *г*	Реторта с тубусом	емк. 1 *л*
Сера	80 *г*	Склянка промывная, с серной кислотой	
Хлор из баллона		Колба круглодонная	емк. 1 *л*
Эфир	100 *мл*	Прибор для перегонки	
Углекислый калий	20 *г*	Баня водяная	

А. Однохлористая сера

Серу расплавляют в реторте (примечание 1) и охлаждают, вращая реторту таким образом, чтобы сера, затвердевая, равномерно покрыла ее стенки (примечание 2). Затем в реторту через предохранительную склянку и промывную склянку с серной кислотой (примечание 3) пропускают струю хлора.

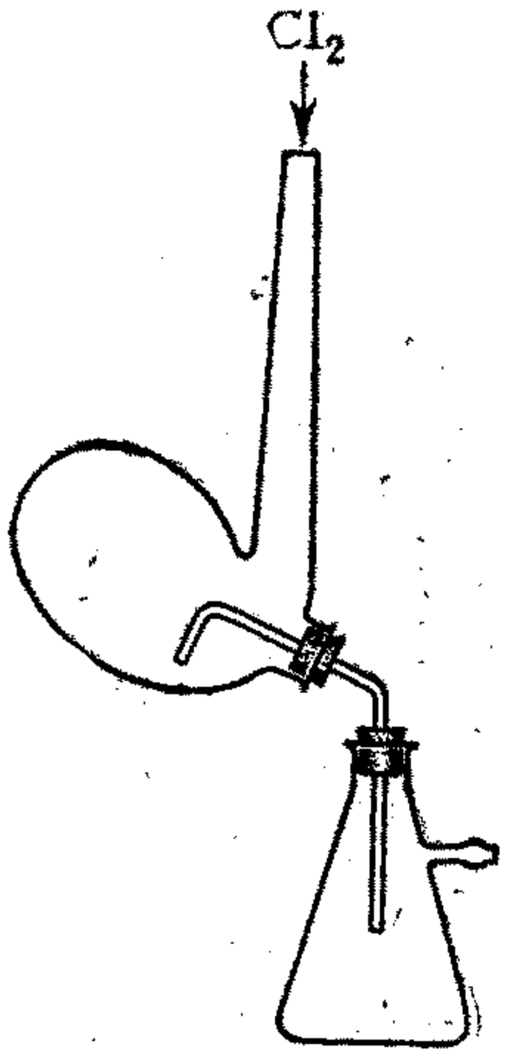


Рис. 170. Прибор для получения полухлористой серы.

Происходит экзотермическая реакция, причем образующаяся однохлористая сера под давлением струи хлора постепенно стекает в сборник (примечание 4). После того как на стенках реторты (рис. 170) останутся только следы серы, пропускание хлора прекращают. Продукт реакции перегоняют, собирая фракцию, кипящую в интервале 135—142° (чистая однохлористая сера кипит при температуре 138°).

Выход составляет 125—130 *г* (74—76% от теоретического).

Б. Этиленхлоргидрин

Смесь 50 *г* (0,8 моля) гликоля и 125 *г* (0,92 моля) однохлористой серы нагревают на водяной бане в колбе, емкостью 0,5 *л*, снабженной обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой (примечание 5). После начала реакции, которая в дальнейшем идет самопроизвольно, нагревание прекращают. Когда кипение прекратится, колбу нагревают на водяной бане в течение 30—36 часов. Газы, образующиеся при реакции, отводят через холодильник и поглощают водой или разбавленным водным раствором NaOH. Сера выделяется в виде ромбических кристаллов. По окончании нагревания жидкость декантируют, а осадок промывают несколько раз эфиром, присоединяя эфирную вытяжку к основному раствору. К раствору добавляют слегка увлажненный водой твердый углекислый калий (примечание 6) для нейтрализации хлористого водорода и двуокиси серы, сушат над прокаленным углекислым калием и отгоняют эфир. Остаток перегоняют, собирая фракцию, кипящую при температуре 126—130°. Выход этиленхлоргидрина составляет 45—47 *г* (около 73% от теоретического).

Этиленхлоргидрин—бесцветная жидкость со слабым запахом, кипит при температуре 128,5°/760 *мм* рт. ст., смешивается в любом

---

* Проверил R. Bartoszewicz.

отношении с водой, этиловым спиртом и многими органическими растворителями.

Примечания

1. Как и все работы с хлором и полухлористой серой, эту реакцию следует проводить в вытяжном шкафу.

2. Серу распределяют по стенкам реторты для увеличения поверхности соприкосновения с хлором. В нижней части реторты не должно быть серы; это необходимо, чтобы уменьшить количество серы, растворенной в S_2Cl_2.

3. Хлор пропускают через промывную склянку с серной кислотой для сушки; кроме того, это облегчает контроль скорости его пропускания.

4. Отводящая трубка, помещаемая в наиболее низкой части реторты, позволяет удалять собирающуюся на дне полухлористую серу и одновременно служит затвором для хлора. Благодаря этому при соответствующей регулировке подачи хлора его потери очень малы.

5. Трубка с хлористым кальцием препятствует доступу влаги из воздуха, которая разлагает полухлористую серу.

6. Углекислый калий слегка увлажняют водой в виду того, что сухой K_2CO_3 реагирует с трудом; растворы его применять нельзя, так как они смешиваются с этиленхлоргидрином.

Другие методы получения

Этиленхлогидрин получают из гликоля путем хлорирования его четыреххлористым кремнием[67] или сухим хлористым водородом[68]. Промышленный метод основан на действии хлорноватистой кислоты на этилен[69].

143. ИОДИСТЫЙ ИЗОПРОПИЛ*

Из глицерина

$$2CH_2OHCHOHCH_2OH \xrightarrow{3J_2+P} 2CH_2JCHJCH_2J$$

$$CH_2JCHJCH_2J \xrightarrow[-J_2]{HJ} CH_3CHJCH_3 \text{ (см.}^{70,71}\text{)}$$

Реактивы

Глицерин	200 *г*
Иод, технический	300 *г*
Красный фосфор	55 *г*
Карбонат натрия	50 *г*
Хлористый кальций, безводный	100 *г*
Бисульфит натрия	10 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 2 *л*
Колба коническая	емк. 1 *л*
Насадка дистилляционная	
Холодильник Либиха	
Воронка капельная	емк. 500 *мл*
Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Колонка Вигре	дл. 50 *см*
Баня масляная или глицериновая	
Стакан химический	емк. 100 *мл*

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 2 *л* помещают 200 *г* (1,7 моля) глицерина и 300 *г* (2,38 моля) иода. В среднее отверстие колбы помещают дистилляционную насадку, соединенную с холодильником Либиха и конической колбой емкостью 1 *л*, служащей приемником. В одно из боковых отверстий колбы помещают термометр (примечание 1), а второе закрывают пробкой.

В стакане емкостью 100 *мл* отвешивают 55 *г* красного фосфора, который замешивают с небольшим количеством воды. В колбу вносят около $^1/_{10}$ части фосфора, приготовленного для реакции, смывая его водой (всего добавляют 100 *мл* воды). Колбу нагревают на масляной бане до

* Проверил Z. Eckstein.

температуры 100°, при которой начинается перегонка. Затем через определенное время небольшими порциями добавляют остальной фосфор (примечание 2). Температура реакционной массы повышается самопроизвольно, поэтому нагревание прекращают; реакционная масса кипит, причем вместе с водой отгоняется темноокрашенное масло.

После того как весь фосфор будет добавлен (через 60—90 минут), продукт реакции отгоняют до прекращения стекания из холодильника маслянистых капель. Полученный дистиллят после охлаждения содержимого колбы до 90° снова возвращают в колбу, вводя его по каплям из капельной воронки, и снова перегоняют. Перегонку продолжают 4—5 часов, причем получается светлый дистиллят. Его промывают небольшим количеством водного раствора бисульфита натрия, нейтрализуют 10%-ным раствором карбоната натрия и тщательно промывают водой.

Сырой иодистый изопропил образует нижний, окрашенный в желтоватый цвет или бесцветный слой. После тщательной сушки над безводным хлористым кальцием его перегоняют из круглодонной колбы емкостью 500 *мл* с колонкой Вигре. Собирают фракцию, кипящую в интервале 89—90° (примечание 3).

Выход иодистого изопропила составляет 226—295 *г* (77—83% от теоретического, считая на глицерин).

Иодистый изопропил—маслянистая жидкость, с большим коэффициентом лучепреломления. Хранить его следует в темных склянках.

Примечания

1. Рекомендуется применять прибор на шлифах, так как резиновые пробки быстро разрушаются. Термометр должен находиться на расстоянии 3 *см* от дна реакционной колбы.

2. Не следует тереть стеклянной палочкой о загрязненную фосфором стенку колбы, так как это может быть причиной воспламенения фосфора. Внося фосфор небольшими порциями, можно регулировать скорость реакции. Вносить фосфор в реакционную смесь нужно быстро, через боковое отверстие колбы, тотчас закрывая его пробкой.

3. Колбу нагревают на масляной бане. Чистый продукт кипит при 89,5°. В колбе остается около 50—70 *г* высококипящего остатка.

Другие методы получения

Иодистый изопропил можно получить также действием иода на изопропиловый спирт, применяя последовательно красный и желтый фосфор[72]; нагреванием изопропилового спирта с иодистым водородом[73]; путем присоединения иодистого водорода к пропилену[74]; из бромистого изопропила, нагревая его до кипения с ацетоновым раствором иодистого натрия[75, 76].

144. ХЛОРИСТЫЙ АЦЕТИЛ*

$$3CH_3COOH + PCl_3 \longrightarrow 3CH_3COCl + H_3PO_3 \quad (см.^{77})$$

Реактивы		Аппаратура	
Уксусная кислота, ледяная	46 *г*	Колба перегонная	емк. 200 *мл*
Треххлористый фосфор	36 *г*	Колба круглодонная	емк. 100 *мл*
Хлористый кальций		Воронка капельная	емк. 50 *мл*
		Холодильник Либиха	
		Форштос с боковым отводом	
		2 трубки хлоркальциевые	
		Колонка Вигре	
		Колба коническая	емк. 100 *мл*
		Баня водяная	

* Проверила Z. Bańkowska.

В перегонную колбу емкостью 200 *мл*, соединенную с холодильником Либиха и снабженную капельной воронкой, помещают 45 *г* (0,75 моля) ледяной уксусной кислоты (примечание 1). Отверстие холодильника при помощи алонжа с боковым отводом соединяют с конической колбой емкостью 100 *мл*. Капельную воронку и боковой отвод алонжа соединяют с хлоркальциевыми трубками. Колбу помещают в баню с холодной водой и через капельную воронку приливают 36 *г* (0,26 моля) треххлористого фосфора, время от времени встряхивая колбу. Затем реакционную смесь подогревают на водяной бане при температуре 40—50° в течение 30 минут, причем начинается сильное выделение хлористого водорода (примечание 2) и жидкость расслаивается; хлористый ацетил образует верхний слой, а фосфорная кислота—нижний. Водяную баню нагревают до кипения и отгоняют хлористый ацетил, охлаждая приемник холодной водой.

К полученному продукту приливают несколько капель ледяной уксусной кислоты (примечание 3) и повторно перегоняют, применяя коконку Вигре. Прибор для перегонки закрывают пробкой с хлоркальциевой трубкой. Собирают фракцию, кипящую при температуре 49—53°.

Выход хлористого ацетила составляет 35,2—40 *г* (60—68% от теоретического, считая на уксусную кислоту). Хлористый ацетил—бесцветная жидкость с резким запахом.

Примечания

1. Для удаления воды из уксусной кислоты ее замораживают, охлаждая льдом, и сливают незамерзшую жидкость. Эту операцию повторяют несколько раз.

2. Выделение хлористого водорода происходит в результате побочной реакции (см. примечание 3).

3. Уксусную кислоту добавляют для разложения образующихся в небольшом количестве эфиров фосфорной кислоты, которые благодаря своей летучести находятся в дистилляте

$$CH_3COOH + PCl_3 \longrightarrow CH_3COOPCl_2 + HCl$$
$$3CH_3COOH + PCl_3 \longrightarrow (CH_3COO)_3P + 3HCl$$

Другие методы получения

Другие способы, например получение хлористого ацетила из соли уксусной кислоты и $POCl_3$[78], имеют меньшее значение. Кроме этих методов, известны еще способы, заявленные в патентах, но в лабораторных условиях они не применяются.

145. ХЛОРИСТЫЙ ЦИННАМОИЛ*

$$C_6H_5CH{=}CHCOOH + SOCl_2 \longrightarrow C_6H_5CH{=}CHCOCl + HCl + SO_2$$ (см.[79—81])

Реактивы

Коричная кислота (см. работу 234, стр. 604)	37 *г*
Хлористый тионил	33 *г*
Хлористый кальций, безводный	

Аппаратура

Колба Клайзена	емк. 250 *мл*
Холодильник обратный Форштос двурогий	
2 колбы круглодонные	емк. 100 *мл*
Холодильник Либиха	
Трубка хлоркальциевая	
Прибор для поглощения HCl и SO_2	

В колбу Клайзена емкостью 250 *мл* помещают 37 *г* (0,25 моля) коричной кислоты и 33 *г* (0,275 моля) свежеперегнанного хлористого тионила

* Проверила J. Delesówna.

(примечание 1). Одно отверстие колбы соединяют с обратным холодильником, а второе отверстие и отводную трубку плотно закрывают резиновыми пробками. Колбу устанавливают наклонно, под таким углом, чтобы избежать конденсации паров в боковой трубке (рис. 171). Отверстие холодильника закрывают хлоркальциевой трубкой и соединяют с прибором для поглощения хлористого водорода и сернистого газа (опрокинутая воронка над поверхностью воды в стакане).

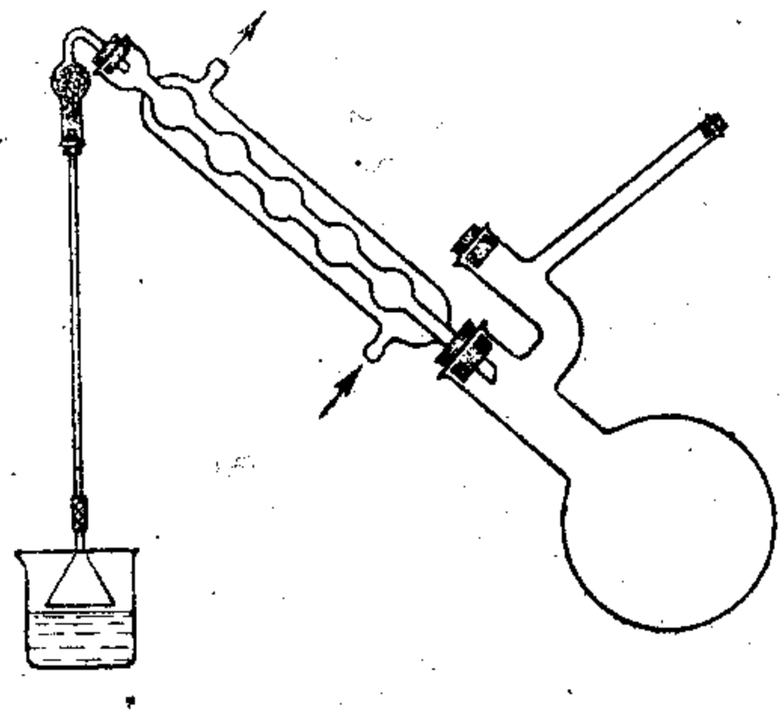


Рис. 171. Прибор для получения хлористого циннамоила.

Колбу подогревают на водяной бане, причем происходит энергичное выделение газов (примечание 2). Реакцию можно считать оконченной, когда выделение хлористого водорода и сернистого газа прекратится. Нагревание прекращают, отключают обратный холодильник, боковую трубку колбы соединяют с холодильником Либиха и отгоняют не вошедший в реакцию хлористый тионил, нагревая колбу на водяной бане. Остаток перегоняют в вакууме. Температура кипения 131°/11 *мм* рт. ст., 136°/15 *мм* рт. ст., 154°/25 *мм* рт. ст., 170°/58 *мм* рт. ст., т. пл. 35—36°. Выход хлористого циннамоила составляет 35—41,5 *г* (86—97% от теорет.).

Примечания

1. Хлористый тионил очень легко разлагается под действием воды поэтому необходимо защищать прибор от доступа влаги.

2. *Реакцию* получения хлористого циннамоила и отгонку хлористого тионила *необходимо вести в вытяжном шкафу.*

Другие методы получения

Хлористый циннамоил получают из коричной кислоты и пятиокиси фосфора[82], из коричной кислоты и треххлористого фосфора[83], а также из коричной кислоты и хлорангидрида *n*-толуолсульфокислоты в присутствии пиридина или диметиланилина[84].

ЛИТЕРАТУРА

1. J. F. Norris, J. Am. Chem. Soc., **46**, 753 (1924).
2. Герм. пат. 280740, 1915 г.
3. J. Schramm, Monatsh., **9**, 619 (1888).
4. H. Malbot, Bull. soc. chim., [3], **2**, 136 (1889).
5. Конант, Коейл, Синтезы органических препаратов, т. 1, Издатинлит, 1942, стр. 213.
6. Герм. пат. 229872, 1911 г.
7. A. Scott, J. Chem. Soc., 77, 648 (1900).
8. L. Claisen, O. Eisleb, Ann., **401**, 28 (1913).
9. P. Ramert, C. r., **179**, 634 (1924).
10. F. E. Weston, J. Chem. Soc., **107**, 1489 (1915).
11. F. Taboury, Bull. soc. chim., [4], 9, 124 (1911).
12. W. Möslinger, Ann., **185**, 55 (1877).
13. А. Н. Бутлеров, Ann., **144**, 5 (1867).
14. L. Meyer, Ber., **20**, 3381 (1887).
15. Н. А. Меншуткин, Ann., **139**, 343 (1866).
16. П. Ярошенко, ЖРФХО, **29**, 223 (1897).
17. W. Autenrieth, Ber., **41**, 146 (1908).
18. G. Darzens, W. Berger, C. r., **148**, 787 (1909).
19. Н. А. Меншуткин, ЖРФХО, **31**, 43 (1899).
20. A. Kirrmann, Bull. soc. chim., [4], **39**, 698 (1926).
21. J. E. Zanetti, J. Am. Chem. Soc., **49**, 1065 (1927).
22. P. Walden, Ber., **28**, 1292 (1895).
23. G. Darzens, W. Berger, C. r., **148**, 787 (1909).

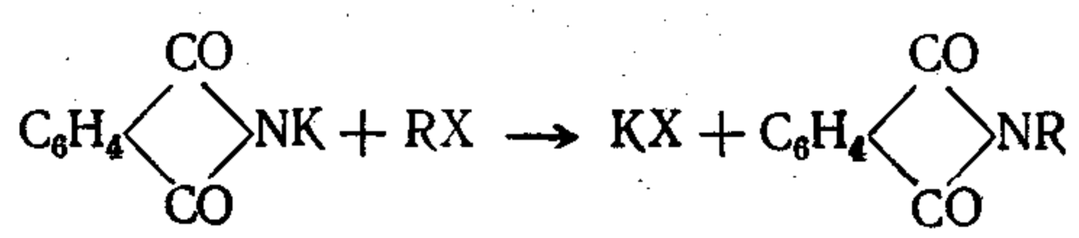
24. J. E. Zanetti, J. Am. Chem. Soc., **49**, 1061 (1927).
25. C. Hell, C. Hägele, Ber., **22**, 503 (1889).
26. R. Adams, V. Voorhees, J. Am. Chem. Soc., **41**, 789 (1919).
27. M. T. Bogert, E. M. Slocum, J. Am. Chem. Soc., **46**, 763 (1924).
28. В. В. Марковников, Ann., **138**, 364 (1866).
29. A. Michael, R. N. Hartmann, Ber., **40**, 142 (1907).
30. B. Rügheimer, R. Hoffmann, Ber., **17**, 739 (1884).
31. A. Bistrzycki, C. Herbst, Ber., **36**, 145 (1903).
32. A. Baeyer, Ber., **12**, 456 (1879).
33. O. Wallach, Ann., **263**, 148 (1891).
34. А. М. Беркенгейм, Ber., **25**, 686 (1892).
35. R. Geigy, W. Königs, Ber., **18**, 2402 (1885).
36. H. Staudinger, Ber., **41**, 3558 (1909).
37. H. Speyer, H. Rosenfeld, Ber., **58**, 1113 (1925).
38. O. Fischer, E. Diepolder, J. prakt. Chem., [2], **109**, 59 (1924).
39. P. Walden, Ber., **28**, 1291 (1895).
40. A. Werner, Ber., **39**, 1286 (1906).
41. A. McKenzie, Th. M. A. Tudhope, J. Biol. Chem., **62**, 551 (1924).
42. J. F. Norris, R. Thomas, Ber., **43**, 2940 (1910).
43. B. Helferich, Ber., **54**, 1082 (1921).
44. Аллен, Баркер, Синтезы органических препаратов, т. 2, Издатинлит, 1949, стр. 167.
45. Адамс, Марвелл, Синтезы органических препаратов, т. I, Издатинлит, 1949, стр. 467.
46. E. Fischer, Ber., **38**, 606 (1905).
47. Тэйер, Синтезы органических препаратов, т. 1, Издатинлит, 1949, стр. 69. Гельферих, Шефер, Там же, стр. 471.
48. K. Auwers, C. Risse, Ber., **64**, 2220 (1931).
49. H. Meyer, Monatsh., **22**, 437 (1901).
50. P. Kyrides, J. Am. Chem. Soc., **59**, 206 (1937).
51. P. Kyrides, J. Am. Chem. Soc., **59**, 208 (1937).
52. H. Staudinger, E. Anthes, Ber., **46**, 1431 (1913).
53. H. Spindler, Ann., **231**, 272 (1885).
54. H. Fournier, Bull. soc. chim., [3], **35**, 622 (1906).
55. Г. Г. Густавсон, ЖРФХО, **16**, 95 (1884).
56. Р. Гошорн, Т. Бойд, Синтезы органических препаратов, т. 1, Издатинлит, 1949, стр. 117.
57. O. Kamm, C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc., **42**, 307 (1920).
58. Камм, Марвел, Синтезы органических препаратов, т. 1, Издатинлит, 1949, стр. 113.
59. J. W. Walker, F. M. Johnson, J. Chem. Soc., **87**, 1592 (1905).
60. В. Н. Ипатьев, ЖРФХО, **27**, [I], 364 (1895).
61. P. C. Haywood, J. Chem. Soc., **121**, 1911 (1922).
62. R. F. Weinland, K. Schmid, Ber., **38**, 2327 (1905).
63. В. М. Родионов, Bull. soc. chim., [4], **39**, 323 (1926).
64. J. W. Walker, F. M. Johnson, J. Chem. Soc., **87**, 1595 (1905).
65. F. Beilstein, Ann., **126**, 250 (1863).
66. Carius, Ann., **124**, 257 (1862).
67. Taurke, Ber., **38**, 1668 (1905).
68. Ladenburg, Ber., **16**, 1408 (1883).
69. Gomberg, J. Am. Chem. Soc., **41**, 1414 (1919).
70. В. В. Марковников, Ann., **138**, 364 (1866).
71. G. Chavanne, H. de Graef, Bull. soc. chim. Belg., **33**, 367; C., **1924**, II, 1783.
72. M. T. Bogert, E. M. Slocum, J. Am. Chem. Soc., **46**, 764 (1924).
73. J. F. Norris, J. Am. Chem. Soc., **38**, 640 (1907).
74. M. Berthelot, Ann., **104**, 184 (1857).
75. H. Finkelstein, Ber., **43**, 1531 (1910).
76. Герм. пат. 230172; Frdl., **10**, 1136.
77. M. Bechamp, C. r., **40**, 946 (1855); **42**, 226 (1856).
78. Ch. Gerhardt, Ann., **87**, 68 (1853).
79. H. Meyer, Monatsh., **22**, 428 (1901).
80. Вомак, Мак-Уиртер, Синтезы органических препаратов, т. 3, Издатинлит, 1952, стр. 442.
81. Ч. Хаузер, Б. Хуузон, Б. Абрамович, Д. Шиверс, Синтезы органических препаратов, т. 3, Издатинлит, 1952, стр. 124.
82. L. Claisen, P. J. Autwerler, Ber., **13**, 2124 (1880).
83. C. Liebermann, Ber., **21**, 3372 (1888).
84. F. Ullmann, G. Nadai, Ber., **41**, 1871 (1908).

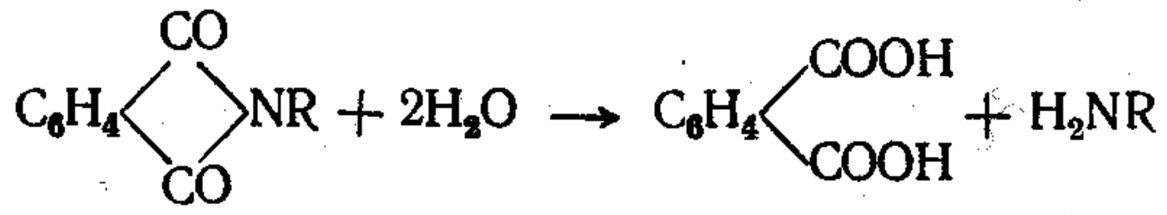
ГЛАВА XXI

РАЗЛИЧНЫЕ РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ

А. ЗАМЕНА ГАЛОИДА НА АМИНОГРУППУ ПО МЕТОДУ ГАБРИЭЛЯ*

Реакция Габриэля[1] заключается во взаимодействии галоидопроизводных, имеющих подвижный атом галоида, с фталимидом калия и последующем гидролизе полученных производных фталимида:





В реакции Габриэля можно применять галоидопроизводные алифатических углеводородов, спиртов, альдегидов, ацеталей, кетонов, нитрилов и нитропроизводных ароматических углеводородов с галоидом в боковой цепи или подвижным галоидом в ядре.

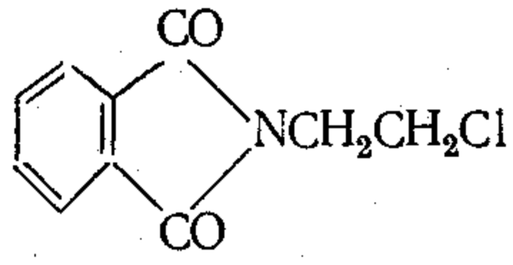
Необходимый для реакции фталимид калия легко получается из фталимида и спиртового раствора едкого кали. Реакцию ведут при нагревании галоидопроизводного с фталимидом калия (иногда в присутствии нейтрального растворителя, например ксилола) до температуры 120—200°, в зависимости от природы галоидопроизводного. Модификация метода заключается в нагревании свободного фталимида с галоидопроизводным в присутствии углекислого калия. Гидролиз чаще всего производится 20%-ной соляной (или серной) кислотой при нагревании до температуры кипения. Иногда применяют бромистоводородную кислоту. В некоторых случаях необходимо нагревание в замкнутых сосудах (в запаянных трубках или автоклавах) до температуры 180—190°.

Реакцию Габриэля редко применяют для получения простых алифатических аминов, которые легко получить другими методами. Однако она очень удобна для введения аминогруппы в соединения сложного строения, особенно чувствительные к действию других реагентов. Эта реакция имеет исключительное значение в тех случаях, когда взятые в реакцию галоидопроизводные содержат другие функциональные группы, например COOH, CN, NO_2 и второй галоид. В присутствии таких групп можно проводить перед гидролизом необходимые реакции, трудно осуществляемые со свободными аминами. Этим путем можно получить, например, из галоидозамещенных кислот фталидные производные аминокислот, а затем действием хлористого тионила—хлорангидриды соответствующих кислот, используемые для дальнейших синтезов. После проведения с хлорангидридом требуемой реакции и удаления остатка

---

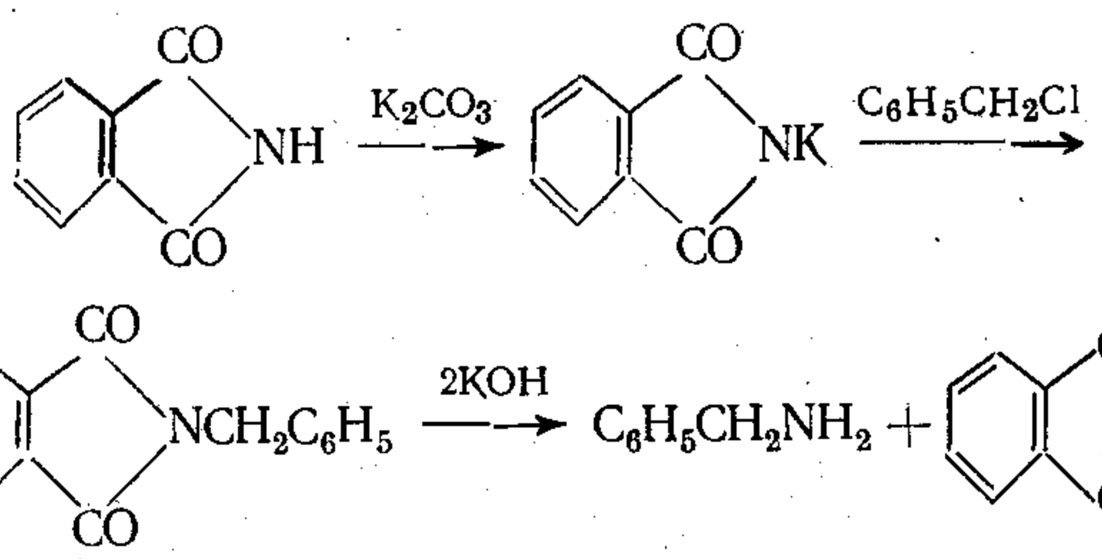
* Разработал E. Plazek.

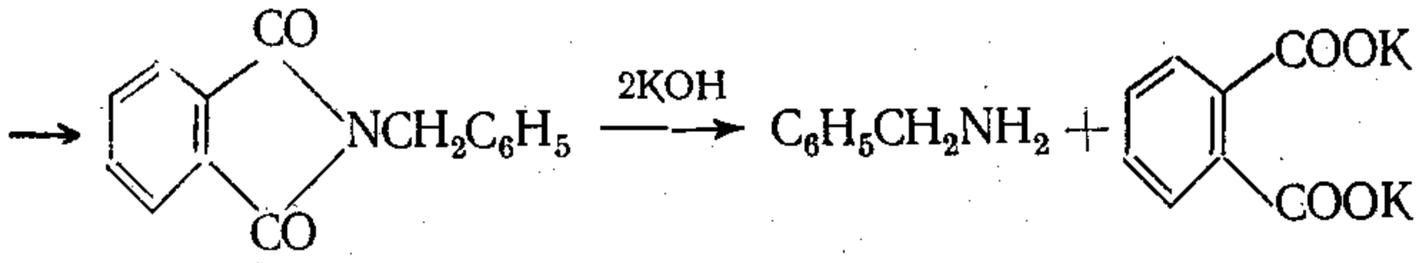
фталевой кислоты путем гидролиза получают производные алифатических аминокислот. При подборе соответствующих стехиометрических отношений можно также получить из алифатических дигалоидных соединений фталимидные производные, содержащие галоид в алифатической цепи (например, из хлористого этилена)



Затем атом галоида в таких соединениях можно заменить другой группой и после гидролиза получить первичные амины с различными заместителями в цепи. Получить такие соединения другими методами часто бывает очень трудно[2].

146. БЕНЗИЛАМИН*





Реактивы

Фталимид	60 *г*
Углекислый калий, безводный	30 *г*
Хлористый бензил (см. работы 5, стр. 185, 6, стр. 186, и 76, стр. 319)	60 *г*
Едкое кали	80 *г*
Эфир	200 *мл*
Хлористый натрий	156—200 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная, с длинным горлом	емк. 500 *мл*
Прибор для перегонки с паром	
Холодильник воздушный	
Колба перегонная	емк. 100 *мл*
Колбы конические	емк. 50 *мл* и 1 *л*
Воронка капельная	емк. 100 *мл*
Воронка делительная	емк. 1 *л*
Холодильник обратный	
Бани, масляная и водяная	

В круглодонную колбу емкостью 500 *мл* с длинным горлом, снабженную обратным холодильником, помещают тщательно растертую смесь 60 *г* (0,41 моля) фталимида и 30 *г* (0,22 моля) безводного карбоната калия. К смеси добавляют 60 *г* (0,47 моля) хлористого бензила и в течение 3 часов нагревают на масляной бане при температуре 180° (термометр в бане). Затем из колбы с водяным паром отгоняют избыток хлористого бензила (примечание 1), остаток охлаждают, осторожно добавляют в колбу 80 *г* (1,42 моля) едкого кали и заполняют колбу водой на $^3/_4$ ее объема. Жидкость из колбы отгоняют почти досуха, остаток охлаждают, добавляют к нему дистиллированной воды и вновь отгоняют почти досуха. Водный дистиллят собирают вместе, высаливают его поваренной солью и извлекают эфиром (четыре раза порциями по 50 *мл*). Эфирную вытяжку сушат в течение 12 часов, фильтруют, эфир отгоняют на водяной бане из перегонной колбы, снабженной капельной воронкой, из которой по мере отгонки эфира добавляют свежий эфирный раствор. После удаления эфира перегоняют сырой бензоиламин, применяя воздушный холодильник и собирая фракцию, кипящую при температуре 182—186°.

* Проверил J. Kulesza.

Выход бензиламина—26 *г* (60% от теоретического, считая на фталимид).

Примечание

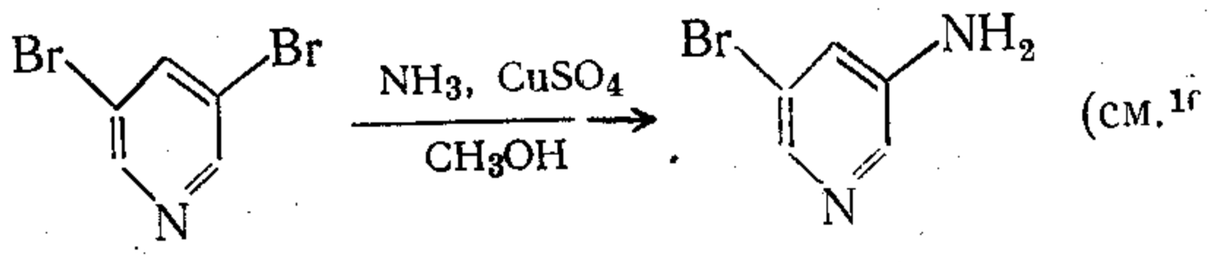
1. Для выделения N-бензилфталимида сырой продукт отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой и кристаллизуют из ледяной уксусной кислоты (т. пл. 116°).

Другие методы получения

Бензоиламин получают действием хлористого бензила на спиртовый раствор аммиака[3]; нагреванием смеси хлористого бензила и ацетамида с последующим гидролизом, полученного ацетилбензиламина спиртовым раствором едкого кали[4]; из хлористого бензила и фталимида калия с последующим гидролизом полученного N-бензилфталимида концентрированной соляной кислотой в вакууме[1] или из N-бензилфталимида—действием водного раствора гидразина[5]; восстановлением оксима бензальдегида в присутствии коллоидального палладия[6], при помощи амальгамы натрия[7] или, наконец, действием гипобромита калия на амид фенилуксусной кислоты[8, 9].

147. 5-БРОМ-3-АМИНОПИРИДИН*

Замена Br на NH_2 действием NH_3



(см.[1г]

Реактивы

3,5-Дибромпиридин	100 *г*
Метиловый спирт	500 *мл*
Аммиак из баллона	
Сульфат меди, безводный	10 *г*
Бензол	500 *мл*

Аппаратура

Автоклав железный	емк. 1 *л*
Стакан химический	емк. 800 *мл*
Колонка с твердым КОН	
Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Холодильник Либиха	дл. 70 *см*
Колба Бунзена	емк. 500 *мл*
Воронка Бюхнера	

В железный автоклав со стеклянным или фарфоровым вкладышем помещают 100 *г* (0,4 моля) 3,5-дибромпиридина, 600 *мл* раствора NH_3 в метиловом спирте (насыщенного при 0°), 10 *г* безводного сульфата меди (примечание 1) и нагревают (примечание 2) на масляной бане в течение 22—25 часов при температуре 120—130° (температура бани). По окончании реакции прозрачный светло-коричневый раствор (примечание 3) отфильтровывают от выделившегося во время реакции бромистого аммония, переливают в колбу и отгоняют метиловый спирт, нагревая на водяной бане вначале при обычном давлении, а затем под вакуумом. Остаток после дистилляции дважды извлекают кипящим бензолом (порциями по 500 *мл*). Из бензольной вытяжки после отгонки бензола получают сырой 5-бром-3-аминопиридин, достаточно чистый и пригодный для дальнейшего использования.

Для более тщательной очистки его перекристаллизовывают из смеси лигроина и бензола. Чистый продукт имеет т. пл. 63—64°. Выход неочищенного продукта составляет 55—58 *г* (75—79% от теоретического).

* Проверили Z. i. T. Talikowie.

Примечания

1. Реакцию необходимо проводить в безводной среде. Применяемый для реакции метиловый спирт следует перегнать. Насыщают его в сухом автоклаве NH_3 из баллона, который присоединяют через колонну с твердым едким кали. Сульфат меди также должен быть безводным.

2. В процессе реакции очень важно поддерживать постоянную температуру. Повышение ее даже на 10° в течение длительного времени вызывает сильное осмоление продукта. В этом случае продукт реакции получается в виде темной непрозрачной жидкости, и выход его сильно уменьшается. Температура бани должна быть 120—130°. В этих условиях температура внутри автоклава будет приблизительно на 20—30° ниже. При слишком низкой температуре реакция не доходит до конца.

3. Присутствие белых игл свидетельствует о том, что 3,5-дибромпиридин не полностью прореагировал, так как продукт реакции, в отличие от 3,5-дибромпиридина, хорошо растворим в метиловом спирте. Для завершения реакции автоклав нужно вновь закрыть и нагревать еще около 10 часов.

Б. ЗАМЕНА ГАЛОИДА НА $OCOCH_3$

148. УКСУСНЫЙ АНГИДРИД*

Замена Cl на $OCOCH_3$

$$CH_3COCl + CH_3COONa \longrightarrow CH_3COOCOCH_3 + NaCl \quad (см.^{11})$$

Реактивы	
Хлористый ацетил (см. работу 144, стр. 428)	39,2 *г*
Уксуснокислый натрий, безводный	62,4 *г*
Хлористый кальций	30 *г*

Аппаратура	
Колба перегонная	емк. 250 *мл*
Колба круглодонная	емк. 100 *мл*
Воронка капельная	емк. 50 *мл*
Холодильник Либиха	
Алонж с боковым отводом	
2 трубки хлоркальциевые	
Колба коническая	емк. 100 *мл*
Дефлегматор елочный	

В перегонную колбу емкостью 250 *мл*, соединенную с холодильником Либиха, помещают 57,4 *г* (0,7 моля) тщательно измельченного безводного ацетата натрия. Холодильник при помощи алонжа, имеющего боковой отвод, соединяют с конической колбой емкостью 100 *мл*. В горло перегонной колбы вставляют капельную воронку так, чтобы конец ее трубки был ниже отводной трубки колбы. Капельную воронку и боковой отвод алонжа закрывают хлоркальциевыми трубками. В перегонную колбу медленно, по каплям, приливают 39,2 *г* (0,15 моля) хлористого ацетила. После введения половины этого количества содержимое колбы перемешивают стеклянной палочкой, а затем приливают остальное количество хлористого ацетила. В процессе реакции колбу охлаждают водой так, чтобы смесь не кипела. После окончания приливания хлористого ацетила уксусный ангидрид отгоняют от осадка соли, равномерно нагревая колбу коптящим пламенем горелки. К полученному сырому продукту добавляют 5 *г* хорошо измельченного ацетата натрия (примечание 1) и повторно перегоняют с елочным дефлегматором. Прибор для перегонки следует снабдить трубкой с хлористым кальцием. Собирают фракцию, кипящую при температуре 135—140°.

Выход составляет 39,2—43,3 *г* (77—85% от теоретического, считая на хлористый ацетил).

---

* Проверила Z. Bańkowska.

Примечание

1. Ацетат натрия прибавляют для превращения непрореагировавшего хлористого ацетила в уксусный ангидрид.

Другие методы получения

Другие методы, преимущественно запатентованные, в лабораторной практике не применяются.

В. ЗАМЕНА ГАЛОИДА НА НИТРИЛЬНУЮ ГРУППУ

149. ЭТИЛЕНЦИАНГИДРИН*

$$CH_2OHCH_2Cl + NaCN \longrightarrow CH_2OHCH_2CN + NaCl \quad (см.^{12})$$

Реактивы

Цианистый натрий (*яд!*)	30,5 *г*
Этиленхлоргидрин (см. работу 142, стр. 426)	50 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 300 *мл*
Мешалка механическая	
Холодильник обратный	
Баня водяная	
Сито из проволоки с 64 отверстиями на 1 $см^2$ (⌀ 0,5 *мм*)	

В круглодонную колбу емкостью 300 *мл*, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром (до 360°), установленную в вытяжном шкафу (примечание 1), помещают 30,5 *г* (0,62 моля) мелко измельченного и просеянного через сито из проволоки диаметром 0,5 *мм* (64 отверстия на 1 $см^2$) цианистого натрия (примечание 2). Колбу устанавливают на водяной бане, которую можно легко и быстро наполнять холодной или горячей водой.

В колбу, при перемешивании, вливают 12 *мл* воды и 50 *г* (41,5 *мл*, 0,62 моля) чистого этиленхлоргидрина; реакционную массу нагревают до 45° на водяной бане. По достижении этой температуры быстро выливают из бани теплую воду, заменяют ее водой с температурой 33—35° и поддерживают температуру смеси 45° (примечание 3). Через 1 час повышают температуру реакционной массы до 48°, повышая температуру в бане на 2° и еще через час—до 50°. Эту температуру поддерживают до конца реакции. Необходимо, конечно, следить, чтобы температура бани повышалась постепенно и очень медленно. Реакция заканчивается через 4,5—5 часов после повышения температуры до 50°. Затем реакционную смесь, не прекращая перемешивания, охлаждают холодной водой до температуры 20—22° и фильтруют через воронку Бюхнера. Фильтрат (примечание 4) перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при температуре 107—109°/12 *мм* рт. ст., 116—188°/20 *мм* рт. ст. Предгон состоит из воды, небольшого количества этиленхлоргидрина и этиленциангидрина.

В колбе остается немного хлористого натрия. Выход этиленциангидрина—около 35 *г* (79% от теоретического).

Этиленциангидрин—бесцветная жидкость с т. кип. 21°; в любом отношении смешивается с водой и спиртом; *ядовит*.

Примечания

1. Во время реакции может выделяться только очень небольшое количество цианистого водорода, но все же прибор следует помещать в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу.

2. Цианистый натрий не полностью растворяется во время реакции, и крупные зерна его с поверхности покрываются хлористым натрием.

* Проверил J. Ciechanowski.

Поэтому нужно применять мелко измельченный цианистый натрий и сильно перемешивать реакционную смесь. *Цианистый натрий—сильнодействующий яд, работать с ним следует крайне осторожно.*

3. В первой стадии реакции температура реакционной массы должна повышаться очень медленно и ни в коем случае не должна достигать 50°, так как при этой температуре скорость реакции возрастает настолько быстро, что возможен выброс реакционной массы из колбы. Чтобы температура реакционной массы равнялась 45°, температура воды в бане должна быть на 10° ниже.

4. В случае правильно проведенной реакции получается почти бесцветный продукт. Если температура слишком высока, выделяется аммиак и полученный продукт имеет бурую окраску.

Другие методы получения

Этиленциангидрин получают при добавлении концентрированного водного раствора щелочного цианида к кипящему спиртовому раствору хлоргидрина[13, 14] или действием[15–17] водного раствора окиси этилена на водный раствор цианистого кальция при температуре 10—20°.

150. МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР ЦИАНУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ*

$$ClCH_2COOH + NaOH \longrightarrow ClCH_2COONa + H_2O$$

$$ClCH_2COONa + NaCN \longrightarrow CNCH_2COONa + NaCl$$

$$CNCH_2COONa \xrightarrow{CH_3OH,\ H_2SO_4} CNCH_2COOCH_3**$$

Реактивы

Хлоруксусная кислота, 100%-ная (см. работу 1, стр. 181)	945 *г*
Едкий натр	400 *г*
Цианистый натрий, 100%-ный (*яд!*)	490 *г*
Серная кислота, концентрированная	1080 *г*
Метиловый спирт, абсолютный	705 *г*
Бензол	6 *л*
Серная кислота, 66%-ная	40 *мл*
Серная кислота, 25%-ная	40 *мл*
Карбонат натрия, 10%-ный раствор	400 *мл*
Лед	400 *г*

Аппаратура

Котел эмалированный	емк. 5 *л*
Мешалка механическая	
Поднос железный	
Колба трехгорлая или банка стеклянная	емк. 6 *л*
Воронка капельная	емк. 500 *л*
Воронка делительная	емк. 3 *л*
Трубка хлоркальциевая	
Прибор для перегонки	
Прибор для перегонки в вакууме	
Ступка	⌀ 30 *см*
Баня водяная	

А. Натриевая соль циануксусной кислоты

(Примечание 1)

В эмалированный котел емкостью 5 *л* помещают 400 *г* измельченного льда и 945 *г* (10 молей) хлоруксусной кислоты (примечание 2). Сосуд охлаждают и при перемешивании, по каплям, приливают 30—40%-ный раствор едкого натра до строго нейтральной реакции на лакмус. Во время нейтрализации температура не должна превышать 20° (примечание 3). К нейтральному раствору (следует проверить реакцию после нескольких минут перемешивания) добавляют небольшими порциями в течение 6 часов 490 *г* (10 молей) измельченного цианистого натрия (*яд! работать осторожно*), причем температура реакционной смеси должна поддержи-

* Проверили A. Sacha, Z. Eckstein.

** Метод основан на известной методике[18].

ваться в интервале 18—22° (постоянное охлаждение сосуда), так как реакция цианирования экзотермична. После добавления всего количества цианистого натрия реакционную смесь перемешивают еще в течение 5 часов при комнатной температуре, затем в течение 1 часа нагревают, повышая температуру до 70°, выдерживают при этой температуре еще 1 час, охлаждают до комнатной температуры и тщательно нейтрализуют 20—40 *мл* разбавленной (1 : 1) серной кислоты (примечание 4). Нейтральный раствор медленно упаривают при температуре не выше 92° и постоянном перемешивании. Время от времени берут пробу упариваемого раствора и в случае необходимости дополнительно нейтрализуют его 25%-ной серной кислотой (обычно около 5—10 *мл*). Упаривают до тех пор, пока проба, взятая стеклянной палочкой и охлажденная на стеклянной пластинке, не будет застывать в твердую массу. Полужидкую горячую массу выливают на жестяной поднос и, перемешивая, охлаждают. Застывшую в куски массу тщательно измельчают (примечание 5). Более сильное упаривание не рекомендуется. В результате реакции получается 2,0—2,1 *кг* смеси натриевой соли циануксусной кислоты и хлористого натрия, которую досушивают в сушильном шкафу при температуре 90—95°. Сухого продукта получают 1,7—1,75 *кг* (примечание 6).

Б. Метиловый эфир циануксусной кислоты
(Примечание 7)

В трехгорлую колбу емкостью 6 *л*, снабженную мощной мешалкой, капельной воронкой, газоотводной трубкой и термометром (примечание 8), установленную на водяной бане, помещают 705 *г* (890 *мл* 22 моля) абсолютного метилового спирта и 2 *л* сухого бензола и, при перемешивании, постепенно добавляют тщательно измельченную натриевую соль циануксусной кислоты. Содержимое колбы охлаждают смесью льда с солью и, при перемешивании, по каплям приливают 1080 *г* (11 молей) концентрированной серной кислоты. Кислоту приливают с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси ни в коем случае не превышала 25°. По окончании приливания кислоты смесь перемешивают еще 34 часа при комнатной температуре и отделяют бензольный слой. В колбу добавляют еще 1 *л* свежего бензола, перемешивают еще 16 часов, вновь отделяют бензольный слой и повторяют экстракцию свежим бензолом, меняя его каждые 8 часов. Общая продолжительность экстрагирования составляет 64 часа, а количество бензола—6 *л* (примечание 9). Полученную бензольную вытяжку промывают 10%-ным водным раствором карбоната натрия, затем водой и отгоняют бензол при нормальном давлении (примечание 10). Оставшийся метиловый эфир циануксусной кислоты перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 106—108°/12 *мм* рт. ст.

Выход приблизительно 98%-ного метилового эфира циануксусной кислоты—645 *г* (около 65% от теоретического).

Продукт представляет собой бесцветную жидкость со слабым запахом.

Примечания

1. *Все операции следует выполнять в вытяжном шкафу.*

2. *Хлоруксусная кислота вызывает тяжелые труднозаживающие поражения кожи*, поэтому в обращении с ней следует соблюдать *осторожность.*

3. Стеклянная мешалка должна делать 40—60 оборотов в минуту. Форму ее следует подобрать так, чтобы обеспечить хорошее перемешивание густеющей реакционной массы, и установить так, чтобы предотвра-

тить прилипание осадка ко дну сосуда. Поддержание температуры смеси во время нейтрализации ниже 20° имеет большое значение, так как при повышении температуры возможен гидролиз хлоруксусной кислоты (до гликолевой кислоты).

4. Во время нейтрализации раствора серной кислотой возможно выделение цианистого водорода. Необходимо соблюдать особую осторожность.

5. Эту операцию следует выполнять быстро, так как образующаяся масса сильно гигроскопична.

6. Продукт лучше всего размельчать во время сушки и сушить в вакуум-сушилке. Сухую соль следует сохранять в плотно закрытом сосуде. Ее можно применять для получения цианоуксусной кислоты.

7. Таким же образом можно получать и этиловый эфир цианоуксусной кислоты, применяя вместо абсолютного метилового спирта эквивалентное количество абсолютного этилового спирта.

8. Мешалка должна делать около 100 оборотов в минуту. В боковое горло колбы вставляют двухгорлый форштос; через одно отверстие форштоса проходит термометр, а во второе отверстие вставляют хлоркальциевую трубку. Это обеспечивает свободное выделение газов.

Вместо трехгорлой колбы для реакции можно применять стеклянную банку с широким горлом емкостью 6 *л* или эмалированный сосуд с деревянной крышкой.

9. Если натриевая соль цианоуксусной кислоты недостаточно высушена, смешивание затрудняется. В колбе после этерификации и экстракции бензолом остается сульфат натрия, окрашенный в зеленый или голубой цвет.

10. Во время перегонки колбу нагревают на масляной бане. Конечная температура при отгонке бензола не должна превышать 90°.

Другие методы получения

Метиловый эфир цианоуксусной кислоты можно также получить из метилового эфира хлоруксусной кислоты действием раствора цианистого калия в метиловом спирте[19].

151. ЦИАНИСТЫЙ БЕНЗИЛ*

$$C_6H_5CH_2Cl + NaCN \longrightarrow C_6H_5CH_2CN + NaCl \quad (см.^{20})$$

Реактивы

Цианистый натрий, 96—98%-ный (*яд!*)	50 *г*
Хлористый бензил, т. кип. 170—180° (см. работы 5, стр. 185, 6, стр. 186, и 76, стр. 319)	100 *г*
Этиловый спирт	100 *г*
Серная кислота, 50%-ная	
Бикарбонат натрия	
Поваренная соль	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Колба Клайзена	емк. 200 *мл*
Холодильник обратный	
Холодильник Либиха	
Воронка капельная	емк. 300 *мл*
Колба Бунзена	
Воронка Бюхнера	
Баня паровая	
Прибор для перегонки в вакууме	

В круглодонную колбу емкостью 500 *мл*, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой и установленную на водяной бане в вытяжном шкафу, помещают 50 *г* (1 моль) хорошо измельченного цианистого натрия (примечание 1) и приливают 45 *мл* воды. Нагревают до полного растворения, затем через капельную воронку в течение 5 минут приливают смесь 100 *г* (0,8 моля) хлористого бензила с т. кип. 170—188° (примечание 2) и 100 *г* этилового спирта.

* Проверил J. Ciechanowski.

Реакционную смесь нагревают в колбе с обратным холодильником на паровой бане в течение 4 часов, затем охлаждают, отфильтровывают выделившийся осадок хлористого натрия и для более полного извлечения цианистого бензила тщательно промывают его небольшими порциями этилового спирта. Из фильтрата, нагревая его на паровой бане, по возможности полностью отгоняют спирт. Остаток после отгонки растворителя охлаждают, в случае необходимости фильтруют и отделяют слой цианистого бензила. Сырой продукт перегоняют в вакууме (примечание 3) из колбы Клайзена (примечание 4). Вначале отгоняется вода и спирт, а затем при температуре 135—140°/38 *мм* рт. ст. или 115—120°/10 *мм* рт. ст. перегоняется цианистый бензил.

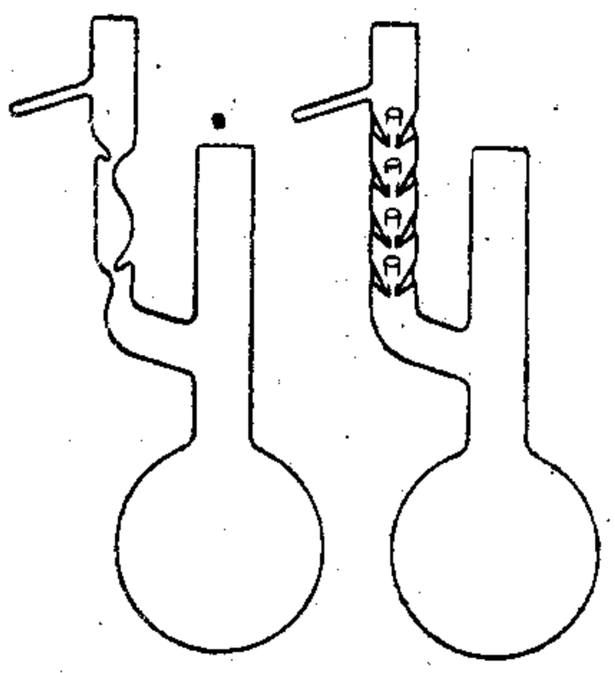


Рис. 172. Колбы Клайзена с дефлегматорами.

Цианистый бензил обладает очень неприятным запахом вследствие незначительной примеси изоцианбензила (примечание 5).

Выход продукта после 1-й перегонки—75—82 *г* (80—88% от теоретического); дальнейшая очистка снижает выход незначительно.

Цианистый бензил—бесцветная жидкость с т. кип. 234°/760 *мм* рт. ст., 107°/12 *мм* рт. ст.; нерастворим в воде, со спиртом и эфиром смешивается во всех отношениях; *сильно ядовит.*

Примечания

1. *Цианистый натрий и цианистый бензил—сильные яды.* К цианистому натрию *нельзя прикасаться руками*, и при всех манипуляциях с ним *следует соблюдать величайшую осторожность.* Хлористый бензил действует раздражающе на слизистые оболочки. Нужно остерегаться попадания его в глаза (грязные руки, носовой платок и т. д.).

2. Чистота применяемого хлористого бензила сильно влияет на выход препарата. Следует применять хлористый бензил, кипящий в интервале менее 10°.

3. Отгонять остатки спирта и воды, так же как и перегонять цианистый бензил, необходимо в вакууме. Во время перегонки при нормальном давлении обычно выделяется бесцветное твердое вещество.

4. Очень хорошо применять маленькую дистилляционную колонку или колбу Клайзена с дефлегматором Нойса[21], как показано на рис. 172.

5. Для дальнейшей очистки цианистого бензила к нему прибавляют равный объем 50%-ной серной кислоты, нагретой до 60°, и встряхивают в течение 5 минут. После отделения кислоты цианистый бензил промывают равным объемом насыщенного раствора бикарбоната натрия, а затем 15—20%-ным раствором поваренной соли. После сушки цианистый бензил вновь перегоняют в вакууме. Полученный продукт бесцветен и может долго сохраняться без изменения.

Другие методы получения

Цианистый бензил получают из хлористого бензила и цианистого калия[22—24] или каталитически на силикагеле из фенилуксусной кислоты и аммиака при температуре 500°[25].

Г. ЗАМЕНА ГАЛОИДА НА НИТРОГРУППУ

152. НИТРОМЕТАН*

$$CH_2ClCOONa + NaNO_2 \longrightarrow CH_2NO_2COONa + NaCl$$

$$CH_2NO_2COONa + H_2O \longrightarrow CH_3NO_2 + NaHCO_3 \quad (см.^{26-28})$$

Реактивы

Хлоруксусная кислота (см. работу 1, стр. 181)	50 *г*
Карбонат натрия, безводный	28 *г*
Нитрит натрия	36,5 *г*
Эфир	290 *г* (400 *мл*)
Хлористый кальций	
Лед	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Колба перегонная	емк. 100 *мл*
Холодильник Либиха	дл. 1 *м*
Воронка делительная	емк. 200 *мл*
Баня водяная	

В круглодонной колбе емкостью 500 *мл* растворяют 50 *г* (0,53 моля) хлоруксусной кислоты в 100 *мл* воды и нейтрализуют до слегка щелочной реакции на лакмус 28 *г* мелко измельченного безводного карбоната натрия, который добавляют медленно (порциями около 1 *г*), осторожно встряхивая колбу (примечание 1). Отдельно растворяют, слегка подогревая 36,5 *г* (0,53 моля) нитрита натрия в 50 *мл* воды, охлаждают раствор водой со льдом и, при размешивании, приливают его к раствору хлорацетата натрия. Затем в колбу вносят кипелки, соединяют ее при помощи пробки и довольно широкой согнутой трубки с длинным холодильником Либиха; в эту же пробку вставляют термометр, погруженный в жидкость. Приемник охлаждают в бане с водой и льдом.

Колбу помещают на сетке и осторожно нагревают небольшим пламенем горелки. Жидкость в колбе желтеет, потом становится зеленой и, наконец, приобретает бурую окраску. Когда температура ее достигнет 80°, начинается выделение пузырьков газа; в этот момент отставляют горелку. Реакция протекает с бурным выделением углекислого газа. Если реакция идет слишком медленно, колбу вновь осторожно подогревают до 85° (примечание 2), после чего быстро убирают горелку. При этом экзотермическое разложение соли нитроуксусной кислоты происходит так быстро, что температура повышается почти до 100°. При температуре около 90° начинается перегонка нитрометана (и водяных паров), который собирается в приемнике.

Когда температура смеси опустится ниже 95°, колбу осторожно нагревают до 110°. Перегонку ведут до прекращения выделения в дистилляте капелек нитрометана. Сырой нитрометан (нижний слой) отделяют от водного слоя в делительной воронке; водный слой извлекают эфиром (около 50 *мл*) и вытяжку присоединяют к нитрометану. Жидкость сушат над небольшим количеством хлористого кальция и фильтруют через маленький фильтр. Отгоняют эфир на водяной бане и перегоняют нитрометан, собирая фракцию, кипящую при температуре 97—102°.

Выход нитрометана (примечание 3)—приблизительно 10 *г* (около 32% от теоретического).

Нитрометан—бесцветная жидкость с т. кип. 101,9° и т. пл. —29,2°.

Примечания

1. При быстром добавлении большого количества карбоната натрия образуются труднорастворимые комки.

---

* Проверил J. Ciechanowski.

2. При нагревании выше 85° смесь сильно вспенивается, что приводит к потере нитрометана. Если реакция идет слишком бурно, колбу слегка охлаждают тряпкой, смоченной холодной водой.

3. Как утверждают некоторые авторы, на выход нитрометана влияет добавление 37,5 *г* кристаллической борной кислоты к раствору натриевой соли хлоруксусной кислоты (перед добавлением $NaNO_2$). Под действием борной кислоты бикарбонат натрия разлагается, в результате чего удается избежать щелочного гидролиза натриевой соли хлоруксусной кислоты.

Другие методы получения

Нитрометан получают действием диметилсульфата на нитрит калия[29] или действием метилового эфира толуолсульфокислоты на нитрит натрия[30].

Д. ЗАМЕНА СУЛЬФОГРУППЫ НА ГИДРОКСИЛЬНУЮ ГРУППУ

153. ФЕНОЛ*

$$C_6H_5SO_3Na + 2NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + Na_2SO_3 + H_2O$$
$$C_6H_5ONa + HCl \longrightarrow C_6H_5OH + NaCl \quad (см.^{31,32})$$

Реактивы

Натриевая соль, бензолсульфокислоты	36 *г*
Едкий натр	40 *г*
Соляная кислота, концентрированная	50 *мл*
Этиловый эфир	

Аппаратура

Тигель железный емк. 250 *мл*
Термометр
Гильза для термометра
Противень железный
Стакан толстостенный
Колба перегонная
Холодильник Либиха
Холодильник воздушный
Приемники

В железном тигле емкостью 250 *мл* нагревают до температуры 250° смесь 40 *г* (1 моль) тщательно измельченного едкого натра с 10 *мл* воды (примечание 1). Для контроля температуры и в качестве мешалки служит ртутный термометр, вставленный в металлическую гильзу диаметром 1 *см* и длиной около 15 *см*. Ртутный шарик термометра должен быть погружен в слой масла высотой 1—2 *см*, налитого в гильзу. При температуре 250° в плав по возможности быстро вносят 36 *г* (0,2 моля) тщательно измельченной натриевой соли бензолсульфокислоты. Эту температуру (250°) поддерживают в течение 1 часа, затем еще горячий плав выливают на железный противень и оставляют для охлаждения. Затвердевший плав измельчают в ступке и растворяют в возможно малом количестве воды. Полученный раствор подкисляют разбавленной (1 : 1) соляной кислотой; фенол, выделившийся в виде масла, извлекают несколько раз эфиром; вытяжку сушат над безводным сульфатом натрия, отгоняют эфир и остаток перегоняют, применяя воздушный холодильник. Чистый фенол перегоняется при температуре 179—181°.

Выход—15 *г* (около 80% от теоретического).

Примечание

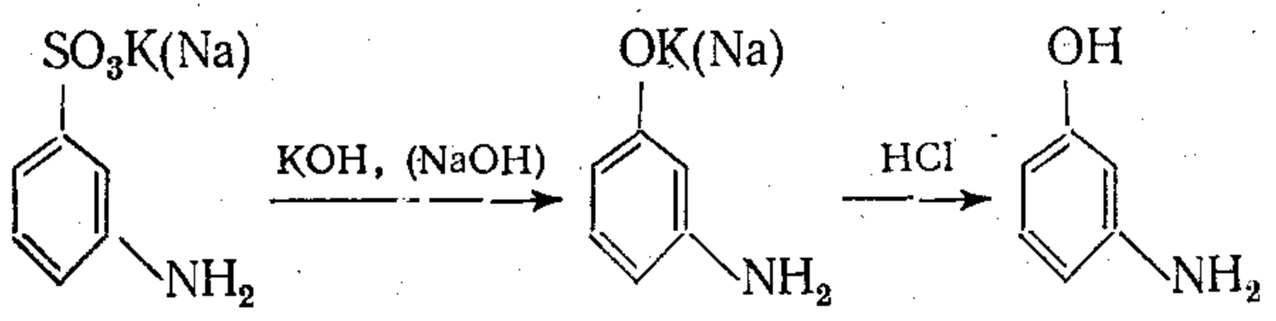
1. Вместо едкого натра можно употреблять эквивалентное количество едкого кали.

Другие методы получения

Фенол получают действием едкого натра на хлорбензол[33], а также гидролизом сульфата бензолдиазония[34].

* Проверил J. Zwierzchowski.

154. *м*-АМИНОФЕНОЛ*



Реактивы

Метаниловая кислота (см. работы 47, стр. 259, 61, стр. 284, и 193, стр. 534)	74 *г*
Едкое кали	76 *г*
Едкий натр	17,5 *г*
Соляная кислота, концентрированная	

Аппаратура

Баня металлическая или масляная	
Тигель никелевый	емк. 300—400 *мл*
Мешалка механическая никелевая	
Воронка капельная	емк. 50—100 *мл*
Стакан химический	емк. 400—500 *мл*
Воронка с пористым дном	
Чашка фарфоровая, маленькая	
Прибор для перегонки в вакууме	
Воронка делительная	
Колба коническая	

В никелевый тигель емкостью 300—400 *мл*, помещенный в металлическую или масляную баню и снабженный мощной мешалкой, вносят 76 *г* едкого кали (примечание 1) и 5 *мл* воды. Баню нагревают до 240° и осторожно, по каплям, приливают нагретый до температуры 60—80° раствор натриевой соли метаниловой кислоты, приготовленный растворением 17,5 *г* (0,44 моля) едкого натра и 74 *г* (0,4 моля) метаниловой кислоты в 33,5 *мл* воды. После добавления раствора температуру бани повышают до 252—254° и при сильном перемешивании выдерживают в течение приблизительно 1,5 часа до загустевания реакционной массы. Тигель вынимают из бани, охлаждают до температуры 50—60°, теплый плав извлекают никелевым шпателем и переносят в стакан емкостью 400—500 *мл*, содержащий 90 *мл* воды. Жидкость, при перемешивании, подогревают для растворения калиевой (или натриевой) соли *м*-аминофенола. Горячий раствор фильтруют через воронку с пористым дном и осадок сульфата натрия трижды промывают горячей водой (порциями по 15 *мл*). К охлажденному фильтрату добавляют концентрированную соляную кислоту до слабощелочной реакции на лакмус и кислой на фенолфталеин. Раствор охлаждают льдом, отсасывают выделившийся *м*-аминофенол и промывают его холодной водой (промывные воды сохраняют для дальнейшего употребления, из них можно также извлечь эфиром еще небольшое количество *м*-аминофенола, который после удаления растворителя присоединяют к основной порции). Осадок переносят в небольшую фарфоровую чашку и осторожно расплавляют. При этом на поверхности выделяется слой воды, которую декантируют, а остатки воды снимают фильтровальной бумагой. Сырой продукт очищают путем перегонки в вакууме, собирая фракцию, кипящую при температуре 180°/8 *мм* рт. ст.

Выход чистого *м*-аминофенола—30 *г* (около 70% от теоретического).

Примечание

1. Применение для сплавления едкого кали и натриевой соли метаниловой кислоты, содержащей небольшой избыток едкого натра, облег-

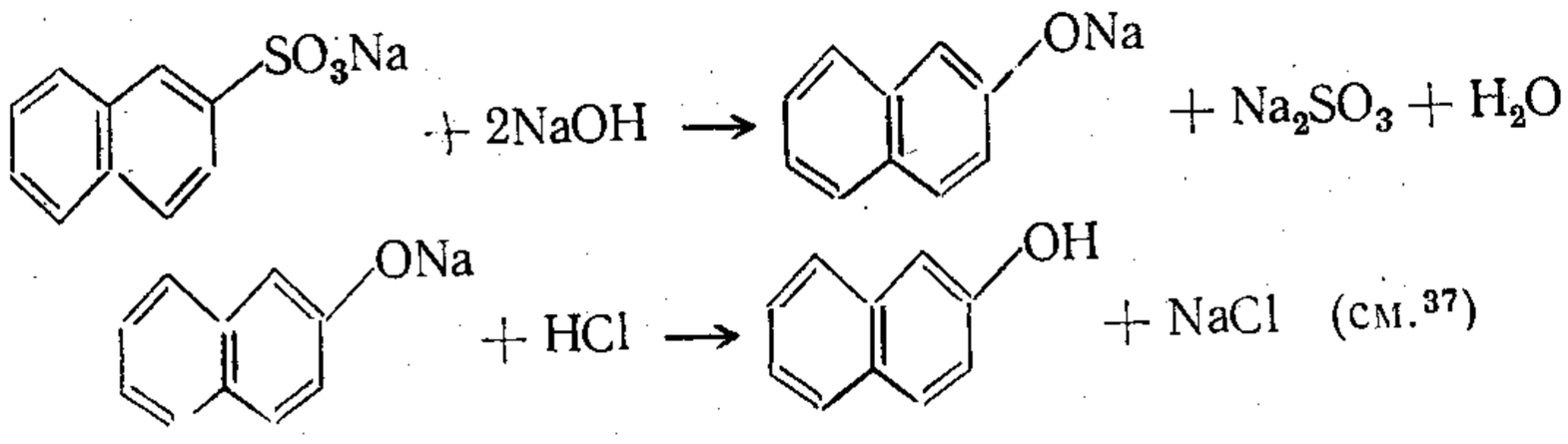
* Проверил Редакционный комитет.

чает процесс, так как жидкая консистенция массы сохраняется при более низкой температуре.

Другие методы получения

м-Аминофенол получают в промышленном масштабе сплавлением натриевой соли метаниловой кислоты с едким кали[35]. Другой практически ценный метод заключается в диазотировании *м*-нитроанилина[36], замена диазогруппы на гидроксильную и последующем восстановлении нитрогруппы

155. β-НАФТОЛ*



Реактивы

Натриевая соль β-нафталинсульфокислоты (см. работу 44, стр. 254)	23 *г*
Едкий натр	70 *г*
Соляная кислота, концентрированная	

Аппаратура

Тигель никелевый	емк. 250 *мл*
Термометр в металлической гильзе	
Противень железный	
Стакан толстостенный	

В никелевом или медном тигле емкостью 250 *мл* расплавляют 70 (1,75 моля) измельченного едкого натра (примечание 1) в 10 *мл* воды. Когда температура плава достигнет 280°, к нему, при энергичном перемешивании, добавляют по возможности быстро 23 *г* (0,1 моля) тщательно измельченной натриевой соли β-нафталинсульфокислоты (примечание 2), причем температура реакционной массы не должна опускаться ниже 260°. Затем температуру повышают до 300°; реакционная масса при этом становится очень пористой вследствие выделения из нее водяного пара. Собственно реакция начинается при температуре 310—320° и продолжается 5 мин. При температуре немного выше 320° плав темнеет и становится жидким; его быстро выливают на железный противень. Застывшую массу измельчают в ступке и растворяют в возможно малом количестве воды. Раствор подогревают и подкисляют при перемешивании разбавленной соляной кислоты (1 : 1) (примечание 3). По охлаждении β-нафтол выделяется в виде бесцветных игл. Кристаллы отсасывают и промывают подкисленной водой. Сырой продукт можно перекристаллизовать из воды, слегка подкисленной соляной кислотой.

Выход чистого β-нафтола—около 10 *г* (около 70% от теоретического); т. пл. 122°.

Примечания

1. Вместо едкого натра можно взять 60 *г* едкого кали и 5 *мл* воды. Натриевую соль β-нафталинсульфокислоты прибавляют при температуре 250°, а реакция начинается только при 300°. При этой температуре плав выдерживают 5—10 минут, затем повышают температуру до 310° и нагревают еще в течение 5 минут до окончания реакции.

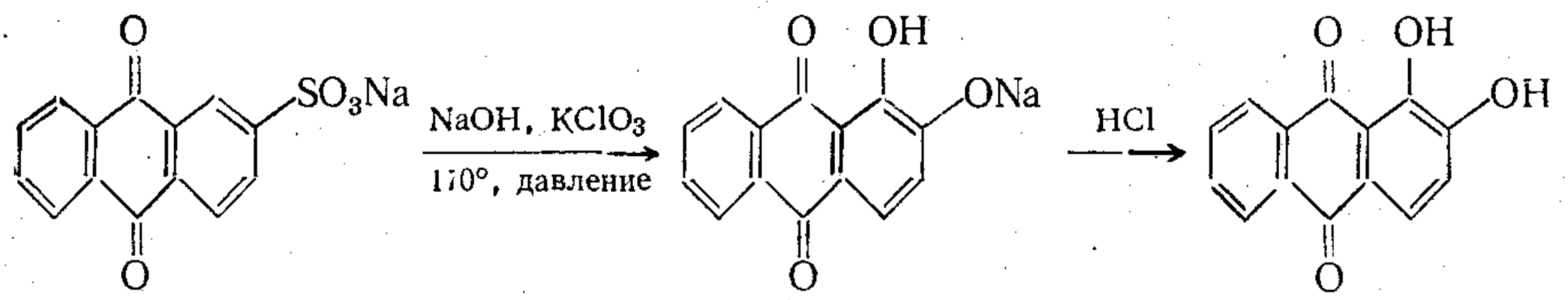
2. Для контроля температуры применяют термометр, помещенный в металлическую гильзу. Этот термометр служит также в качестве ме-

* Проверил J. Zwierzchowski.

шалки. Во время нагревания *необходимо оберегать глаза и руки от попадания брызг плава*, для чего следует пользоваться очками и перчатками.

3. Если полученный плав содержит значительные примеси смолистых веществ, поступают следующим образом. Водный раствор сырого продукта нагревают до кипения и нейтрализуют 50%-ной серной кислотой по тиазоловой бумаге (в щелочном растворе—красная окраска). Быстро отсасывают выделившиеся смолистые загрязнения и подкисляют фильтрат следующей порцией 50%-ной серной кислоты (на лакмус). Выделившийся β-нафтол можно очистить перегонкой в вакууме или перегонкой с водяным паром. Если применение этих методов очистки почему-либо неудобно, β-нафтол извлекают эфиром из нейтрального раствора. Вытяжку сушат над безводным сульфатом натрия и после отгонки эфира получают почти чистый β-нафтол.

156. АЛИЗАРИН*



(см.[38])

Реактивы		Аппаратура	
Натриевая соль β-антрахинонсульфокислоты (см. работу 55, стр. 273)	30 *г*	Колба коническая	400 *мл*
Хлорат калия	9 *г*	Воронка Бюхнера	
Едкий натр	120 *г*	Колба Бунзена	
Соляная кислота		Ступка	
		Баня масляная	
		Автоклав	

В 110 *мл* воды растворяют 9 *г* (0,08 моля) тщательно измельченного хлората калия, 30 *г* (0,1 моля) натриевой соли β-антрахинонсульфокислоты и 110 *г* (2,7 моля) едкого натра. Раствор нагревают в автоклаве в течение 25 часов при температуре 170°. По охлаждении реакционную массу несколько раз извлекают водой (порциями по 150 *мл*). Водную вытяжку фильтруют и фильтрат подкисляют соляной кислотой. После охлаждения отсасывают выделившийся осадок на воронке Бюхнера, тщательно промывают водой и сушат в сушильном шкафу при температуре 100°.

Выход реакционного ализарина составляет около 20 *г* (88% от теоретического, считая на натриевую соль β-антрахинонсульфокислоты).

Ализарин можно перекристаллизовать из ледяной уксусной кислоты или очистить путем сублимации (примечание 1). Он имеет вид блестящих красных кристаллов с т. пл. 289°; растворим в спирте и эфире, а также в водных растворах NaOH или KOH; раствор при этом приобретает фиолетово-синюю окраску.

Примечание

1. Желательно сублимацию проводить в вакууме, так как при возгонке под обычным давлением выход снижается.

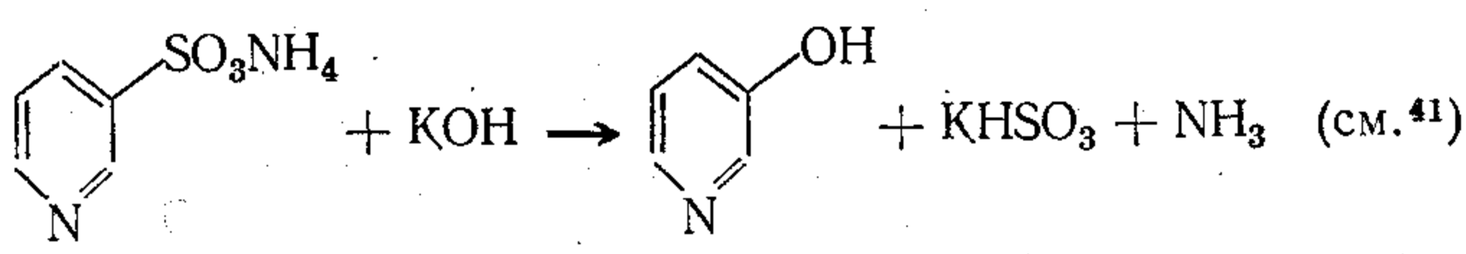
Другие методы получения

Ализарин можно также получать сплавлением β-антрахинонсульфокислоты с едким натром[39, 40].

---

* Проверила A. Chodkowska.

157. 3-ОКСИПИРИДИН*



Реактивы

Аммонийная соль 3-сульфопиридина	44 *г*
Едкое кали	125 *г*
Соляная кислота, концентрированная	220 *г*
Уксусная кислота, ледяная	50 *г*
Ацетон	400 *г*
Активированный уголь	1 *г*

Аппаратура

Чашка или тигель никелевые	
Гильза никелевая для термометра	
Стаканы химические	емк. 250 и 500 *мл*
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Колба коническая	емк. 500 *мл*
Колба перегонная	емк. 500 *мл*
Холодильник Либиха	

В никелевой чашке (примечание 1), помещенной на песчаной бане, расплавляют 125 *г* (2,24 моля) едкого кали. После того как температура плава достигнет 180°, добавляют порциями по 44 *г* (0,25 моля) аммонийной соли 3-сульфопиридина. После добавления каждой порции реакционную массу осторожно перемешивают никелевым шпателем (примечание 2). Затем смесь выдерживают при температуре 180° в течение 3 часов, причем реакционная масса постепенно загустевает. По окончании реакции почти твердую массу переносят в стакан емкостью 500 *мл*, растворяют в 250 *мл* воды и при перемешивании стеклянной палочкой медленно приливают концентрированную соляную кислоту до исчезновения щелочной реакции на фенолфталеин. Затем приливают ледяную уксусную кислоту до кислой реакции на лакмус и оставляют раствор для охлаждения. Через несколько часов выделяется осадок 3-оксипиридина, который отсасывают, а фильтрат упаривают на водяной бане почти досуха. Осадок 3-оксипиридина загрязнен неорганическими солями.

Для очистки осадка, высушенного при температуре около 60°, его трижды извлекают ацетоном (порциями по 100 *мл*) в конической колбе емкостью 500 *мл*. Содержимое колбы сильно встряхивают и после отстаивания каждый раз декантируют ацетоновый раствор. Из объединенной вытяжки отгоняют ацетон, остаток еще горячим переносят в фарфоровую чашку и после удаления остатка ацетона на водяной бане и сушки при температуре около 60° получают около 14,2 *г* желтоватого кристаллического продукта с т. пл. около 118°. Фильтрат после отделения кристаллов упаривают досуха, измельчают, вновь обрабатывают ацетоном (200 *мл*), как описано выше, и получают еще около 4,8 *г* сырого продукта.

Общий выход 3-оксипиридина—19 *г* (80% от теоретического).

Сырой продукт перекристаллизовывают из воды с добавлением активированного угля и получают почти бесцветные кристаллы с т. пл. 124,5—125°.

3-Оксипиридин можно также очистить перегонкой в вакууме. Он хорошо растворим в воде, ацетоне, этилацетате, плохо—в эфире. Вследствие наличия гидроксильной группы, по свойствам близкой к фенольной, 3-оксипиридин растворим в сильных основаниях, а будучи производным пиридина, растворим также и в сильных кислотах; 3-оксипиридин дает характерное красное окрашивание с водным раствором хлорного железа.

---

* Проверила H. Bojarska-Dahlig.

Примечания

1. Нельзя заменять никелевую чашку медной или железной.
2. Плав пенится вследствие выделения аммиака. Реакцию следует вести в вытяжном шкафу. Обязательно применять защитные очки.

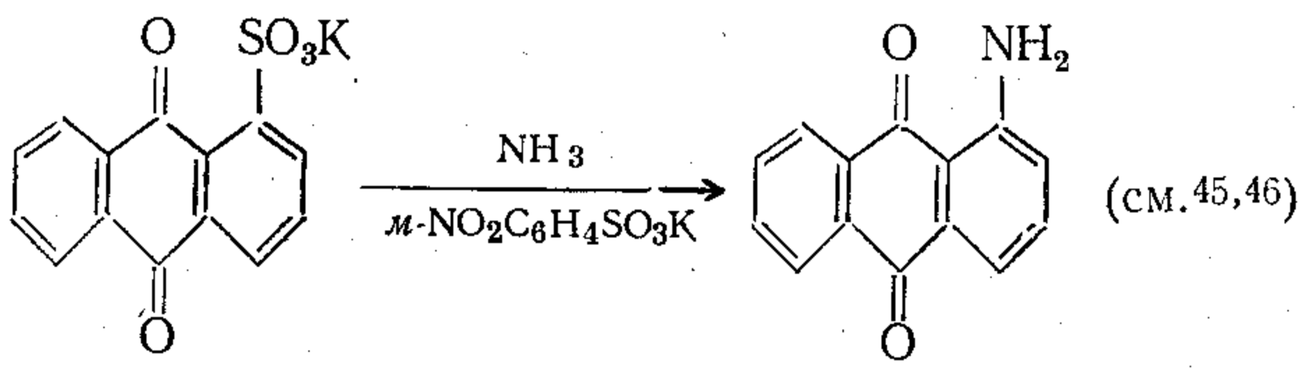
Другие методы получения

Описанная методика получения 3-оксипиридина является несколько модифицированным вариантом давно описанного способа[42]. 3-Оксипиридин можно также получить путем диазотирования 3-аминопиридина с последующим разложением диазониевого соединения[43, 44].

Е. ЗАМЕНА СУЛЬФОГРУППЫ НА АМИНОГРУППУ

158. 1-АМИНОАНТРАХИНОН

(примечание 1)*



(см.[45,46])

Реактивы		Аппаратура	
Калиевая соль α-антрахинонсульфокислоты, техническая (см. работу 54, стр. 271)	1100 *г*	Автоклав стальной на давление до 40 *ати*, с мешалкой	емк. 5 *л*
или 100%-ная соль	987 *г*	Котел эмалированный	емк. 15 *л*
Калиевая соль *м*-нитробензолсульфокислоты	500 *г*	Воронка Бюхнера	⌀ 20 *см*
Аммиак, 25%-ный раствор	2,5 *л*	Колба Бунзена	
Соляная кислота		Колба круглодонная	емк. 1 *л*
Анилин	500 *г*		
Метиловый спирт			

В стальной автоклав емкостью 5 *л*, снабженный мешалкой и рассчитанный на рабочее давление 40 *ати*, помещают 1100 *г* технической «тяжелой соли» (или 987 *г* 100%-ной соли, 3 моля), 500 *г* калиевой соли *м*-нитробензолсульфокислоты (примечание 2) и 2,5 *л* 25%-ного раствора аммиака. Автоклав плотно закрывают, включают мешалку и в течение 2 часов поднимают температуру до 170°. Эту температуру выдерживают в течение 50 часов; давление в автоклаве поднимается до 25 *ати*. После охлаждения автоклава до температуры 50°, осторожно открывая вентиль, выпускают газы (главным образом аммиак), отводя их в вентиляцию. Затем автоклав открывают и реакционную массу фильтруют через воронку Бюхнера. В осадке находится 1-аминоантрахинон в виде темно-красных кристаллов с металлическим блеском. В фильтрате вишнево-красного цвета остаются все побочные продукты; фильтрат выливают, а осадок тщательно промывают водой. Для дальнейшей очистки осадок 1-аминоантрахинона переносят в эмалированный котел емкостью 15 *л*, размешивают его в 10 *л* воды, подкисляют соляной кислотой до слабокислой реакции на конго, нагревают до температуры 80—90° и фильтруют горячим (примечание 3).

После промывки 1-аминоантрахинон сушат при температуре 100°. Выход составляет 400—450 *г* (60—67% от теорет.), т. пл. 242°.

Для получения химически чистого продукта 1-аминоантрахинон перекристаллизовывают из анилина (также очищают и 2-аминоантрахинон).

* Проверил S. Galinowski.

100 *г* 1-аминоантрахинона растворяют в 500 *г* анилина при температуре 170—180° и фильтруют горячим. При охлаждении до комнатной температуры выкристаллизовывается 1-аминоантрахинон. Его отсасывают, тщательно промывают метиловым спиртом и сушат.

Выход чистого 1-аминоантрахинона составляет 85—90 *г*.

1-Аминоантрахинон имеет вид темно-красных кристаллов с зеленоватым металлическим блеском; т. пл. 246°.

Примечания

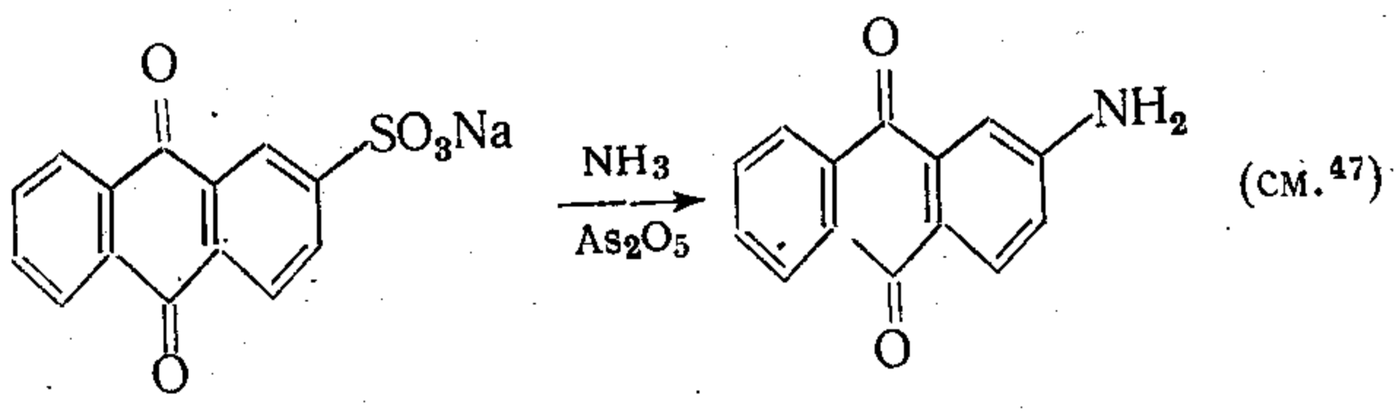
1. Аналогичным способом, т. е. аминированием «серебряной» соли, получают 2-аминоантрахинон (см. работу 159).

2. Роль калиевой соли *м*-нитробензолсульфокислоты аналогична роли мышьяковистой кислоты при получении 2-аминоантрахинона (см. работу 159). Соли щелочных металлов *м*-нитробензолсульфокислоты получают сульфированием нитробензола 25%-ным олеумом с последующим высаливанием. В продажу этот препарат поступает под различными названиями (немецкое—лудигол, польское—нитрол SK и др.).

3. 1-Аминоантрахинон в водной среде не образует солей с минеральными кислотами и не растворяется в них.

Другие методы получения (см. работу 62, стр. 285).

159. 2-АМИНОАНТРАХИНОН*



(см.[47])

Реактивы

Натриевая соль β-антрахинонсульфокислоты, техническая (см. работу 55, стр. 271)	1100 *г*
или 100%-ная соль	984 *г*
Аммиак, 25%-ный раствор	2,5 *л*
Анилин	500 *г*
Метиловый спирт	200 *мл*
Мышьяковая кислота (в пересчете на As_2O_5)	345 *г*
или мышьяковистый ангидрид	300 *г*
Хлорат натрия	108 *г*
Соляная кислота	

Аппаратура

Автоклав стальной на давление 40 *ати* с мешалкой	емк. 5 *л*
Котел эмалированный	емк. 15 *л*
Колба круглодонная	емк. 1 *л*
Холодильник воздушный	⌀ 10—20 *см*
Воронка Бюхнера	емк. 1,5 *л*
Колба Бунзена	емк. 5 *л*
Колба круглодонная	емк. 500 *л*
Воронка капельная	емк. 5 *л*
Чашка	

В стальной автоклав емкостью 5 *л*, снабженный мешалкой и рассчитанный на рабочее давление 40 *ати* (примечание 1), загружают 1100 *г* технической «серебряной» соли (или 984 *г* 100%-ной соли, 3 моля), мышьяковую кислоту в количестве, соответствующем 1,5 моля As_2O_5 (примечание 2), и вливают 2,5 *л* 25%-ного аммиака. Объем реакционной массы не должен превышать 4 *л*.

Автоклав плотно закрывают, включают мешалку и постепенно нагревают в течение 2 часов до температуры 180°. Эту температуру поддерживают затем в течение 30 часов, причем давление в автоклаве достигает

* Проверил S. Galinowski.

28—32 *ати*. По истечении этого времени реакция практически заканчивается, нагревание прекращают и охлаждают реакционную массу до 50°. Затем, осторожно открывая вентиль, спускают давление до атмосферного, отводя газы (главным образом аммиак) в вентиляцию.

Автоклав открывают и образовавшийся оранжевый осадок 2-аминоантрахинона отсасывают от красно-бурого раствора на воронке Бюхнера. Осадок промывают водой, а фильтрат, содержащий избыток аммиака, взятое в реакцию мышьяковое соединение и побочные продукты, отбрасывают. Для очистки осадок 2-аминоантрахинона размешивают с 10 *л* воды в эмалированном котле емкостью 15 *л*, подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на конго и нагревают до температуры 80—90° (примечание 3). Горячую взвесь снова отсасывают на воронке Бюхнера, осадок промывают водой и сушат при температуре 100°.

Выход 2-аминоантрахинона составляет 500—600 *г* (75—85% от теоретического).

2-Аминоантрахинон представляет собой ярко-оранжевые кристаллы с т. пл. 302°.

Для получения чистого 2-аминоантрахинона 100 *г* сырого продукта помещают в колбу емкостью 1 *л*, снабженную воздушным холодильником, добавляют 500 *г* анилина, для растворения нагревают при температуре 170—180° и быстро фильтруют горячим через возможно бо́льшую воронку Бюхнера (диаметром 10—20 *см*) с обогревом в обогреваемую колбу Бунзена емкостью 1,5 *л* (примечание 4). В осадке остается незначительное количество неорганических примесей. Всю операцию следует проводить в вытяжном шкафу и обязательно вдали от огня. Фильтрат охлаждают до комнатной температуры, 2-аминоантрахинон выкристаллизовывается в виде оранжевых волокон, которые отсасывают, промывают метиловым спиртом (200 *мл*) и сушат.

Выход чистого 2-аминоантрахинона составляет 85—90 *г*.

Примечания

1. Работа в автоклавах всегда связана с некоторой опасностью, поэтому за автоклавом нужно постоянно вести наблюдение. При работе с аммиаком следует выбирать автоклав, не имеющий бронзовых частей (манометр).

2. Роль мышьяковой кислоты заключается в связывании сульфита, образующегося при реакции аминирования. Сульфит восстанавливает и разлагает «серебряную» соль, снижая выход 2-аминоантрахинона. Для приготовления мышьяковой кислоты лучше всего в качестве исходного материала брать мышьяк, окисляя его хлоратом натрия (или калия) в присутствии небольшого количества соляной кислоты, действующей как катализатор[48].

Например: 300 *г* мышьяка (1,5 грамм-атома) взмучивают в 3 *л* воды, подкисленной соляной кислотой до слабокислой реакции на конго, и нагревают до кипения. К кипящей взвеси по каплям в течение 1 часа приливают раствор 108 *г* (1 моль) $NaClO_3$ в 300 *мл* воды.

Мышьяк постепенно переходит в раствор, образуя мышьяковую кислоту. В конце реакции раствор слегка желтеет из-за выделения свободного хлора, что свидетельствует об окончании реакции. При добавлении хлората следует соблюдать осторожность, так как реакция сильно экзотермична и реакционную массу может выбросить. Кроме того, *мышьяковые соединения принадлежат к числу сильнейших ядов*. Полученный раствор мышьяковой кислоты вместе с натриевой солью упаривают в чашке до объема приблизительно 500 *мл* и полученный таким образом сиропообразный раствор применяют непосредственно для аминирования.

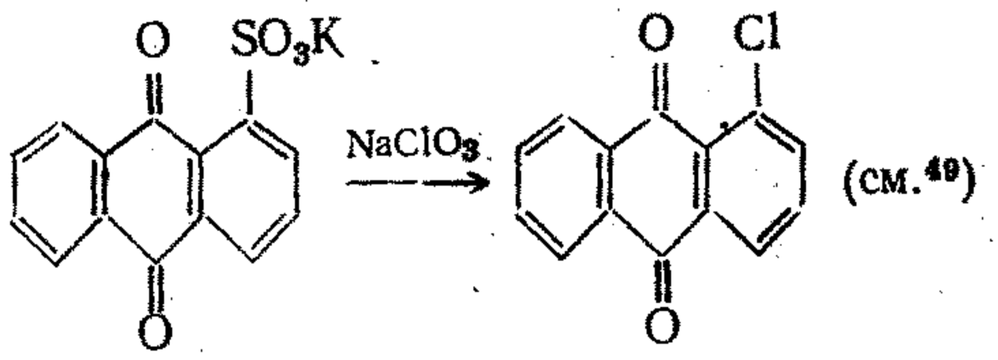
3. Основной характер 2-аминоантрахинона настолько слабо выражен, что в водной среде он не образует солей с минеральными кислотами и не растворяется.

4. Эту операцию следует вести в посуде из высококачественного стекла (пирекс, иена).

Другие методы получения (см. работу 62, стр. 285).

Ж. ЗАМЕНА СУЛЬФОГРУППЫ НА ГАЛОИД

160. 1-ХЛОРАНТРАХИНОН*



(см.[49])

Реактивы

Калиевая соль α-антрахинонсульфокислоты (см. работу 54, стр. 271)	16,3 *г*
Хлорат натрия	16,3 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 1,5 *л*
Холодильник обратный	
Воронка капельная	
Мешалка с ртутным затвором	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	

16,3 *г* (0,05 моля) калиевой соли α-антрахинонсульфокислоты растворяют в 750 *мл* воды в круглодонной трехгорлой колбе емкостью 1,5 *л*, снабженной мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром. Раствор энергично перемешивают в течение 15 минут, нагревают до кипения и затем очень медленно приливают из капельной воронки раствор 16,3 *г* (0,15 моля) хлората натрия в 125 *мл* воды (примечание 1). После добавления первых капель хлората из раствора начинают выделяться желтые игольчатые кристаллы 1-хлорантрахинона. По окончании приливания хлората натрия реакционную массу кипятят при энергичном перемешивании в течение 1,5 часа, затем отсасывают выделившийся осадок на воронке Бюхнера, промывают несколько раз горячей водой и сушат.

Выход 1-хлорантрахинона—11,8 *г* (около 94,5% от теоретического).

1-Хлорантрахинон—желтые игольчатые кристаллы с т. пл. 161—162°; препарат широко применяется в производстве кубовых красителей.

Примечание

1. Во время введения хлората натрия следует обращать внимание на скорость реакции. Слишком быстро приливать не следует, так как это отрицательно сказывается на выходе, а кроме того, и небезопасно.

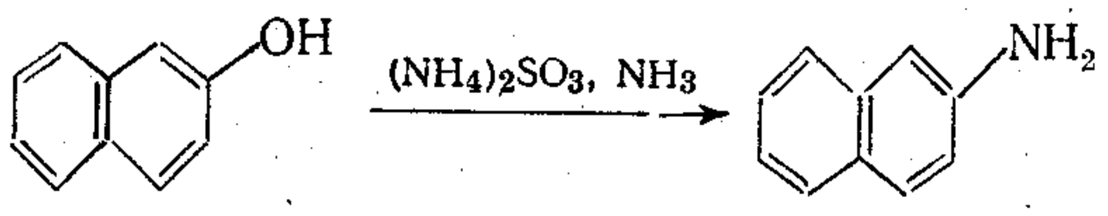
Другие методы получения

1-Хлорантрахинон можно получить диазотированием 1-аминоантрахинона и разложением полученного диазосоединения в присутствии Cu_2Cl_2 и HCl[50].

* Проверил M. Marcinkowski.

3. ЗАМЕНА ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ НА АМИНОГРУППУ ПО МЕТОДУ БУШЕ

161. 2-НАФТИЛАМИН*



(см. 51,52)

Реактивы

β-Нафтол (см. работу 155, стр. 444)	72 *г*
Аммиак, 20%-ный раствор	210 *г*
Двуокись серы из баллона	50 *г*
Соляная кислота, 30%-ная, не содержащая H_2SO_4	60 *г*
Едкий натр	35 *г*
Лед	200 *г*

Аппаратура

Автоклав стальной на 20 *ати*, с пропеллерной мешалкой и масляной баней	
Стаканы химические	емк. 1 *л* и 1,5 *л*
Воронка Бюхнера	∅ 15 *см*
Колба Бунзена	емк. 2 *л*

В автоклав помещают 120 *г* 20%-ного раствора аммиака и сульфита аммония (примечание 1) и 72 *г* (0,5 моля) β-нафтола. Автоклав закрывают, включают мешалку и нагревают в течение 8 часов до температуры 150—155° (внутри автоклава), причем давление доходит до 10 *ати*. Затем автоклав охлаждают, спускают давление, отсасывают выделившийся осадок, промывают его водой и растирают в ступке.

Полученный сырой β-нафтиламин растворяют, при нагревании, в стакане в 700 *мл* воды и 60 *г* концентрированной соляной кислоты, отфильтровывают горячим; осадок, содержащий небольшое количество β-нафтола и побочных продуктов (динафтиламинов), отбрасывают. Фильтрат, содержащий β-нафтиламин, осторожно подщелачивают раствором NaOH или раствором карбоната натрия при температуре не выше 50°. Выделившийся мелкокристаллический осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают теплой водой и сушат при температуре 50°.

Выход β-нафтиламина составляет 60—65 *г* (83,6—90% от теоретического), т. пл. 110°.

Примечание

1. Сульфит аммония получают насыщением 20 *г* 20%-ного раствора аммиака сернистым газом (охлаждение льдом) до исчезновения запаха аммиака. Раствор не должен быть кислым. Весь полученный раствор помещают в автоклав.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Gabriel, Ber., **20**, 2224 (1887).
2. S. Gabriel, Ber., **38**, 1692 (1905).
3. S. Cannizzaro, Bull. soc. chim., [2], **2**, 126 (1864); Ann., **134**, 128 (1865).
4. Ch. Rudolph, Ber., **12**, 1297 (1879).
5. H. R. Ing, H. F. Manske, J. Chem. Soc., **1926**, 2348.
6. C. Paal, J. Gerum, Ber., **42**, 1559 (1909).
7. H. Goldschmidt, Ber., **19**, 3232 (1886).
8. A. W. Hoffmann, Ber., **18**, 2738 (1885).
9. S. Hoogewerff, van W. A. Dorp, Rec. trav. chim., **5**, 253 (1886).
10. A. Marcinków, E. Płażek, Roczniki Chem., **16**, 137 (1936).
11. Л. Гатерманн, Г. Виланд, Практические работы по органической химии, изд. 5, Госхимиздат, 1948, стр. 169.
12. Bauer, пат. США 1388016; С., **1921**, IV, 1922.
13. Moureu, Brown, Bull. soc. chim., [4], **27**, 902 (1920).
14. Jacobs, Heidelberger J. Am. Chem. Soc., **39**, 1465 (1917).

* Проверил M. Russocki.

15. Герм. пат. 561397; C. A., **27**, 998 (1933).
16. Англ. пат. 348134.
17. Франц. пат. 702023; C., **1931**, II, 1931.
18. BIOS 1404.
19. W. A. Noyes, J. Am. Chem. Soc., **26**, 1545 (1904).
20. Gomberg, Buchler, J. Am. Chem. Soc., **42**, 2059 (1920).
21. W. A. Noyes, Skinner, J. Am. Chem. Soc., **39**, 2718 (1917).
22. Cannizzaro, Ann., **96**, 247 (1855).
23. Radziszewski, Ber., **3**, 198 (1870).
24. Staedel, Ber., **19**, 1950 (1886).
25. Mitchell, Reich, J. Am. Chem. Soc., **53**, 328 (1931).
26. H. Kolbe, J. prakt. Chem., 5, 429 (1872).
27. Steinkopf, Kirchoff, Ber., **42**, 3438 (1900).
28. Pritzl, Adkins, J. Am. Chem. Soc., **53**, 234 (1931).
29. P. Walden, Ber., **40**, 3216 (1907).
30. В. М. Родионов, Bull. soc. chim., [4], **39**, 324 (1926).
31. A. Wurtz, C. r., **64**, 747 (1869).
32. G. Cohn, Ullman Encyklopädie der technischen Chemie, **9**, 35 (1921).
33. W. J. Hale, E. C. Britton, Ind. Eng. Chem., **1928**, 114.
34. Boswell, Dickson, J. Am. Chem. Soc., **40**, 1786 (1918).
35. BIOS, Final report N 986, part II, 412.
36. Р. Манске, Синтезы органических препаратов, т. **1**, Издатинлит, 1949, стр. 313.
37. E. Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, Braunschweig, 1930.
38. H. E. Fierz-David, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 8. Aufgabe. Springer Verlag, Wien, 1952, S. 357.
39. M. Dünschmann, Ber., **37**, 331 (1904).
40. C. Liebermann, B. Pleus, Ber., **37**, 646 (1904).
41. H. Bojarska—Dahlig, T. Urbański, Roczniki Chem., 26, 158 (1952).
42. Weidl, Murmann, Monatsh., **16**, 749 (1895).
43. R. Camps, Arch. Pharm., **240**, 345 (1902).
44. F. Friedl, Ber., 45, 428 (1912).
45. Schmidt, Ber., **37**, 70 (1904).
46. Герм. пат. 175024; C., **1906**, II, 1465.
47. V. Perger, Ber., **12**, 1567 (1879).
48. Ullmann Erzyklopädie der technischen Chemie, 2 Auflage, 1, 590 (1928).
49. Герм. пат. 205195; C., **1909**, I, 414.
50. Герм. пат. 131538;, C., **1902**, I, 1342.
51. Bucherer, J. prakt. Chem., [2], **69**, 88 (1904).
52. Герм. пат. 117471; C., **1901**, I, 349.

ГЛАВА XXII

ДИАЗОТИРОВАНИЕ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ*

Диазотированием называют реакцию между азотистой кислотой и солями первичных ароматических аминов:

$$[ArNH_3]^+ X^- + HNO_2 \longrightarrow [ArN_2]^+ X^- + 2H_2O \qquad (1)$$

где Ar—арил, X—остаток минеральной кислоты.

Эта реакция очень характерна для первичных ароматических аминов; диазосоединения низших алифатических аминов обычно получаются другими методами. Диазосоединения можно также получать действием алкилнитритов, например амилнитрита, на ароматические амины:

$$[ArNH_3]^+ X^- + RONO \longrightarrow [ArN_2]^+ X^- + ROH + H_2O \qquad (2)$$

или действием гидроксиламина на нитрозосоединения.

Реакция (1) имеет большое промышленное значение и широко применяется в лабораторной практике; реакция (2) применяется главным образом для получения стойких диазосоединений.

Для диазотирования применяется не свободная азотистая кислота, которая очень неустойчива, а азотистая кислота in statu nascendi, выделяющаяся из нитрита натрия при действии минеральной кислоты (чаще всего соляной или серной). Для диазотирования 1 моля амина теоретически необходим 1 моль нитрита натрия и два моля одноосновной минеральной кислоты. Один моль кислоты нужен для образования соли амина, а второй—для образования азотистой кислоты:

$$ArNH_2 + HX \longrightarrow [ArNH_3]^+ X^-$$

$$[ArNH_3]^+ X^- + NaNO_2 + HX \longrightarrow [ArN_2]^+ X^- + 2H_2O + NaX$$

Практически применяют значительно бóльшее количество кислоты, чем это требуется по стехиометрическому отношению.

Величина избытка кислоты зависит от легкости образования диазоаминосоединений из соли диазония и первичного амина. Эта побочная реакция легко протекает в слабокислой среде:

$$[ArN_2]^+ X^- + ArNH_2 \longrightarrow ArNH—N{=}N—Ar + HX$$

Под действием избытка минеральной кислоты диазоаминосоединения распадаются на соль диазония и соль амина:

$$ArNH—N{=}N—Ar + 2HX \longrightarrow [ArN_2]^+ X^- + [ArNH_2]^+ X^-$$

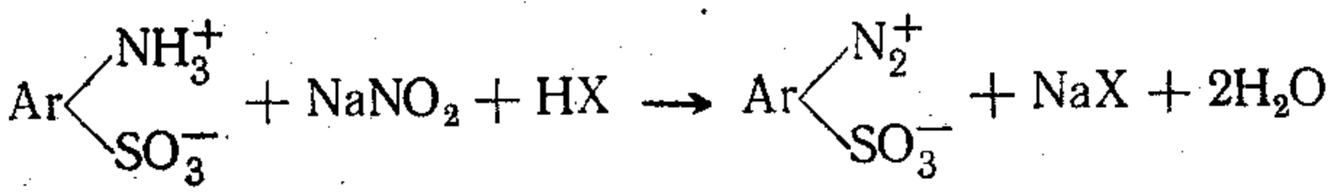
В слабокислой среде может также происходить сочетание диазосоединения с амином с образованием азосоединений, которые уже не разлагаются под действием избытка минеральных кислот:

$$[ArN_2]^+ X^- + ArNH_2 \longrightarrow Ar—N{=}N—ArNH_2 + HX$$

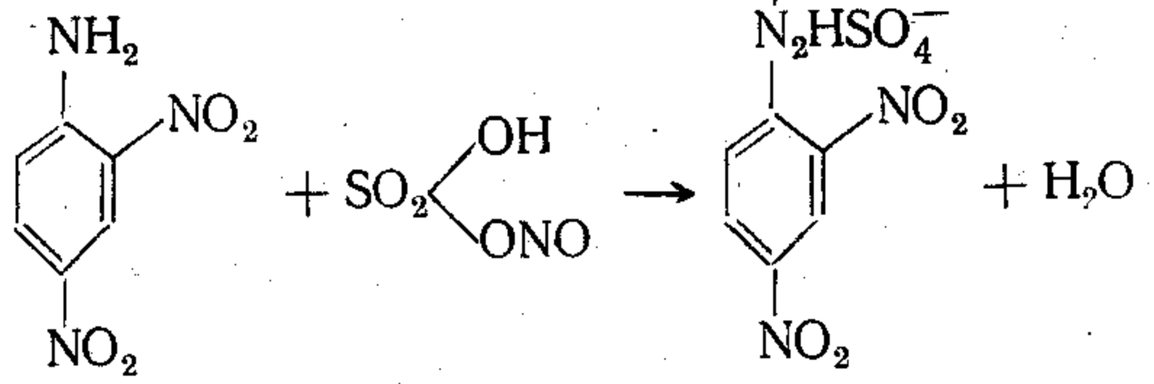
---

* Обработал M. Kowalski.

Для диазотирования 1 моля ариламиносульфокислоты необходим 1 моль минеральной кислоты, так как свободная сульфогруппа, имеющаяся в молекуле амина, заменяет 1 моль минеральной кислоты

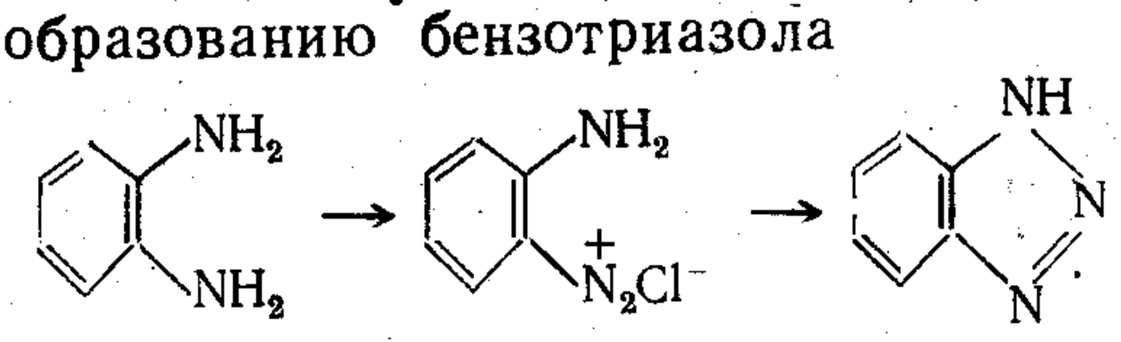


Слабоосновные амины с заместителями второго рода в орто- или пара-положении к аминогруппе диазотируются с трудом, например 2,4-динитроанилин диазотируется только при действии нитрозилсерной кислоты



1,2- и 2,1-Аминонафтолы, их сульфокислоты и другие их производные в условиях реакции (1) не диазотируются, так как они под действием азотистой кислоты в кислой среде легко окисляются в *о*-хиноны. Они диазотируются в виде солей органических кислот, а их сульфопроизводные—в виде свободных кислот в присутствии эквимолекулярных количеств сульфата цинка или небольших количеств сульфата меди. Возможно, что сульфат цинка образует комплексную соль, устойчивую к окислению.

Две аминогруппы в одном бензольном ядре можно диазотировать в специальных условиях, например при растворении амина в концентрированной фосфорной кислоте или ледяной уксусной кислоте и последующем действии нитрозилсерной кислотой. Этим методом диазотируются фенилендиамины. В обычных условиях диазотирование *о*-фенилендиамина приводит к образованию бензотриазола



Сочетание по второй аминогруппе происходит быстрее, чем ее диазотирование. Это же относится к *п*-фенилендиамину, 1,2-, 2,3- и 1,8-нафтилендиаминам.

Диазотирование *м*-диаминов в обычных условиях дает продукты сочетания соли бис-диазония с *м*-диамином, которые представляют собой основные коричневые красители.

В 1,4-нафтилендиамине обе группы NH_2 продиазотировать не удается.

Амины с тремя аминогруппами в одном бензольном ядре дают с азотистой кислотой только продукты осмоления.

Для получения диазосоединений чаще всего применяют аминопроизводные бензола, нафталина, антрахинона, аминобензол- и аминонафталинсульфокислот. Имеющиеся в продаже продукты (анилин, толуидин, ксилидин, *п*-нитроанилин, бензидин, толидин, α-нафтиламин, β-нафтиламин) обычно можно считать 100%-ными, аминосульфокислоты же не являются 100%-ными, так как содержат примеси сульфата натрия или хлористого натрия. Поэтому перед диазотированием нужно определить содержание чистой аминосульфокислоты в техническом продукте. Для этого пробу продукта диазотируют нитритом натрия с точно определенным титром в присутствии индикатора—иодкрахмальной бумаги[1].

ДИАЗОТИРОВАНИЕ

Реакцию диазотирования проводят в толстостенном стакане или керамиковом котелке, снабженном термометром, погруженным в жидкость, и мешалкой.

Во время диазотирования необходимо постоянно перемешивать реакционную смесь, для того чтобы избежать местных перегревов. Реакция диазотирования протекает при низких температурах, для чего стакан снаружи охлаждают льдом и в случае необходимости к реакционной массе добавляют кусочки льда. В тех случаях, когда нитрит натрия необходимо добавлять постепенно, его приливают по каплям под поверхность жидкости. Диазотирование следует проводить таким образом, чтобы над поверхностью раствора не появлялись бурые пары окислов азота. Во время реакции контролируют присутствие минеральной кислоты по бумаге конго и азотистой кислоты—по иодкрахмальной бумаге. Для этого капли раствора наносят на иодкрахмальную бумагу и бумагу конго.

Окраска бумаги конго не изменяется под действием образующихся солей аминов, но в присутствии сильных минеральных кислот бумага синеет. Иодкрахмальная бумага синеет под действием свободной азотистой кислоты или других окислителей.

Если реакция диазотирования идет нормально, бумага конго окрашивается в голубой цвет, а иодкрахмальная бумага приобретает серо-синюю окраску; в случае сильного избытка азотистой кислоты иодкрахмальная бумага окрашивается в темно-бурый цвет. Если после прибавления всего количества нитрита натрия при взятии пробы на иодкрахмальной бумаге появляется интенсивно окрашенное пятно, необходимо уничтожить избыток азотистой кислоты, добавляя кислый раствор амина. Если количество азотистой кислоты недостаточно, необходимо добавить нитрит натрия до появления устойчивой, но не сильной окраски на иодкрахмальной бумаге.

Иодкрахмальную бумагу в связи с ее большой чувствительностью следует хранить в темных, плотно закрытых склянках. Нельзя также производить пробу на той части бумаги, которая соприкасалась с рукой экспериментатора.

Если во время диазотирования количество минеральной кислоты окажется недостаточным, следует ее немедленно добавить, чтобы не допустить образования диазоаминосоединения. В некоторых случаях диазоаминосоединения можно разложить добавлением кислоты (растворение окрашенного осадка).

Растворы диазосоединений никогда нельзя оставлять на длительное время и нельзя держать на солнечном свету.

Известно несколько методов диазотирования, в зависимости от характера амина. Сильно основные амины, соли которых не гидролизуются в разбавленных минеральных кислотах, можно диазотировать следующим образом: 1 моль амина растворяют в 3—4-кратном количестве воды и 2,5 моля соляной кислоты. Раствор охлаждают льдом до 0° и при энергичном перемешивании прибавляют в течение приблизительно 10 минут 1 моль нитрита натрия в виде 30%-ного раствора. Конечная температура раствора должна равняться 0—2°. Таким образом можно диазотировать анилин, толуидины, ксилидины, алкоксианилины, аминофенолы, *м*-хлор- и *м*-нитроанилины.

Бензидин и его производные (*о*-толидин, *о*-дианизидин) и нафтиламины диазотируют следующим образом. 1 моль амина смешивают с водой и добавляют соляную кислоту в количестве немного большем, чем необходимо для образования соли с каждой аминогруппой. Смесь нагре-

вают до температуры 80—90°; после растворения амина раствор охлаждают до температуры 0—5° и добавляют вторую такую же порцию соляной кислоты. Затем в течение 10—15 минут приливают раствор нитрита натрия при температуре около 5—10°.

Для окончания диазотирования после добавления нитрита натрия раствор перемешивают еще в течение 0,5 часа. Для диазотирования бензидина нельзя применять соляную кислоту, загрязненную серной кислотой, так как бензидинсульфат плохо растворим.

Слабоосновные амины, например *п*- и *о*-нитроанилин, соли которых гидролизуются в растворах разбавленной соляной кислоты и легко образуют диазоамино-соединения, диазотируются следующим образом. 1 моль амина и 2,5 моля соляной кислоты нагревают до растворения и раствор тонкой струей выливают в смесь воды с мелко измельченным льдом при сильном перемешивании и температуре 0°; сразу добавляют 1 моль сухого нитрита натрия или соответствующее количество его концентрированного раствора. Раствор должен постоянно иметь небольшой избыток азотистой кислоты. Затем реакционную смесь перемешивают еще около 0,5 часа до осветления раствора. При правильном диазотировании раствор должен быть прозрачным. В случае присутствия небольшого количества осадка его следует отфильтровать. Для лучшего диазотирования количество соляной кислоты можно увеличить до 3 молей.

Для диазотирования аминов, соли которых полностью гидролизуются разбавленной соляной кислотой, применяют раствор нитрозилсерной кислоты в концентрированной серной кислоте. Нитрозилсерную кислоту получают, вводя твердый нитрит натрия в концентрированную серную кислоту. В качестве примера можно привести диазотирование 2,4-динитроанилина.

Стехиометрически рассчитанное количество нитрита натрия медленно вводят в 35—40-кратное количество концентрированной серной кислоты; температура при этом не должна превышать 10°. Затем смесь, при перемешивании, нагревают до 70° и охлаждают до комнатной температуры. К охлажденному раствору добавляют соответствующее количество динитроанилина и перемешивают до тех пор, пока взятая проба при выливании в воду со льдом не перестанет давать осадок свободного амина. Раствор выливают на лед, причем количество его должно быть подобрано с таким расчетом, чтобы конечная концентрация кислоты составляла около 25%. При пользовании менее концентрированной кислотой может произойти замещение нитрогруппы гидроксилом. Затем жидкость отфильтровывают от небольшого количества образовавшегося осадка. Полученный таким образом раствор необходимо тотчас же подвергать дальнейшей переработке.

Этим путем можно диазотировать такие амины, как трихлоранилины, тетрахлоранилины, дихлорнитроанилин и аминоантрахиноны.

Аминобензолсульфокислоты и аминонафтолсульфокислоты, у которых амино- и гидроксильные группы не находятся в орто- и пара-положении относительно друг друга, диазотируются следующим образом. 1 моль сульфокислоты растворяют в воде при температуре 50° с эквивалентным количеством карбоната натрия так, чтобы получить 10—15%-ный раствор. Раствор охлаждают льдом до температуры 5—10° и, добавляя 2,5 моля соляной кислоты, выделяют свободную сульфокислоту в виде мелкокристаллической взвеси, удобной для диазотирования. Эту кислоту диазотируют, приливая 1 моль нитрита натрия в виде 30%-ного раствора, обычно в течение 10—30 мин. Аминобензолсульфокислоты диазотируют при температуре 0—5°, нафтиламиносульфокислоты—при температуре 10—15°.

Аминонафтилсульфокислоты и аминонафтолсульфокислоты плохо растворяются в разбавленных кислотах, и их диазосоединения также плохо растворимы. Реакцию диазотирования проводят следующим образом. В растворе натриевой соли такой кислоты растворяют эквивалентное количество нитрита натрия и этот раствор медленно приливают к охлажденной льдом разбавленной минеральной кислоте. Таким путем диазотируют бензидиндисульфокислоту-2,2′ и 2-амино-8-оксинафталинсульфокислоту-6 (γ-кислоту).

Аминокарбоновые кислоты, образующие растворимые соли с минеральными кислотами, растворяют, при нагревании, в 1,5 моля разбавленной соляной кислоты, раствор охлаждают льдом и диазотируют так же, как аминонафтилсульфокислоты.

РЕАКЦИИ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ С ОТЩЕПЛЕНИЕМ АЗОТА

Диазосоединения очень легко разлагаются. Если реакцию разложения вести в определенных условиях, то диазогруппу можно заменить гидроксильной группой, нитрильной группой, хлором, бромом, иодом и т. д. Все реакции этого рода идут с выделением азота.

В результате реакции замещения диазогруппы гидроксильной группой

$$[ArN_2]^+X^- + H_2O \longrightarrow ArOH + HX + N_2$$

образуются фенолы; реакция происходит уже при комнатной температуре. Практически ее осуществляют путем нагревания кислого раствора соли диазосоединений. В присутствии соляной кислоты в качестве побочных продуктов могут образовываться хлорпроизводные, а разложение нитрата диазония может идти с образованием нитропроизводных фенолов.

Реакция замещения диазогруппы гидроксильной группой идет с хорошими выходами в тех случаях, когда диазосоединения получены из аминов, не содержавших в ядре заместителей второго рода. Наличие таких заместителей в орто- и пара-положении к аминогруппе увеличивает устойчивость диазосоединений. Известны соли диазосоединений, которые не разлагаются в водных растворах даже при нагревании до температуры 100°, например, производные α-аминоантрахинона.

Реакцию эту проводят обычно в условиях, при которых диазотированный амин разлагается в растворе серной или соляной кислоты, подбирая концентрацию кислоты так, чтобы температура кипения смеси была равна 130—160°. Поскольку концентрированная серная кислота стабилизирует диазосоединения, для повышения температуры кипения можно применять разбавленную серную кислоту и сульфат натрия; концентрированная кислота может также сульфировать полученные соединения. В качестве катализатора, ускоряющего разложение диазосолей, применяют также сульфат меди. Для подавления побочных реакций диазосоединений с образующимися фенолами реакцию ведут в среде нейтральных органических растворителей. Скорость добавления раствора диазосоли к серной кислоте нужно регулировать таким образом, чтобы в реакционной смеси нельзя было обнаружить избытка диазосоединения или, в крайнем случае, чтобы обнаруживалось только небольшое количество его (проба на диазосочетание). Отрицательная проба на диазосоединения свидетельствует об окончании разложения.

Накопление диазосоединений в смеси с серной кислотой способствует побочной реакции сочетания. По окончании реакции фенол выделяют из реакционной смеси фильтрованием (если он твердый) или путем отгонки с водяным паром (если он летучий) или, чаще всего, экстрагированием.

Замещение диазогруппы хлором происходит при нагревании растворов хлористых солей диазония в соляной кислоте, однако реакция протекает с невысокими выходами. Выходы можно увеличить, если в качестве катализатора применять однохлористую медь (реакция Зандмейера):

$$[ArN_2]^+Cl^- \xrightarrow[HCl]{Cu_2Cl_2} ArCl + N_2$$

Обычно применяют 10%-ный раствор однохлористой меди в соляной кислоте [растворимую кислоту состава $H_3(CuCl_4)$], а также раствор однохлористой меди и хлористого натрия (образуется растворимая двойная соль).

Соляную кислоту применяют в количестве 4—6 молей на 1 моль амина, однохлористую медь— в количестве от 0,2 до 0,33 моля и даже до 1 моля на 1 моль амина. Скорость реакции зависит от присутствия заместителей в ядре. Положительное влияние на скорость и выходы продуктов реакции оказывает нитрогруппа, а также галоид в орто- и параположении; в то время как наличие в том же положении группы CH_3 (а также группы OCH_3) отрицательно влияет на скорость реакции и ее выход.

Раствор соли диазония добавляют к раствору однохлористой меди, чаще всего подогретому. Температура разложения зависит от строения соединения. Если продукт способен перегоняться с водяным паром, реакцию ведут в колбе с обратным холодильником; можно также получающееся галоидопроизводное одновременно отгонять с водяным паром.

Для получения бромпроизводных диазотирование амина проводят в серной или бромистоводородной кислоте, и при разложении в качестве катализатора применяют однобромистую медь.

Реакция замещения диазогруппы иодом проходит с хорошим выходом уже при добавлении иодистого калия или иодистого натрия к кислому раствору сульфата диазония. Для замены диазогруппы цианогруппой недостаточно действия синильной кислоты на соединения диазония; реакция идет с хорошими выходами только в присутствии цианистой меди:

$$[ArN_2]^+Cl^- \xrightarrow{Cu_2(CN)_2} ArCN + N_2$$

Для реакции применяют цианиды натрия или калия, необходимые для образования растворимой комплексной соли $Na_3[Cu(CN)_4]$. На 1 моль амина берут более чем 1 моль медной соли в виде цианистого комплекса и приблизительно 3—4 моля цианистого натрия или калия.

Диазотирование аминов проводят в солянокислом растворе и после нейтрализации диазораствор выливают в раствор цианистой меди при температуре, необходимой для образования нитрила. Отрицательная проба сочетания (например, с солью R-кислоты) свидетельствует об окончании реакции.

Из реакционной смеси полученные нитрилы отгоняют с водяным паром или экстрагируют. Нитрилы, содержащие сульфогруппы или карбоксильные группы, можно выделить из реакционной смеси только по удалении солей меди и избытка цианидов. Действием четырехсернистого натрия соли меди переводят в нерастворимый сульфид меди, а избыток цианида—в роданид. После отделения сульфида меди от раствора натриевой соли циансульфокислоты последнюю высаливают поваренной солью или выделяют свободную цианосульфокислоту действием минеральной кислоты.

162. ФЕНОЛ*

$$C_6H_5NH_3^+HSO_4^- \xrightarrow[H_2SO_4]{NaNO_2} C_6H_5N_2^+HSO_4^- \xrightarrow[50°]{H_2O} C_6H_5OH + N_2\uparrow + H_2SO_4$$

Реактивы

Анилин (см. работу 184, стр. 507)	18,6 *г*
Серная кислота, концентрированная	36,8 *г* (20 *мл*)
Нитрит натрия	14,5 *г*
Поваренная соль	15 *г*
Эфир	120 *мл*
Сульфат натрия	15 *г*
Лед	

Аппаратура

Стакан толстостенный или кружка фарфоровая	емк. 500 *мл*
Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Колба перегонная	емк. 25 *мл*
Колба коническая	емк. 200 *мл*
Воронка капельная	емк. 100 *мл*
Воронка делительная	емк. 600 *мл*
Прибор для перегонки с паром	

В толстостенный стеклянный или фарфоровый стакан емкостью 500 *мл* наливают 100 *мл* воды и при перемешивании осторожно приливают 36,8 *г* концентрированной серной кислоты. К горячему раствору приливают 18,6 *г* (0,2 моля) свежеперегнанного анилина, который должен полностью раствориться (примечание 1). Раствор охлаждают до 0°, постепенно добавляя к нему около 150 *г* мелко измельченного льда. Во время добавления льда необходимо сильно перемешивать содержимое стакана для того, чтобы частично выделяющийся сернокислый анилин был мелкокристаллическим (примечание 2). К охлажденной смеси из капельной воронки, конец которой должен быть погружен в жидкость на 1—2 *см* (примечание 3), медленно, по каплям, при сильном перемешивании, приливают охлажденный до 0—5° раствор 14,5 *г* нитрита натрия в 60 *мл* воды. Во время диазотирования температура реакционной смеси не должна превышать 8°. В случае необходимости к смеси добавляют кусочки льда. Когда в капельной воронке останется около 5 *мл* раствора, из реакционной массы берут пробу на присутствие свободной азотистой кислоты. Закрывают кран капельной воронки, перемешивают смесь еще в течение 5 минут, затем берут каплю раствора на иодкрахмальную бумагу. Если на бумаге немедленно не появляется синее пятно, необходимо прибавлять к реакционной смеси по каплям раствор нитрита натрия, пока проба не будет показывать наличия небольшого количества свободной азотистой кислоты. Одновременно необходимо следить, чтобы раствор имел кислую реакцию (проба на бумагу конго) и в случае необходимости прибавить несколько капель концентрированной серной кислоты (примечание 4).

Полученный раствор соли диазония, который должен быть совершенно прозрачным, переносят в круглодонную колбу емкостью 500 *мл* и оставляют на 15—20 минут при комнатной температуре, а затем нагревают на водяной бане до 40—50° при перемешивании. Температуру не выше 55° поддерживают до тех пор, пока не прекратится выделение азота (приблизительно 15—20 минут). Полученный фенол отгоняют с водяным паром до тех пор, пока проба дистиллята не перестанет давать помутнение с бромной водой (примечание 5). Дистиллят (в количестве около 330 *мл*) переносят в делительную воронку, добавляют 15 *г* поваренной соли и встряхивают до ее полного растворения. Затем экстрагируют эфиром (3 раза порциями по 40 *мл*), вытяжки собирают в конической колбе, сушат над безводным сульфатом натрия или магния и отгоняют эфир на водяной бане, постепенно добавляя в перегонную колбу раствор из капельной воронки. Фенол перегоняют, нагревая колбу на сетке и собирая фракцию, кипящую при температуре 179—183°. После охлаждения фе-

* Проверил J. Ciechanowski.

нол должен закристаллизоваться. Если этого не происходит, в жидкость нужно внести несколько кристалликов фенола для затравки или потереть стеклянной палочкой о стенку приемника, охлаждая его водой со льдом (примечание 6).

Выход фенола—около 13 *г* (~69% от теоретического).

Чистый фенол—бесцветное кристаллическое вещество с т. кип. 182° и т. пл. 43°. Легко растворим в воде, спирте и эфире. Небольшие примеси влаги сильно понижают его температуру плавления; уже при содержании 2% воды фенол расплавляется при комнатной температуре.

Примечания

1. Если раствор непрозрачен, его нужно нагреть до полного растворения анилина.

2. Такой сернокислый анилин быстро растворяется при диазотировании.

3. Это необходимо для предотвращения потерь азотистой кислоты вследствие ее разложения на поверхности жидкости с выделением окислов азота.

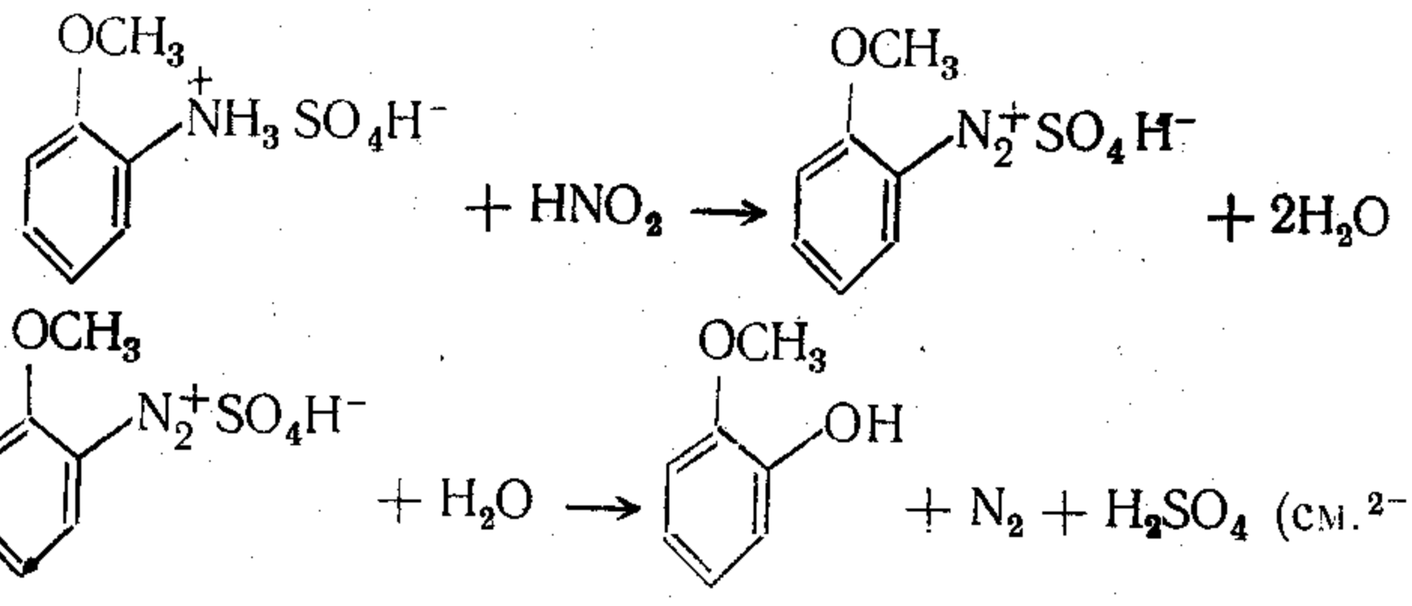
4. Перед окончанием диазотирования вследствие уменьшения концентрации реагирующих веществ реакция замедляется. Следует подождать несколько минут, затем взять пробу на содержание свободной азотной кислоты.

5. Образуется трибромфенол.

6. *Фенол вызывает поражения кожи; осторожно*! В случае попадания его на кожу, пораженное место следует промыть известковой водой.

Другие методы получения (см. работу 153, стр. 442).

163. ГВАЯКОЛ*



Реактивы

о-Анизидин (см. работу 185, стр. 508)	31 *г*
Серная кислота, концентрированная	60 *г*
Нитрит натрия	17 *г*
Сульфат меди	70 *г*
Едкий натр	
Бензол	
Сульфат натрия	
Поваренная соль	
Лед	

Аппаратура

Стакан толстостенный	емк. 1,5 *л*
Стакан химический	емк. 150 *мл*
2 воронки капельные	емк. 100 и 250 *мл*
Колба круглодонная с коротким горлом	емк. 2 *л*
Колба Клайзена	емк. 25 *мл*
Баня водяная	
Мешалка механическая	
Прибор для перегонки в вакууме	

Раствор 35 *г* концентрированной серной кислоты в 35 *мл* воды выливают в 200 *г* воды со льдом, помещенной в толстостенный стакан емкостью 1,5 *л*, снабженный механической мешалкой и термометром, и в смеси растворяют 31 *г* (0,25 моля) *о*-анизидина. Смесь охлаждают льдом с солью и при перемешивании приливают к ней из капельной воронки, отводя-

* Проверил J. Ciechanowski.

щая трубка которой доходит почти до дна стакана, предварительно приготовленный и охлажденный раствор 17 *г* нитрита натрия в 50 *мл* воды. Скорость приливания раствора нитрата натрия должна быть такой, чтобы температура реакционной смеси не превышала 5°. Конец реакции диазотирования определяют по иодкрахмальной бумаге (примечание 1). Полученный раствор диазотированного анизидина охлаждают льдом с солью.

Для разложения диазосоединения собирают прибор, который применяют для перегонки с паром. Перегонную колбу емкостью 2 *л* с коротким горлом прочно укрепляют в штативе и закрывают пробкой с тремя отверстиями, в которые вставляют трубку для ввода пара, трубку для отвода паров и капельную воронку, отводная трубка которой доходит почти до дна колбы (примечание 2). Трубки для ввода пара и отвода паров должны быть широкими (диаметром около 8 *мм*). В колбу помещают 70 *г* сульфата меди и 70 *мл* воды, нагревают до кипения, пропускают сильную струю пара и начинают приливать из капельной воронки охлажденный раствор соли диазония (примечание 3) с такой скоростью, чтобы образующаяся пена не достигала холодильника, а дистиллят равномерно поступал в приемник. Гваякол отгоняют с водяным паром до тех пор, пока в каплях дистиллята не исчезнет его запах.

Для очистки гваякола к дистилляту добавляют 20 *г* едкого натра и вновь перегоняют с водяным паром, причем отгоняются загрязнения, главным образом анизол. Остаток после перегонки охлаждают и разбавляют разбавленной серной кислотой (приблизительно 50 *мл* 50%-ной H_2SO_4) до кислой реакции на конго. Выделившийся гваякол отгоняют с водяным паром, дистиллят насыщают поваренной солью и трижды извлекают 50 *мл* бензола; вытяжку сушат над 10 *г* сульфата натрия.

Высушенный бензольный раствор переносят в капельную воронку, вставленную в горло колбы Клайзена емкостью 25 *мл*, которую нагревают на водяной бане. Бензол отгоняют при одновременном добавлении свежего раствора из капельной воронки, а остаток после отгонки бензола перегоняют в вакууме. Гваякол перегоняется при температуре 81—91°/10 *мм* рт. ст.

Выход гваякола—около 9 *г* (~29% от теоретического).

Гваякол—кристаллическое бесцветное вещество с сильным характерным запахом; т. кип. 205°/765 *мм* рт. ст., т. пл. 33°.

Расплавленный гваякол кристаллизуется с трудом даже при охлаждении значительно ниже температуры плавления. Препарат, полученный в лаборатории, часто бывает слегка окрашен в желтоватый или розоватый цвет. 1 часть гваякола растворяется в 60 частях воды и смешивается со спиртом и эфиром в любых отношениях.

Примечания

1. Следует избегать избытка нитрита. Смесь контролируют по иодкрахмальной бумаге через несколько минут после добавления последней порции нитрита. Бумага должна лишь слегка окрашиваться в фиолетовый цвет.

2. На трубку капельной воронки, находящуюся внутри колбы, надевают теплоизоляцию в виде ряда просверленных пробок, одетых вплотную друг к другу. Это делают для того, чтобы избежать разложения соли диазония внутри трубки.

3. Нельзя сразу вливать все количество раствора соли диазония в капельную воронку; его нужно держать в охлаждающей смеси и по мере необходимости добавлять в капельную воронку.

Другие методы получения

Гваякол можно получить также из пирокатехина, метилсульфата калия и едкого кали при температуре[5] 170—180° или из N-нитрозо-N-метилмочевины и пирокатехина в присутствии едкого натра[6].

164. ИОДБЕНЗОЛ*

$$C_6H_5\overset{+}{N_2}Cl^- + KJ \longrightarrow C_6H_5J + N_2 + KCl \text{ (см.}^7\text{)}$$

Реактивы

Анилин (см. работу 184, стр. 507)	18,6 *г*
Соляная кислота, концентрированная	50 *мл*
Нитрит натрия	
Иодистый калий	16 *г*
Едкий натрий	40 *г*
Хлористый кальций, безводный или сульфат магния	

Аппаратура

Стакан	емк. 350 *мл*
Воронка капельная	
Колба круглодонная	емк. 1 *л*
Прибор для перегонки с паром	
Воронка делительная	
Колба перегонная	емк. 100 *мл*

В толстостенном стакане емкостью 250 *мл* смешивают 50 *мл* концентрированной соляной кислоты и 50 *мл* воды и к раствору прибавляют 18,6 *г* (0,2 моля) свежеперегнанного анилина. Стакан помещают в баню со льдом и охлаждают раствор до температуры $<5°$. Затем к раствору, при непрерывном перемешивании (примечание 1), небольшими порциями (по 2—3 *мл*) приливают из капельной воронки охлажденный раствор 16 *г* (0,24 моля) нитрита натрия в 40 *мл* воды. Окончание реакции проверяют по иодкрахмальной бумаге. Диазотирование ведут при непрерывном охлаждении сосуда льдом; можно также кусочки льда добавлять к реакционной смеси.

Полученный раствор соли диазония смешивают в круглодонной колбе емкостью 1 *л* с раствором 40 *г* (0,22 моля) иодистого калия в 25 *мл* воды и оставляют смесь на несколько часов в холодном месте. Затем к колбе присоединяют воздушный холодильник и нагревают ее на слабо кипящей водяной бане до прекращения выделения азота. Раствор подщелачивают концентрированным раствором едкого натра и отгоняют иодбензол с водяным паром (примечание 2). Перегонку ведут до тех пор, пока из холодильника не перестанут стекать маслянистые капли. Дистиллят из приемника переносят в делительную воронку и нижний слой—иодбензол, спускают в маленькую коническую колбу.

Сырой продукт должен быть светло-желтым; если он бурого цвета его снова переносят в делительную воронку, встряхивают с небольшим количеством раствора сульфита натрия до осветления и снова отделяют нижний слой. Продукт сушат над безводным хлористым кальцием или сульфатом магния (около 1 *г*), фильтруют и перегоняют из маленькой перегонной колбы (примечание 3), соединенной с воздушным холодильником, собирая фракцию, кипящую при температуре 185—190°.

Выход почти бесцветного иодбензола—около 33 *г* (80% от теоретического).

Иодбензол—бесцветная жидкость, мало растворимая в спирте и хорошо растворимая в эфире.

Примечания

1. Подробное описание диазотирования анилина приведено в работе 162, стр. 459 и в работе 170, стр. 470.

---

* Проверил L. Mizgier-Jeziorek.

2. Фенолят в противоположность фенолу не перегоняется с водяным паром. Избыток иодистого калия препятствует образованию фенола.

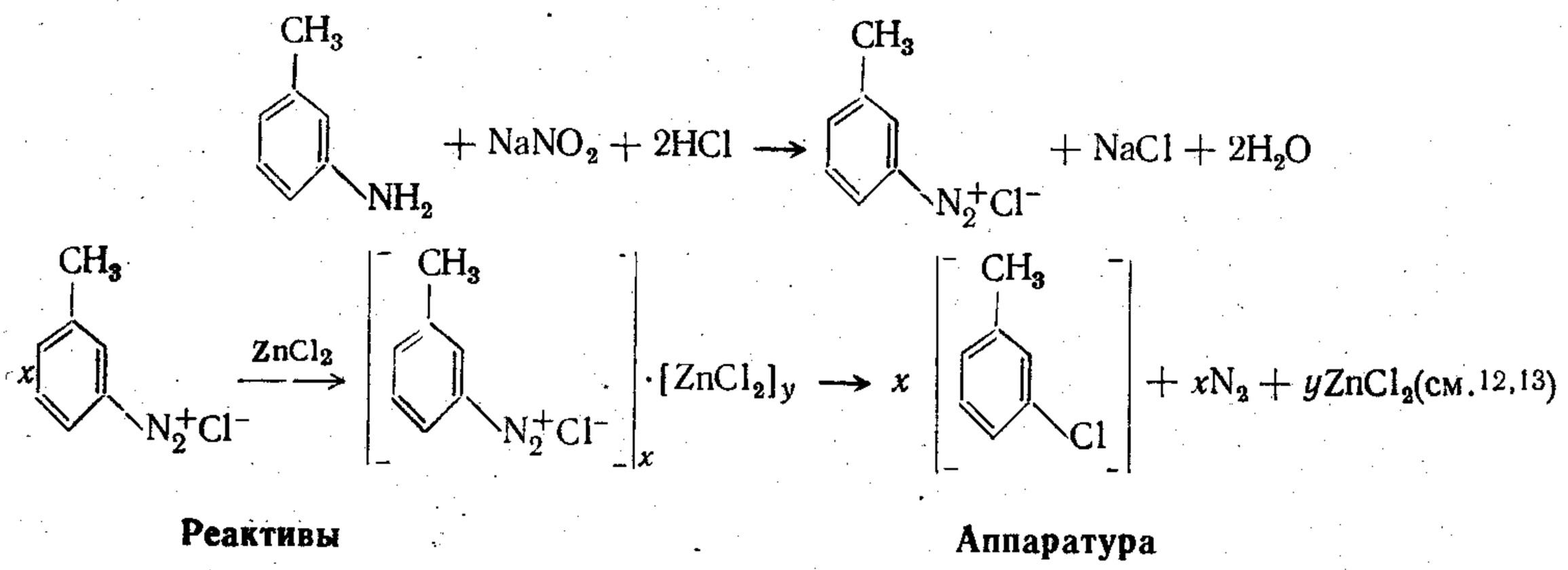
Прибор для перегонки с водяным паром следует собирать так, чтобы подводящая пар трубка доходила почти до дна колбы.

3. Можно перегонять иодбензол в вакууме, собирая фракцию, кипящую при температуре 77—80°/20 *мм* рт. ст. или 63—64°/8 *мм* рт. ст.

Другие методы получения

Иодбензол можно получать из бензола и иода в присутствии азотной кислоты[8]; можно также применять другие окислители, например дымящую серную кислоту[9, 10] или окись ртути[11].

165. *м*-ХЛОРТОЛУОЛ



(см. 12,13)

Реактивы

м-Толуидин	53,5 *г*
Соляная кислота, концентрированная	110 *г* (92 *мл*)
Нитрит натрия	35 *г*
Хлористый цинк, безводный	80 *г*
Ацетон	150 *мл*
Бензол	260 *мл*
Сульфат натрия, безводный	5 *г*
Поваренная соль	

Аппаратура

Колба круглодонная, широкогорлая	емк. 750 *мл*
Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Воронка капельная	емк. 100 *мл*
Термометр	от —30° до 100°
Колба круглодонная с дефлегматором	емк. 100 *мл*
Холодильник Либиха	
Алонж с боковым отводом	
Холодильник обратный	
2 колбы конические	емк. 500 *мл*
Колба Бунзена	
Воронка Бюхнера	
Баня водяная	
Баня масляная	
Мешалка	
Воронка делительная	емк. 500 *мл*

В круглодонной колбе емкостью 750 *мл*, снабженной мешалкой, капельной воронкой (трубка которой доходит почти до дна колбы) и термометром, растворяют 53,5 *г* (0,5 моля) свежеперегнанного над цинковой пылью *м*-толуидина в смеси 110 *г* (92 *мл*) концентрированной соляной кислоты и 200 *мл* воды.

Колбу помещают в баню со смесью льда с солью (температура в бане около —5°), и, когда температура раствора понизится до 0°, под поверхность жидкости в течение 1,5 часов по каплям приливают раствор 35 *г* (0,5 моля) нитрита натрия в 115 *мл* воды, причем температура реакционной массы должна быть в пределах 0—3°.

По окончании приливания раствора нитрита натрия проверяют кислотность реакционной массы (по бумаге конго) и наличие свободной

* Проверили St. Krzyżanowski, St. Malinowski.

азотистой кислоты (по иодкрахмальной бумаге). Если иодкрахмальная бумага не синеет, что свидетельствует об отсутствии азотистой кислоты, нужно добавить еще несколько капель 15%-ного раствора нитрита натрия.

Раствор соли диазония должен быть совершенно прозрачным; в противном случае его быстро фильтруют через воронку Бюхнера.

Одновременно растворяют 90 *г* безводного хлористого цинка (или эквивалентное количество водного) в 70 *мл* воды и добавляют 1 *мл* концентрированной соляной кислоты. Раствор охлаждают до 0°. Если он мутный или содержит какие-нибудь загрязнения, его фильтруют.

В колбу емкостью 750 *мл*, снабженную очень сильной мешалкой и термометром, помещают раствор соли диазония и к нему по каплям приливают раствор хлористого цинка с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала 3°. При применении охлаждающей смеси из льда с солью эта операция продолжается около 20 минут.

Через 1—2 минуты после начала приливания раствора хлористого цинка начинает выделяться оранжево-красный осадок и реакционная масса загустевает. После добавления всего раствора хлористого цинка реакционную массу перемешивают еще в течение 1 часа при температуре не выше 3°.

Осадок тщательно отсасывают на воронке Бюхнера, трижды промывают ацетоном (порциями по 50 *мл*), собирая промывную жидкость для регенерации ацетона, и осадок сушат при температуре не выше 25° до исчезновения запаха ацетона. Получается 94—99 *г* сухой, окрашенной в оранжевый цвет двойной соли хлористого диазония и хлористого цинка.

Высушенную соль помещают в круглодонную колбу емкостью 500 *мл*, снабженную обратным холодильником и термометром, добавляют 250 *мл* сухого бензола (примечание 1) и нагревают на водяной бане, чтобы в течение первого часа температура реакционной массы не превышала 40° (примечание 2). Затем температуру медленно повышают так, чтобы в течение двух следующих часов бензол закипел, и нагревают до полного растворения осадка (1,5—2 часа).

По охлаждении реакционную массу переносят в делительную воронку, промывают ее холодной водой до удаления хлористого цинка и соляной кислоты (до нейтральной реакции на лакмус). Бензольный раствор сушат над 10 *г* безводного сульфата натрия в течение 12 часов, отфильтровывают от сульфата натрия, переносят в перегонную колбу емкостью 100 *мл* с дефлегматором и отгоняют бензол, нагревая колбу на водяной бане. Оставшийся в колбе сырой *м*-хлортолуол перегоняют, нагревая колбу на масляной бане и собирая фракцию, кипящую при температуре 159—164°. Выход составляет 39—42 *г* *м*-хлортолуола (62—66,5% от теоретического).

Примечания

1. Бензол должен быть абсолютирован над натрием.

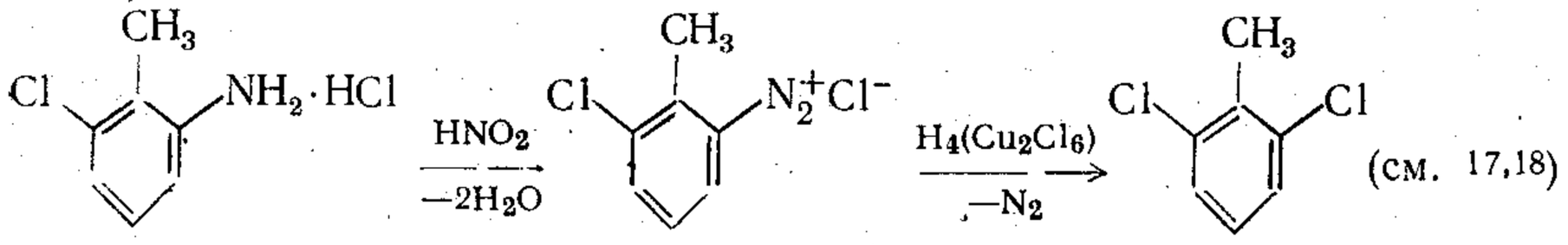
2. Во время нагревания двойной соли хлористого диазония и хлористого цинка в определенный момент начинается бурное выделение азота; тотчас же нагревание следует прекратить и охладить колбу водой до комнатной температуры; в противном случае наступает осмоление продукта и сильно снижается его выход. По окончании бурной реакции медленно повышают температуру бани.

В связи с тем, что при этой реакции выделяется очень большое количество азота, обратный холодильник не успевает уловить все пары бензола; поэтому отверстие холодильника нужно соединить с трубкой, отводящей пары в канализацию.

Другие методы получения

м-Хлортолуол получают из *м*-толуидина по реакции Зандмейера[14], действием однохлористой меди на хлористый *м*-толуолдиазоний в соляной кислоте при температуре 0°[15] или при нагревании *м*-крезола с пятихлористым фосфором[16].

166. 2,6-ДИХЛОРТОЛУОЛ*



Реактивы

6-Хлор-2-аминотолуол (см. работу 188, стр. 512)	142 *г*
Соляная кислота, концентрированная	650 *г*
Нитрит натрия	70 *г*
Сульфат меди, кристаллический	250 *г*
Цинковая пыль	33 *г*
Серная кислота, концентрированная	20 *г*
Едкий натр, 40%-ный раствор	10 *г*
Карбонат натрия, безводный	55 *г*
Лед	1 *кг*

Аппаратура

Стакан химический	емк. 3 *л*
Мешалка механическая	
2 стакана химических	емк. 2 *л*
Колба круглодонная	емк. 4 *л*
Прибор для перегонки с паром	
Холодильник Либиха	дл. 80 *см*
Воронка делительная	емк. 250 *мл*
Колба перегонная	емк. 200 *мл*
Воронка Бюхнера	∅ 10 *см*
Колба Бунзена	емк. 1 *л*

А. Раствор медного комплекса

(примечание 1)

В стакане емкостью 2 *л* растворяют 125 *г* (0,5 моля) сульфата меди в 1 *л* холодной воды и, при перемешивании, добавляют 33 *г* (0,5 моля) цинковой пыли. Перемешивание продолжают до исчезновения в растворе ионов Cu^{++} (отсутствие синего окрашивания с аммиачным раствором). Полученный медный порошок промывают водой декантацией, кипятят в течение 15 минут с водой, подкисленной 20 *мл* соляной кислоты, для удаления остатков цинка и вновь промывают холодной водой. Затем в стакане емкостью 2 *л* растворяют 125 *г* (0,5 моля) сульфата меди при температуре 90° и медленно добавляют 55 *г* безводного карбоната натрия до исчезновения в растворе ионов Cu^{++}. Выделившийся осадок карбоната меди отсасывают и промывают водой. В круглодонной колбе емкостью 4 *л* смешивают 200 *г* концентрированной соляной кислоты и 250 *мл* горячей воды, растворяют в ней 125 *г* поваренной соли, к раствору добавляют полученный медный порошок и, наконец, при температуре 60—80°, при перемешивании, медленно добавляют полученный карбонат меди. Образуется зеленоватый раствор, который охлаждают до температуры 60°.

Б. Раствор диазосоединения

В стакане емкостью 3 *л* смешивают 700 *мл* горячей воды с 400 *г* соляной кислоты и, при перемешивании, тонкой струей приливают 142 *г* (1 моль) 6-хлор-2-аминотолуола. Полученный прозрачный раствор охлаждают, добавляют 800 *г* измельченного льда и, при перемешивании, по каплям

* Проверил M. Russocki.

приливают раствор 70 *г* (1 моль) нитрита натрия в 140 *мл* воды до устойчивой реакции на иодкрахмальную бумагу. Температура при этом не должна превышать +5°; в случае необходимости добавляют еще лед.

В. 2,6-Дихлортолуол

Полученный раствор хлористого диазония тонкой струей, при сильном перемешивании, вливают в колбу с раствором хлормедной кислоты с такой скоростью, чтобы вспенивание из-за выделения азота не было слишком бурным, а температура в колбе поддерживалась в пределах 50—60°. Колбу подогревают на пламени горелки. Продолжительность этой операции—около 15 минут.

Смесь перемешивают еще в течение 30 мин., затем мешалку заменяют трубкой для ввода пара, присоединяют холодильник, нагревают жидкость в колбе до кипения и отгоняют дихлортолуол с водяным паром. В дистилляте отслаивается желтая маслообразная жидкость, которую тщательно отделяют от воды в делительной воронке и дважды встряхивают с концентрированной серной кислотой (порциями по 10 *мл*). Обесцвеченное масло промывают водой и встряхивают с 10 *г* 40%-ного раствора NaOH, который затем тщательно отделяют (примечание 2).

Сырой 2,6-дихлортолуол перегоняют из колбы для фракционной перегонки, отбрасывая первые несколько капель.

Получают 140 *г* чистого 2,6-дихлортолуола с т. кип. 198°.

Примечания

1. Раствор медного комплекса получают растворением однохлористой меди в избытке соляной кислоты; при замене части соляной кислоты раствором поваренной соли получают кислую натриевую соль хлормедной кислоты.

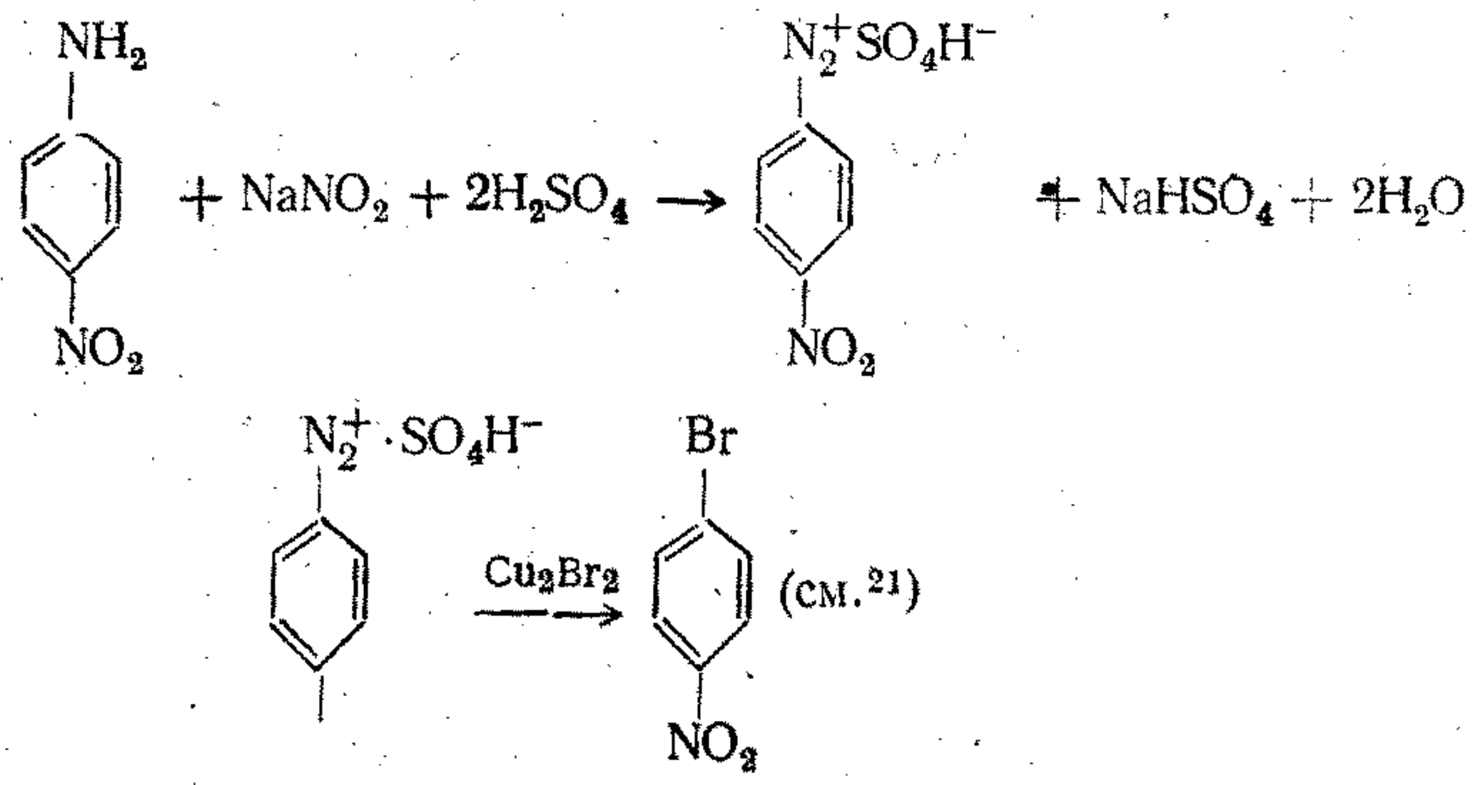
Однохлористую медь, нерастворимую в воде, можно получить насыщением раствора сульфата меди сернистым газом в присутствии соляной кислоты или хлористого натрия или же восстановлением хлорной меди медной пылью (см. также стр. 170).

2. Сырой продукт реакции содержит основные побочные продукты, образующиеся за счет восстановления диазония медной солью, или фенолы. Эти примеси отмываются последовательно кислотой и щелочью.

Другие методы получения

2,6-Дихлортолуол получают хлорированием толуола в присутствии $FeCl_3$ или $MoCl_5$[19, 20].

167. *n*-БРОМНИТРОБЕНЗОЛ*



* Проверили St. Krzyżanowski, St. Malinowski.

Реактивы

n-Нитроанилин (см. работу 213, стр. 553)	69 *г*
Сульфат меди	32 *г*
Медные стружки	10 *г*
Бромат натрия, двухводный	77 *г*
Серная кислота, концентрированная	131 *г*
Нитрит натрия	35 *г*
Бисульфат натрия	10 *г*
Хлористый натрий, технический	40 *мл*
Ацетон или эфир	200 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная, широкогорлая	емк. 1 *л*
Воронка капельная	емк. 100 *мл*
Термометр	от —30° до 100°
Колба круглодонная, длинногорлая	емк. 3 *л*
Холодильник обратный	
Холодильник воздушный	
Колба коническая	емк. 2 *л*
Мешалка механическая	
Воронка	⌀ 12—15 *см*
Колба Бунзена	
Воронка Бюхнера	

А. Сернокислый *n*-нитрофенилдиазоний

Круглодонную широкогорлую колбу емкостью 1 *л*, снабженную мощной мешалкой, термометром (от —30° до 100°) и капельной воронкой (отводная трубка которой доходит почти до дна колбы), помещают в баню со льдом и солью. В колбу при перемешивании вливают 69 *г* (0,5 моля) *n*-нитроанилина, 101 *г* (0,01 моля) концентрированной серной кислоты и 500 *мл* воды. По охлаждении смеси до температуры 0°, при постоянном перемешивании, под поверхность жидкости по каплям приливают раствор 35 *г* (0,5 моля) нитрита натрия в 65 *мл* воды с такой скоростью, чтобы температура массы не превышала 10°. При сильном перемешивании и хорошем охлаждении (температура бани —5°) эта операция продолжается около 15 минут. Затем смесь перемешивают еще 15 минут для окончания реакции и проверяют кислотность массы на бумагу конго и наличие небольшого избытка свободной азотистой кислоты на иодкрахмальную бумагу. Если полученный раствор не совсем прозрачен, его фильтруют через воронку Бюхнера.

Б. *n*-Бромнитробензол

Круглодонную колбу емкостью 3 *л*, содержащую свежеприготовленный раствор однобромистой меди (примечание 1), соединяют с прибором для перегонки с водяным паром, пропускают через раствор струю пара и медленно приливают под поверхность жидкости раствор сернокислого *n*-нитрофенилдиазония, одновременно пропуская струю пара. Перегонку ведут до тех пор, пока из пробы дистиллята по охлаждении не перестанет выделяться *n*-бромнитробензол. Обычно перегонка с паром продолжается около 2 часов (примечание 2). После охлаждения в дистилляте выпадает осадок *n*-бромнитробензола; осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают три раза холодной водой и сушат при температуре 70°.

Выход *n*-бромнитробензола составляет 68—75 *г* (68—75% от теоретического, считая на *n*-нитроанилин).

n-Бромнитробензол—желтоватые кристаллы с т. пл. 124—126°. Для дальнейшей очистки его перекристаллизовывают из бензола, причем получается почти бесцветное вещество с т. пл. 125—127°.

Примечания

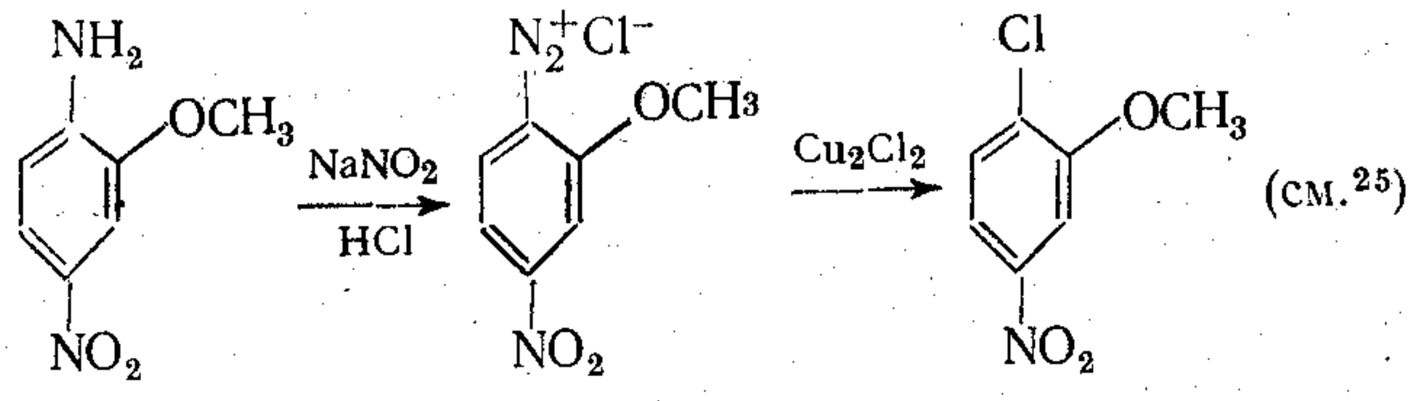
1. Однобромистую медь получают из 32 *г* (0,12 моля) сульфата меди по методу, описанному в главе IV Б (стр. 170).

2. Слишком медленное добавление соли диазония к раствору катализатора отрицательно сказывается на выходе продукта реакции в связи с окислением одновалентной меди в двухвалентную. При слишком быстром добавлении образуются побочные продукты в виде смол, не перегоняющихся с водяным паром.

Другие методы получения

n-Бромнитробензол получают нитрованием бромбензола азотной кислотой[22], нитрованием бромбензола окислами азота в присутствии хлористого алюминия[23] или в растворе четыреххлористого углерода[24].

168. 2-ХЛОР-5-НИТРОАНИЗОЛ*



(см.[25])

Реактивы

5-Нитро-2-аминоанизол (см. работу 34, стр. 229)	77 *г*
Сульфат меди	117 *г*
Хлористый натрий	30 *г*
Бисульфит натрия	25,5 *г*
Едкий натр	16,5 *мл*
Соляная кислота, концентрированная	264 *г*
Нитрит натрия	32,5 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 1 *л*
Прибор для перегонки с паром	
Баня ледяная	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Колба коническая	
Стаканы химические	

77 *г* (0,455 моля) 5-нитро-2-аминоанизола растворяют в смеси 80 *мл* соляной кислоты и 80 *мл* воды. Раствор охлаждают до 0° и, при сильном перемешивании, медленно приливают раствор 32,5 *г* (0,47 моля) нитрита натрия в 47 *мл* воды, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше +5°. Конец реакции диазотирования проверяют пробой с иод-крахмальной бумагой.

Полученный раствор соли диазония, при энергичном перемешивании, приливают к подогретому раствору однохлористой меди (примечание 1) в колбе емкостью 1 *л*. После прекращения выделения азота для окончания реакции колбу нагревают на водяной бане в течение 1 часа.

2-Хлор-5-нитроанизол отгоняют с водяным паром прямо из реакционной колбы. Выделившиеся в дистилляте кристаллы отсасывают и сушат.

Выход—74 *г* (80% от теоретического, считая на 5-нитро-2-аминоанизол).

2-Хлор-5-нитроанизол очень хорошо растворим в кипящем спирте и плохо—в холодном спирте; гонится с водяным паром, кристаллизуется в виде светло-желтых кристаллов с т. пл. 82,5°.

Примечание

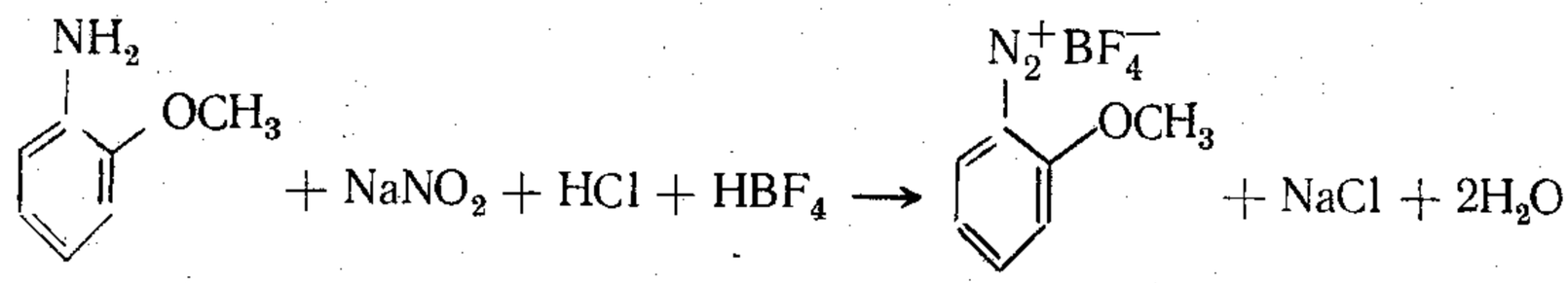
1. Однохлористую медь приготовляют по методике, описанной в главе IVБ (стр. 170), из 117 *г* сульфата меди, 30 *г* хлористого натрия, 25,5 *г* бисульфита натрия и 16,2 *г* едкого натра.

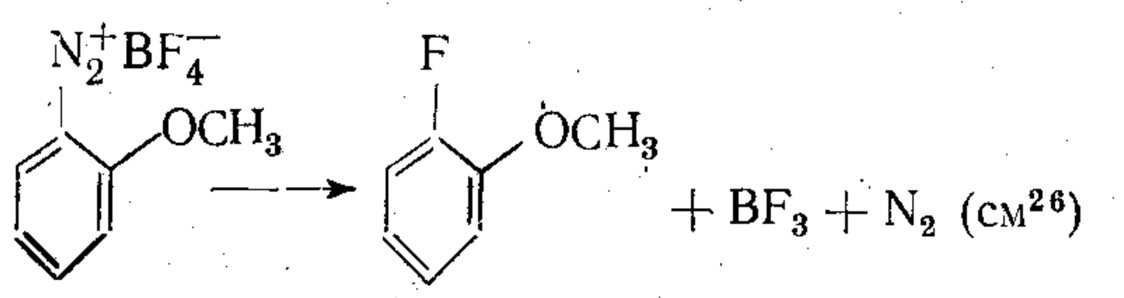
---

* Проверил E. Borowski, Z. Ledóchowski.

169. *о*-ФТОРАНИЗОЛ*

$$H_3BO_3 + 4HF \longrightarrow HBF_4 + 3H_2O$$





Реактивы

о-Анизидин (см. работу 185, стр. 508)	52 *г*
Фтористоводородная кислота, техническая	115 *мл*
Борная кислота	36 *г*
Соляная кислота, х. ч.	104 *мл*
Нитрит натрия	32,6 *г*
Едкий натр	2 *г*
Сульфат натрия, безводный	

Аппаратура

Стакан химический	емк. 400 и 600 *мл*
2 мешалки механические	
Термометр для низких температур	
Колба круглодонная	емк. 150 *мл*
Колба перегонная	емк. 50 *мл*
Колба Бунзена	емк. 500 *мл*
Холодильник Либиха	

В стакане емкостью 400 *мл*, который изнутри покрыт слоем парафина (примечание 1) и снабжен мешалкой, также покрытой слоем парафина, растворяют при комнатной температуре 36 *г* (0,6 моля) борной кислоты в 115 *мл* технической (приблизительно 25%-ной) фтористоводородной кислоты. Одновременно в другом стакане емкостью 600 *мл*, снабженном мешалкой, приготовляют раствор 52 *г* (0,4 моля) *о*-анизидина в 104 *мл* соляной кислоты х. ч. Стакан помещают в баню со смесью льда и соли и к реакционной массе, при энергичном перемешивании и температуре 0—5°, постепенно приливают раствор 32,6 *г* (0,6 моля) нитрита натрия в 40 *мл* воды.

К полученному раствору соли диазония по каплям приливают охлажденный до температуры 0° раствор HBF_4 и смесь оставляют на 3 часа при температуре —10°. Затем выделившийся коричневый осадок отсасывают на воронке Бюхнера, тщательно промывают этиловым спиртом и трижды промывают эфиром. После сушки в вакуумэксикаторе над концентрированной серной кислотой получают 63,3 *г* борофторида *о*-метоксифенилдиазония (67,4% от теоретического).

Термическое разложение соли ведут в круглодонной колбе емкостью 150 *мл*, соединенной с холодильником Либиха; в качестве приемника применяют перегонную колбу емкостью 50 *мл*. Отводную трубку колбы—приемника погружают в раствор карбоната натрия, налитый в колбу Бунзена, тубус которой соединяют с водоструйным насосом.

Разложение ведут в вакууме водоструйного насоса, нагревая колбу на пламени горелки. *о*-Фторанизол собирают в перегонной колбе. Выделяющиеся газы поглощаются раствором карбоната натрия. Полученный в приемнике сырой продукт извлекают эфиром, вытяжку промывают 2%-ным раствором едкого натра, затем несколько раз водой, сушат над безводным сульфатом натрия, отгоняют эфир и остаток перегоняют в вакууме.

Выход чистого *о*-фторанизола—14,3 *г* (26,8% от теоретического, считая на *о*-анизидин), т. кип. 72—72,5°/27,5 *мм* рт. ст.

---

* Проверила D. Kozlowska.

Примечание

1. Стенки стакана и мешалку необходимо парафинировать, так как фтористоводородная кислота разъедает стекло. Простейший способ парафинирования заключается в нанесении на стенки сосуда расплавленного парафина при помощи ватного тампона.

170. БЕНЗОНИТРИЛ*

$$2CuSO_4 + 4KCN \longrightarrow Cu_2(CN)_2 + 2K_2SO_4 + (CN)_2$$

$$2C_6H_5\overset{+}{N}_2\overset{-}{Cl} + Cu_2(CN)_2 \longrightarrow 2C_6H_5CN + 2N_2 + Cu_2Cl_2 \text{ (см.}^{27}\text{)}$$

Реактивы

Анилин (см. работу 184, стр. 507)	18,6 *г*
Сульфат меди	60 *г*
Сульфат натрия	17 *г*
Цианистый калий	48,5 *г*
Соляная кислота, концентрированная	50 *мл*
Нитрит натрия	16 *г*
Едкий натр	
Серная кислота	
Хлористый кальций	
Этиловый эфир	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Стакан толстостенный	емк. 350 *мл*
Колба круглодонная	емк. 1 *л*
Воронка капельная	емк. 50 *мл*
Прибор для перегонки с паром	
Мешалка механическая	
Холодильник обратный	
Холодильник воздушный	
Колба перегонная	емк. 50 *мл*

Из 60 *г* сульфата меди и 17 *г* цианистого калия готовят раствор цианистой меди по методу, описанному в главе IVБ (см. стр. 170). Полученный раствор помещают в круглодонную колбу емкостью 1 *л* и растворяют в нем 24,5 *г* (0,5 моля) цианистого натрия в 60 *мл* воды или 31,5 *г* (0,5 моля) цианистого калия в 90 *мл* воды.

В толстостенном стакане емкостью 350 *мл*, снабженном мешалкой и термометром, растворяют 18,6 *г* (0,2 моля) свежеперегнанного анилина в 50 *мл* концентрированной соляной кислоты и 50 *мл* воды. Стакан помещают в баню со льдом, к раствору добавляют кусочки льда и при температуре $<5°$, при интенсивном перемешивании, из капельной воронки, порциями по 2—3 *мл*, приливают охлажденный раствор 16 *г* (0,24 моля) нитрита натрия в 75 *мл* воды. Температуру реакционной массы поддерживают в интервале 5—8°, добавляя к ней кусочки льда. Последние 5 *мл* раствора нитрита натрия добавляют еще медленнее, по 1 *мл* после 3—4 минут перемешивания, определяя момент окончания реакции по иод-крахмальной бумаге (примечание 1). Для этой цели каплю реакционной массы разбавляют 3—4 каплями воды и этим раствором смачивают иод-крахмальную бумагу; если на ней немедленно не образуется синее пятно, к реакционной массе добавляют еще 1 *мл* раствора нитрита и через 3—4 минуты повторяют пробу. Раствор нитрита добавляют до тех пор, пока в реакционной массе не образуется избыток азотистой кислоты.

Полученный охлажденный раствор соли диазония, при энергичном перемешивании и температуре не выше 60—70°, приливают небольшими порциями к раствору цианистой меди, предварительно нагретому до температуры 60—70°. Затем к колбе присоединяют обратный холодильник и нагревают ее на водяной бане в течение 15—20 минут до окончания реакции.

Выделившийся бензонитрил отгоняют с водяным паром (*в вытяжном шкафу!*). Дистиллят извлекают эфиром (3 раза, порциями по 30 *мл*). Эфирную вытяжку встряхивают с 20 *мл* 10%-ного раствора едкого натра для удаления фенола, образующегося в качестве побочного продукта

* Проверила L. Mizgier-Jeziorek.

реакции. Затем для того чтобы удалить следы изонитрила C_6H_5NC, эфирную вытяжку обрабатывают разбавленной серной кислотой, промывают небольшим количеством воды и сушат над безводным сульфатом магния или хлористым кальцием. После отгонки эфира бензонитрил перегоняют, применяя воздушный холодильник и собирая фракцию, кипящую при температуре 188—191°.

Выход бензонитрила—16 *г* (77% от теоретического).

Бензонитрил представляет собой бесцветную жидкость, плохо растворимую в спирте и эфире.

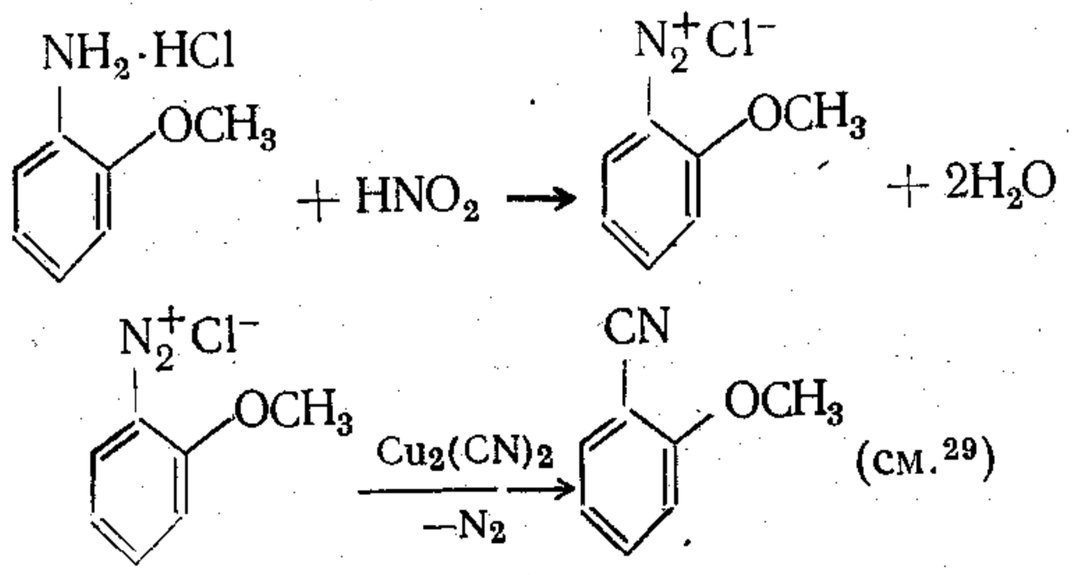
Примечание

1. Следует проверить качество продажной иодкрахмальной бумаги, действуя на нее подкисленным раствором нитрита натрия.

Другие методы получения

Бензонитрил получают также из бензамида действием пятиокиси фосфора[28].

171. *о*-МЕТОКСИБЕНЗОНИТРИЛ*



Реактивы

о-Анизидин (см. работу 185, стр. 508)	53 *г*
Соляная кислота, концентрированная	100 *мл*
Нитрит натрия	35 *г*
Сульфат меди	160 *г*
Хлористый натрий	45 *г*
Бисульфит натрия	35 *г*
Цианистый натрий	82 *г*
Едкий натр	25 *г*
Карбонат натрия	25 *г*
Бензол	325 *мл*

Аппаратура

Стакан толстостенный	емк. 1 *л*
Колба круглодонная	емк. 3 *л*
Мешалка механическая	
Воронка капельная	емк. 200 *мл*
Прибор для перегонки с паром	емк. 2 *л*
Воронка делительная	
Прибор для перегонки в вакууме	
Термометр для низких температур	
Баня ледяная	

В 500 *мл* воды растворяют 160 *г* (0,6 моля) кристаллического сульфата меди и 45 *г* хлористого натрия; раствор нагревают до кипения и медленно, при интенсивном перемешивании, приливают раствор 35 *г* бисульфита натрия и 25 *г* едкого натра в 250 *мл* воды. Тотчас же выделяется зеленовато-белый осадок однохлористой меди. Смесь охлаждают до комнатной температуры и осадок промывают 2—3 раза водой методом декантации.

Одновременно с приготовлением катализатора диазотируют *о*-анизидин. В толстостенном стакане, снабженном механической мешалкой, термометром для низких температур и капельной воронкой и погруженном в баню со льдом, растворяют 53 *г* (0,43 моля) *о*-анизидина в смеси 100 *мл* концентрированной соляной кислоты и 500 *мл* воды. Смесь охлаждают до температуры около 0° и медленно приливают, при интенсивном перемешивании и охлаждении льдом, раствор 35 *г* (0,5 моля) нитрита нат-

* Проверил J. Woliński.

рия в 100 *мл* воды, поддерживая температуру массы в пределах от 0 до +5°.

Конец диазотирования определяют по иодкрахмальной бумаге; затем раствор диазониевой соли осторожно нейтрализуют по лакмусу 25 *г* карбоната натрия.

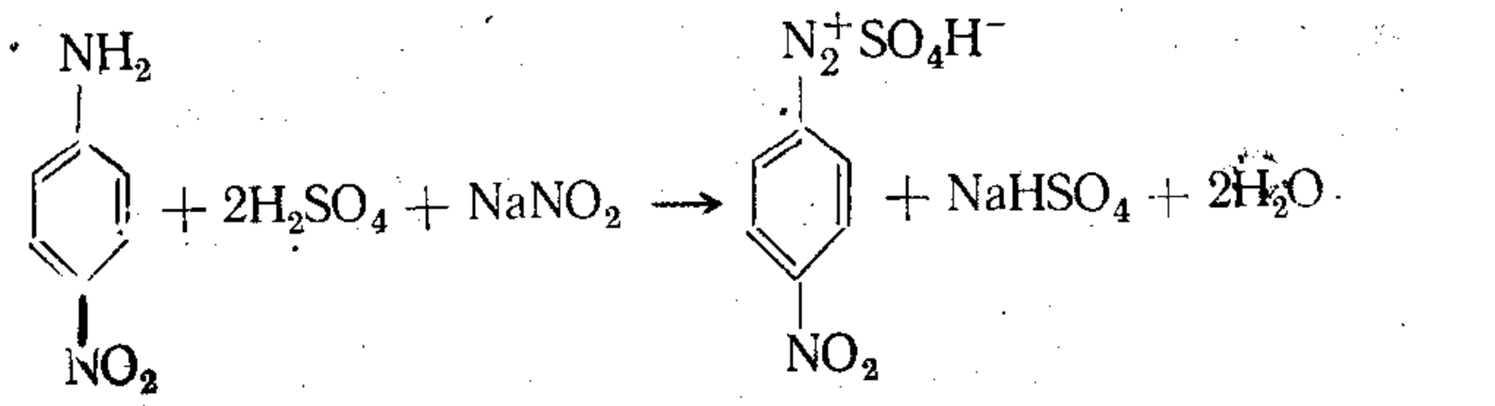
К полученной однохлористой меди приливают раствор 82 *г* (1,67 моля) цианистого натрия в 125 *мл* воды, охлаждают до температуры 0° и добавляют нейтрализованный раствор соли диазония и затем 125 *мл* бензола. Раствор оставляют на 10—15 часов, после чего перегоняют с водяным паром. Вначале отгоняется бензол с нитрилом, потом нитрил. По окончании перегонки от дистиллята отделяют бензольный слой и водный слой извлекают еще 2—3 раза приблизительно 200 *мл* бензола. Объединенные бензольные вытяжки сушат над хлористым кальцием, отгоняют бензол, а остаток после отгонки бензола перегоняют в вакууме. *о*-Метоксибензонитрил кипит при температуре 122,5°/9 *мм* рт. ст., 142°/20 *мм* рт. ст., 190°/100 *мл* рт. ст.

Выход *о*-метоксибензонитрила составляет 36,4—38 *г* (64,5—67,3% от теоретического).

Другие методы получения

о-Метоксибензонитрил можно получить также из *о*-нитробензонитрила и спиртового раствора метилата натрия[30] или метилированием нитрила салициловой кислоты иодистым метилом и метилатом натрия[31].

172. *п*-ДИНИТРОБЕНЗОЛ*



Реактивы

п-Нитроанилин (см. работу 213, стр. 553)	6,9 *г*
Нитрит натрия	23 *г*
Серная кислота, концентрированная	6 *мл*
Медь в порошке	14 *г*
Азотная кислота, 63%-ная	50 *г*

Аппаратура

2 стакана химических	емк. 100 *мл* и 1 *л*
Мешалка	
Прибор для перегонки с паром	
Колба Бунзена	
Воронка Бюхнера	∅ 5 *см*

В стакан емкостью 1 *л* (примечание 1) помещают 60 *мл* воды, в ней растворяют 23 *г* (0,33 моля) нитрита натрия, добавляют 14 *г* порошкообразной меди и, при перемешивании, нагревают смесь до температуры 60°. К смеси частями приливают теплый раствор 6,9 *г* (0,05 моля) *п*-нитроанилина в 60 *мл* воды, подкисленной 6 *мл* (0,11 моля) концентрированной серной кислоты (примечание 2). После добавления каждой порции раствора (около 1 *мл*) смесь вспенивается (примечание 3). Следующую порцию раствора добавляют, когда пена спадет, поддерживая все время

* Проверили W. Miecznikowska-Stolarczyk, B. Orpządek.

температуру в пределах 60—70° (примечание 4). Раствор *п*-нитроанилина прибавляют в продолжение около 3 часов. Затем реакционную массу перемешивают еще около 0,5 часа до полного исчезновения пены, охлаждают до комнатной температуры и осторожно подкисляют концентрированной азотной кислотой до начала вспенивания и выделения окислов азота. Массу перегоняют с водяным паром, собирая около 4 *л* дистиллята (примечание 5), в котором (частично уже в холодильнике) кристаллизуется *п*-динитробензол. По охлаждении осадок отсасывают на воронке Бюхнера.

Выход *п*-динитробензола составляет 5,5—6 *г* (66—71% от теоретического), т. пл. 169—170° (примечание 6).

Примечания

1. В связи с сильным вспениванием реакционной массы нельзя применять сосуды меньших объемов.

2. Для того чтобы избежать кристаллизации *п*-нитроанилина, лучше всего держать раствор в теплой водяной бане. По той же причине нельзя применять капельную воронку, что облегчило бы дозирование *п*-нитроанилина.

3. Добавление больших порций раствора *п*-нитроанилина вызывает сильное вспенивание. Из-за выделения окислов азота реакцию следует проводить *в вытяжном шкафу*.

4. Выше температуры 70° происходит быстрое улетучивание *п*-динитробензола с водяным паром. При более низких температурах реакция идет слишком медленно.

5. *п*-Динитробензол перегоняется с водяным паром в количестве около 2,2 *г* на 1 *л* дистиллята. В конце дистилляция идет очень медленно.

6. Извлечение эфиром фильтрата дает дополнительно очень небольшое количество продукта, которое практически не сказывается на его выходе.

Процесс можно проводить в две стадии: 1) диазотировать *п*-нитроанилин обычным способом; 2) раствор диазосоединения приливать к взвеси порошкообразной меди в растворе остального количества нитрита натрия и далее обрабатывать реакционную массу, как описано выше.

Другие методы получения

Представляет интерес метод разложения нитрокобальтиата *п*-нитрофенилдиазония в растворе нитрита натрия в присутствии окислов меди[34]. *п*-Динитробензол получают также окислением *п*-нитроанилина кислотой Каро[35] или персульфатом аммония[36].

173. ХЛОРГИДРАТ ФЕНИЛГИДРАЗИНА*

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow[NaNO_2]{HCl} C_6H_5N_2^+Cl^- \xrightarrow[H_2O]{SO_2} C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl \text{ (см.}^{37,38}\text{)}$$

Реактивы

Анилин (см. работу 184, стр. 507)	37,2 *г*
Нитрит натрия	21 *г*
Соляная кислота, концентрированная	300 *мл*
Поваренная соль	500 *г*
Лед	1500 *л*
Активированный уголь	2 *г*
Двуокись серы из баллона	

Аппаратура

Стаканы химические	емк. 500 *мл* и 2 *л*
Колба коническая	емк. 2 *л*
Мешалка механическая	
Воронка капельная	емк. 500 *мл*
Воронка Бюхнера	⌀ 12 *см*
Вакуум-эксикатор с едким натром	

* Проверил Z. Eckstein.

В стакане емкостью 500 *мл* приготовляют раствор 37,2 *г* (0,4 моля) анилина в 240 *мл* разбавленной (1 : 1) соляной кислоты. Раствор охлаждают в бане со смесью льда и соли до температуры 0—5° и, при перемешивании, по каплям, приливают (примечание 1) раствор 21 *г* нитрита натрия в 105 *мл* воды, причем образуется прозрачный, окрашенный в желтый цвет раствор соли диазония. Одновременно в конической колбе емкостью 2 *л* насыщают 1 *л* дистиллированной воды сернистым газом (примечание 2) и постепенно, в течение 10—15 минут, добавляют к ней приготовленный раствор соли диазония (примечание 3). Смесь оставляют при комнатной температуре на 30 минут, затем приливают 150 *мл* концентрированной соляной кислоты (примечание 4), нагревают до кипения (примечание 5), переносят в стакан емкостью 2 *л* и упаривают до объема 500 *мл*. К полученному раствору добавляют 2 *г* активированного угля и фильтруют горячим через воронку Бюхнера в предварительно нагретую колбу Бунзена (примечание 6). Из фильтрата кристаллизуется хлоргидрат фенилгидразина в виде белых пластинок. После охлаждения раствора осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством разбавленной (1 : 3) соляной кислоты и сушат в вакуум-эксикаторе над NaOH (примечание 7). Фильтрат упаривают до половины объема и выделяют вторую порцию хлоргидрата фенилгидразина. Ее можно также выделить путем высаливания поваренной солью.

Выход хлоргидрата фенилгидразина составляет 45—52 *г* (78—90% от теоретического, считая на анилин); т. пл. 240°.

При разложении хлоргидрата фенилгидразина избытком 25%-ного водного раствора едкого натра можно получить свободный фенилгидразин с выходом около 70%. Фенилгидразин лучше всего извлекать эфиром (4 раза, порциями по 50 *мл*); очищают его путем перегонки в вакууме. *Пары фенилгидразина очень токсичны и работать с ним нужно очень осторожно.*

Примечания

1. Нитрит натрия следует добавлять с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала +5°.

Об окончании реакции судят по пробе на иодкрахмальную бумагу. Если требуемую температуру поддерживать трудно, то в реакционную смесь добавляют лед.

2. При насыщении воды сернистым газом (двуокисью серы) колбу нужно охлаждать смесью льда с солью. Эту операцию нужно проводить в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу.

3. Во время приливания раствора соли диазония через жидкость пропускают ток сернистого газа и тем самым перемешивают оба раствора.

4. Иногда выделяются кристаллы или хлопья вещества, окрашенного в красный цвет. Это—продукт присоединения серной кислоты к диазосоединению; при нагревании он гидролизуется.

5. Смесь сильно пенится, особенно в то время, когда выделяется вещество. Нагревать ее нужно очень осторожно.

6. Колбу Бунзена осторожно нагревают, погружая в теплую воду. Активированным углем обрабатывают для обесцвечивания раствора и отделения смолистых веществ, образующихся при упаривании раствора. Последнее, как и фильтрование, нужно проводить в бытяжном шкафу.

7. Осадок, не промытый соляной кислотой, быстро темнеет.

Другие методы получения

Наиболее часто применяемый метод получения фенилгидразина заключается в восстановлении хлористого фенилдиазония при помощи

различных реагентов: например, цинковой пыли или двуокиси серы[38], хлористого цинка и соляной кислоты[39]; бисульфита натрия[40, 41]. Описанный метод[37] можно также применить и для получения других арилгидразинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. S. Turski, Barwniki azowe, CUTZ, 1950, стр. 232.
2. Kalle, герм. пат. 95339; C., **1898**, I, 542.
3. Cain, Norman, J. Chem. Soc., **89**, 22 (1906).
4. Soc. Chim. d. Usines du Rhône, герм. пат. 167211; C., **1906**, I, 721.
5. Gorup-Besanez, Ann., **147**, 248 (1868).
6. Герм. пат. 189843; C., **1907**, II, 2005.
7. Sandmeyer, Ber., **17**, 1934 (1884).
8. R. L. Dalta, N. R. Chatleryee, J. Am. Chem. Soc., **39**, 437 (1917).
9. Rupp, Ber., **29**, 1629 (1896).
10. Neumann, Ann., **241**, 84 (1887).
11. Weselsky, Ann., **174**, 99 (1874).
12. R. Oda, K. Nakano, M. Isoda, Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto Univers., **20**, 62 (1950); C. A., **45**, 7037e (1951).
13. Schwechten, Ber., **65**, 1605 (1932).
14. F. Reverduin, P. Crepieux, Ber., **33**, 2505 (1900).
15. P. Neogi, A. K. Mitra, J. Chem. Soc., **1928**, 1332.
16. W. Autenrieth, A. Geyer, Ber., **41**, 156 (1908).
17. Cohen, Dakin, J. Chem. Soc., **79**, 1131 (1901).
18. Lellmann, Klotz, Ann., **231**, 318 (1885).
19. Aronheim, Dietrich, Ber., **8**, 1402 (1875).
20. Schultz, Ann., **187**, 263 (1877).
21. Hodson, Walker, J. Chem. Soc., **1933**, 1620.
22. J. H. Coste, E. J. Parry, Ber., **29**, 788 (1896).
23. A. Schaarschmidt, Ber., **57**, 2071 (1925).
24. L. R. Haines, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., **47**, 1419 (1925).
25. Reverdin, Eckhard, Ber., **32**, 2625 (1899); J. prakt, Chem., **60**, 1625 (1899).
26. I. J. English, J. F. Mead, C. Niemann, J. Am. Chem. Soc., **62**, 350 (1940).
27. Sandmeyer, Ber., **17**, 2653 (1884).
28. Vogel, Practical Organic Chemistry, 1948, p. 761.
29. F. Ahrens, Ber., **20**, 2955 (1887).
30. W. Ringer, Rec. trav. chim., **18**, 330 (1889).
31. J. Miller, Ber., **22**, 2800 (1889).
32. Hodgson, Heyworth, Ward, J. Chem. Soc., **1948**, 1512.
33. Chapas, Bull. soc. chim., [4], **41**, 194 (1927).
34. Hodson, Marsden, J. Chem. Soc., **1944**, 22.
35. Bamberger, Hübner, Ber., **36**, 3808 (1903).
36. Witt, Kopetschni, Ber., **45**, 1134 (1912).
37. H. Britzinger, K. Pfannstiel, J. Janecke, Die Chemie, **56**, 233 (1943).
38. A. Hantzsch, Ber., **31**, 346 (1898).
39. V. Meyer, M. T. Lecco, Ber., **16**, 2976 (1883).
40. E. Fischer, Ber., **8**, 590 (1875); Ann., **190**, 73 (1878).
41. A Reychler, Ber., **20**, 2463 (1887).

ГЛАВА XXIII

АЗОСОЧЕТАНИЕ*

Азосочетанием называют реакции диазосоединений:

а) с ароматическими аминами (первичными, вторичными и третичными);

б) с фенолами и эфирами фенолов;

в) с кетоенольными соединениями, содержащими активные метиленовые группы (производные ацетоуксусного эфира, пиразолоны и др.).

Сочетание приводит к образованию аминоазо- и оксиазосоединений, которые являются красителями.

Реакции с аминами и фенолами можно представить в виде следующего уравнения:

$$[ArN_2]^+X^- + HArY \longrightarrow ArN{=}NArY + HX$$

где Y может быть NH_2, NHAr, NH(Alk), $N(Alk)_2$, OH, OAlk.

Реакция с кетоенольными соединениями, например анилидом ацетоуксусной кислоты, может быть изображена следующим уравнением:

$$CH_3COCH_2COHNC_6H_5 + [ArN_2]^+X^- \longrightarrow CH_3COCH(N{=}NAr)COHNC_6H_5 + HX$$

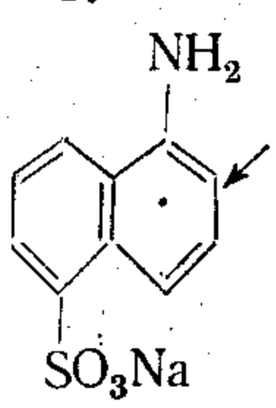
Диазосоединения называются диазосоставляющими (иногда их называют активными компонентами), а амины и фенолы—азосоставляющими (пассивными компонентами).

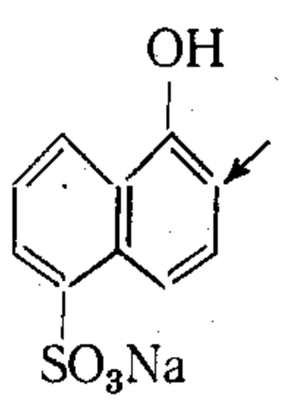
Сочетание диазосоединений с аминами и аминосульфокислотами обычно ведется в кислой среде (так называемое кислое сочетание), а с фенолами и нафталинсульфокислотами—в щелочной среде (так называемое щелочное сочетание).

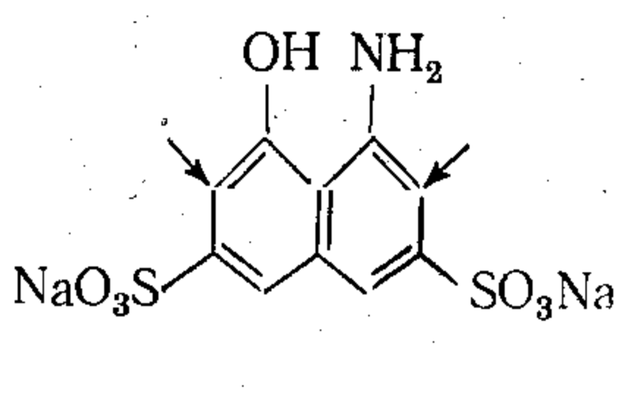
ПРАВИЛА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕСТА СОЧЕТАНИЯ

Если в азосоставляющей пара-положение по отношению к амино- или оксигруппе свободно, то сочетание происходит в этом положении; если же в азосоставляющей уже имеются заместители в пара-положении, то сочетание происходит в орто-положении к амино- или оксигруппе; в последнем случае иногда сочетание вообще не происходит.

В 1-аминонафталинсульфокислотах и 1-оксинафталинсульфокислотах, у которых сульфогруппа находится в положении 3 или 5, азогруппа вступает главным образом в положение 2, и в качестве побочной реакции в положение 4.



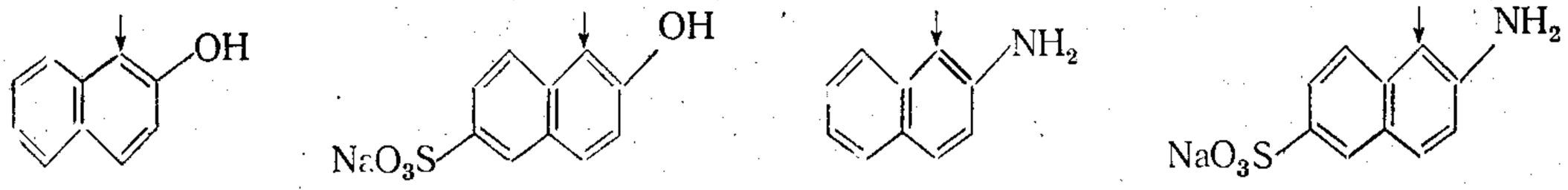




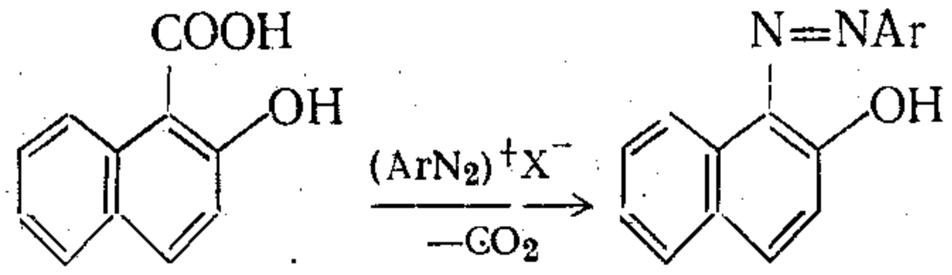
* Обработал M. Kowalski.

Стрелки показывают место вступления азогруппы.

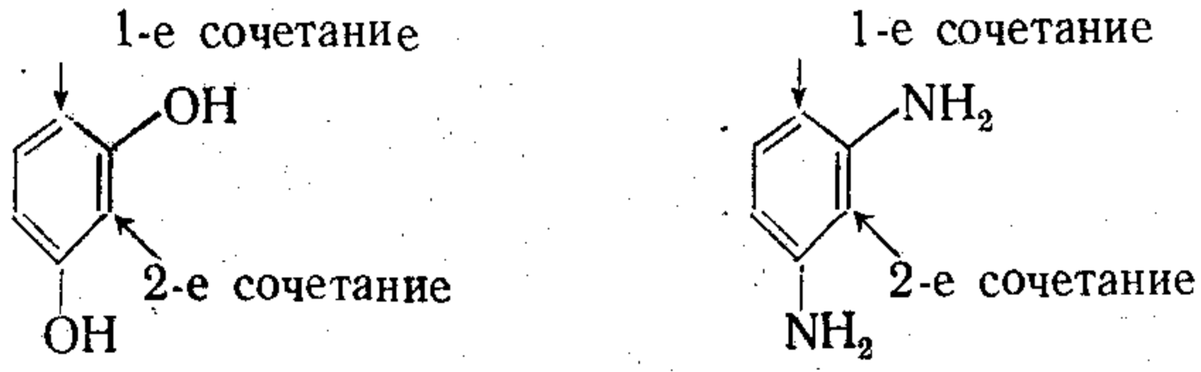
У β-нафтола, β-нафтиламина, β-нафтол- и β-нафтиламиносульфокислот сочетание протекает в положении 1.



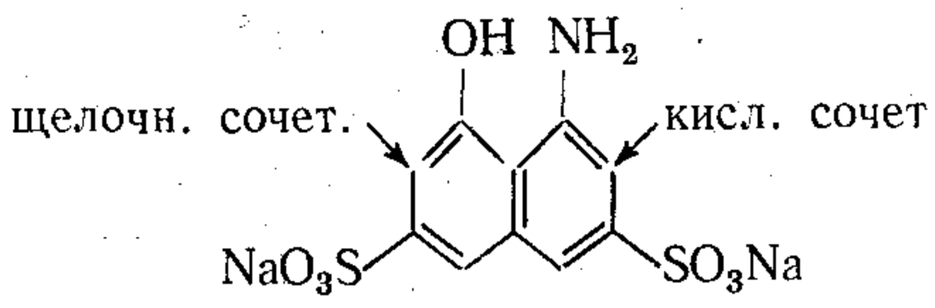
Если положение 1 уже занято, то эти соединения не сочетаются или в некоторых случаях сочетание происходит с отщеплением группы, находящейся в положении 1.



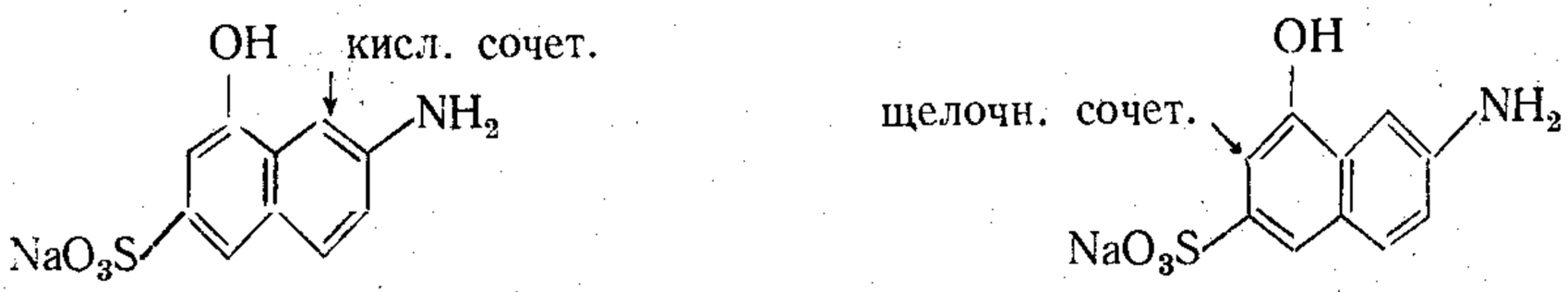
С *м*-диаминами или с резорцином диазосоединения могут сочетаться двукратно. Предполагается, что реакция протекает следующим образом:



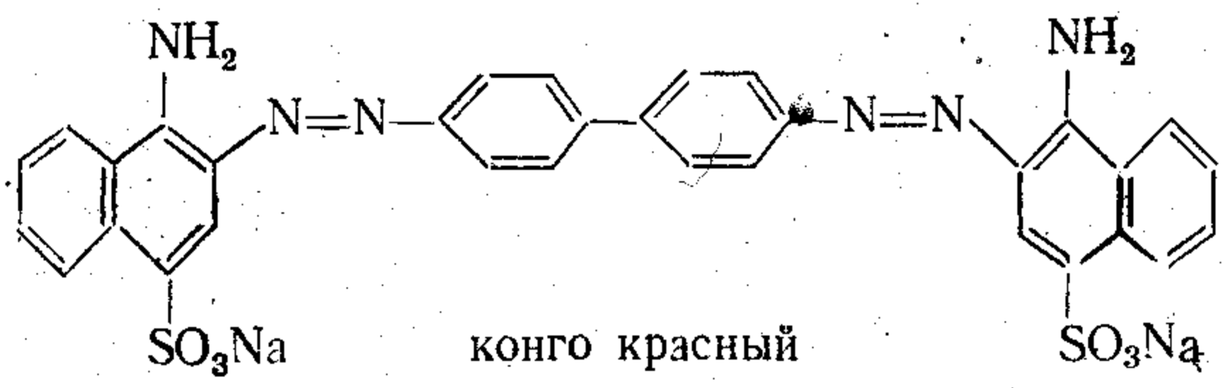
Соединения, в молекуле которых имеются амино- и гидроксильные группы, могут претерпевать двукратное сочетание, происходящее последовательно сначала в кислой, а затем в щелочной среде. По этому методу можно получать дис-азокрасители, например из 1-амино-8-оксинафталиндисульфокислоты-3,6- (H-кислоты):

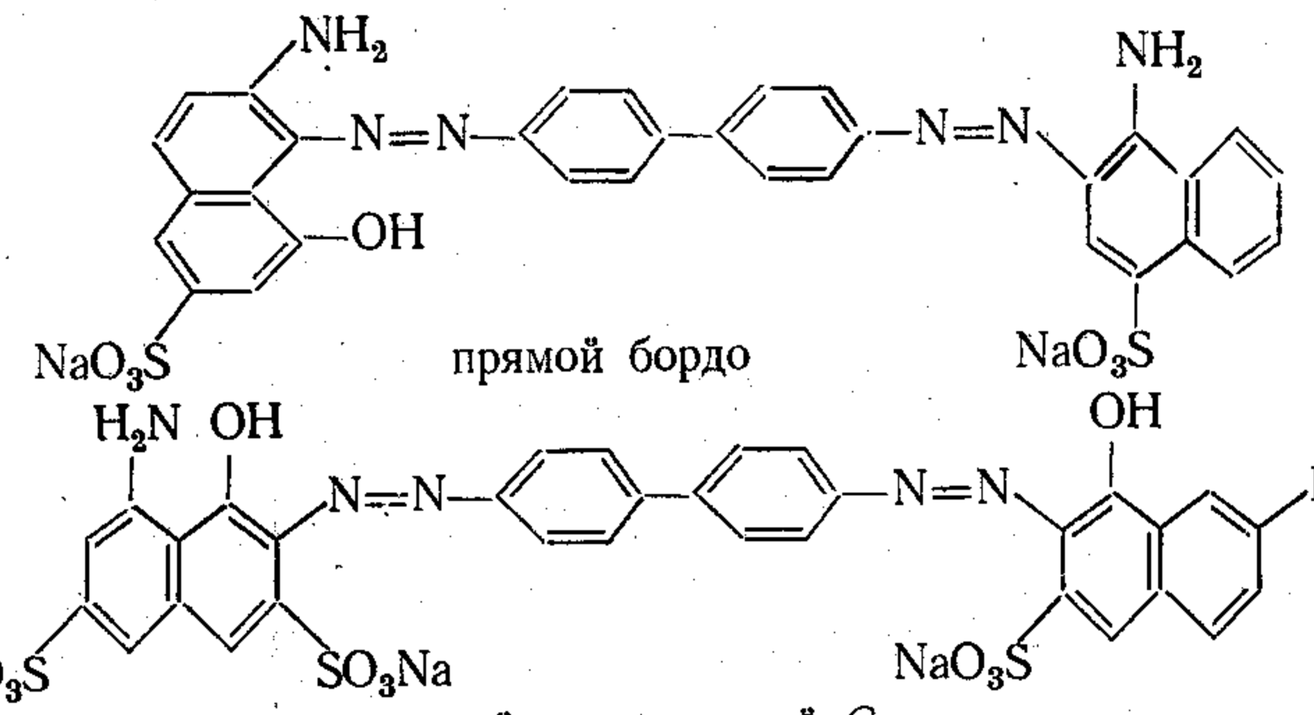


Это правило, однако, применимо не для всех соединений такого типа; например, 2-амино-8-оксинафталинсульфокислота-6 (γ-кислота) может сочетаться только один раз—в кислой или в щелочной среде:

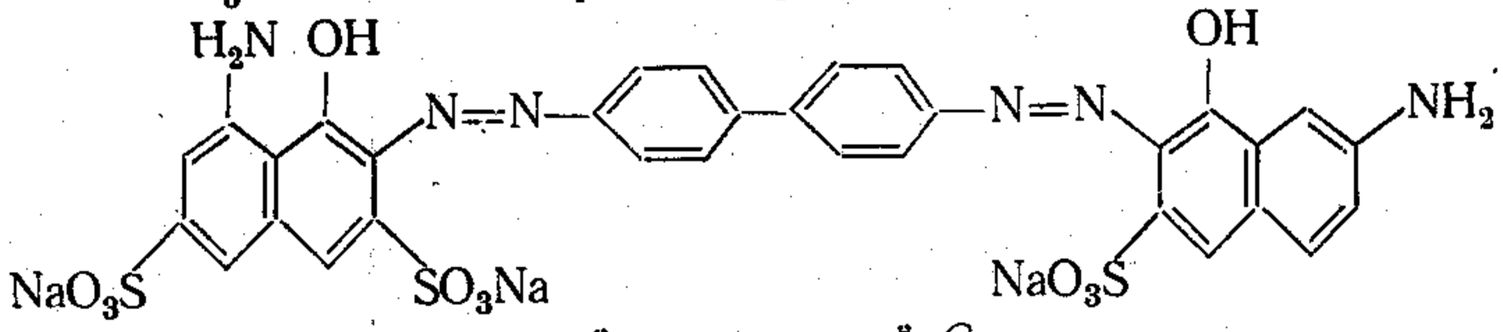


Диазосоединения бензидина и его гомологов можно подвергать двукратному сочетанию с одним и тем же или с двумя различными азосоставляющими как в кислой, так и в щелочной среде:





прямой бордо II



прямой диазочерный С III

В азокрасителях аминогруппы, находящиеся в мета- или пара-положении к азогруппе или находящиеся в другом кольце (в случае нафталина), можно диазотировать и полученные диазосоединения вторично сочетать с пассивными компонентами.

Аминогруппа, состоящая в орто-положении к азогруппе, не диазотируется. Следовательно, аминогруппы красителей I и II не могут диазотироваться, в то время как в красителе III возможно последующее диазотирование и сочетание.

Некоторые одноядерные первичные ароматические амины образуют диазоаминосоединения, которые трудно перегруппировываются в азосоединения.

Из этих аминов можно получить азосоединения только с предварительной защитой водорода аминогруппы при помощи формальдегида и бисульфита натрия, причем получаются метил-ω-сульфонаты:

$$ArNH_2 + HCHO + NaHSO_3 \longrightarrow ArNHCH_2SO_3Na + H_2O$$

которые при сочетании образуют азосоединения.

Для удаления сульфометильной группы полученный краситель гидролизуют раствором едкого натра и получают аминоазокраситель.

Эта реакция может быть осуществлена и для аминов, у которых аминогруппа защищена арилсульфогруппой (такие соединения называются сульфаминовыми кислотами $ArNHSO_3Na$). Амины, обладающие метил- или алкокси-группой, в орто- и мета-положении не образуют диазоаминосоединений.

Степень легкости сочетания определяется природой реагирующих веществ: легче оно протекает с фенолами и кетоенольными соединениями, труднее—с аминами. Активность диазосоединений увеличивают галоиды, а также нитро-, сульфо-, карбоксильная и карбонильная группы. Эти же заместители понижают активность азосоставляющих. Подбирая условия реакции, необходимо учитывать реакционную способность обеих компонентов—диазо- и азо-составляющей.

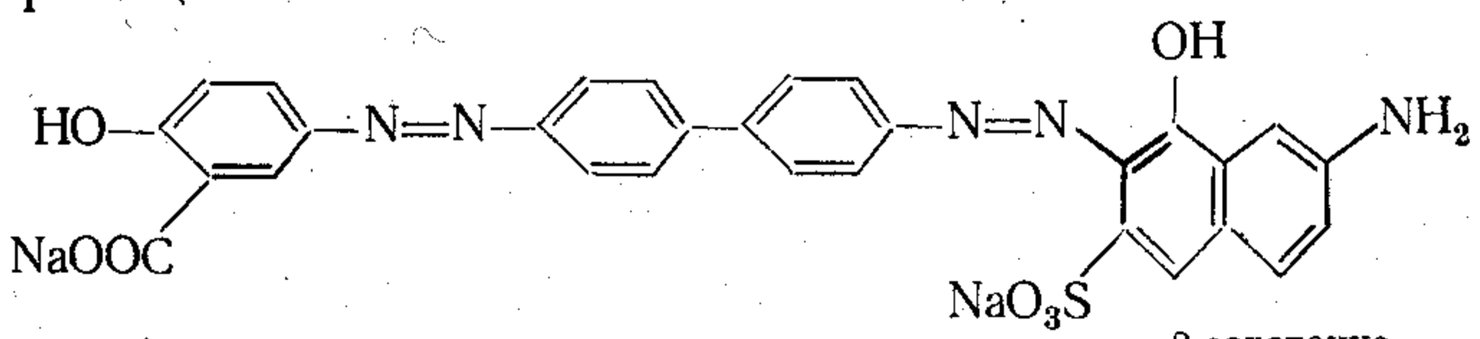
УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ СОЧЕТАНИЯ

Реакцию сочетания ведут в той же аппаратуре, в которой проводилось диазотирование, обычно в возможно более концентрированных водных растворах, поддерживая pH в определенных пределах: 3,5—7,0 для аминов и 5,0—9,0 для фенолов. Реакцию ведут при постоянном перемешивании и определенной, для данного случая постоянной температуре. Перемешивать необходимо более интенсивно, чем при диазотировании. Температуру реакции изменяют (от 0 до 40° и даже выше) в зависимости от того, с какой легкостью компоненты сочетаются и какова устойчивость диазосоединений. Растворы охлаждают, добавляя к ним лед или помещая сосуд в баню со льдом.

При применении нафтол-, нафтиламино- и аминонафтол-сульфокислот необходимо учитывать их процентное содержание.

Последовательность добавления реагентов устанавливают в зависимости от характера сочетания. При ведении реакции в щелочной среде диазосоединение медленно (по каплям) приливают к азосоставляющей. Реакции в кислой среде с аминами и нафтиламиносульфокислотами ведут, добавляя диазосоединение к соли амина, но с аминонафтолсульфокислотами поступают насборот: к кислому раствору диазосоединения приливают раствор натриевых солей этих кислот. В этом случае, при обратном порядке добавления реагентов, сочетание может проходить по месту, соседнему к гидроксильной группе. При сочетании в кислой среде следует строго избегать избытка азотистой кислоты в смеси с диазосоединениями. Кислоту, выделяющуюся при реакции (и тормозящую ее), нейтрализуют, постепенно добавляя ацетат или карбонат натрия.

Если диазотированный бензидин сочетают с двумя различными азосоставляющими, первым в реакцию вводят тот из них, который труднее вступает в реакцию сочетания:



1-е сочетание 2-сочетание

Реакции сочетания обычно ведут в присутствии 3—5%-ного избытка азосоставляющей, а если реакция идет с трудом, этот избыток увеличивают до 20%. При проведении реакции очень большое значение имеет ее контроль и определение момента окончания реакции. Для этого применяют:

1) диазотированный раствор *п*-нитроанилина, нейтрализованный ацетатом натрия по конго;

2) щелочной раствор β-нафтола, Н-кислоты или R-соли, а для трудносочетающихся диазосоединений—щелочной раствор резорцина.

Контрольные пробы проводят следующим образом. Каплю реакционной массы при помощи стеклянной палочки наносят на фильтровальную бумагу; при этом образуется пятно, обведенное бесцветным вытеком. С одной стороны этого вытека наносят каплю раствора диазотированного *п*-нитроанилина, с другой—каплю раствора β-нафтола так, чтобы образующиеся при этом пятна соприкасались с пятном испытуемого раствора. Если в смеси присутствует избыток диазосоединения, то в месте соприкосновения испытуемого раствора с β-нафтолом образуется цветная полоска. Если же в смеси имеется избыток азосоставляющей, то цветная полоска образуется в месте соприкосновения испытуемого раствора с каплей раствора диазотированного *п*-нитроанилина. Реакцию считают законченной, когда в реакционной массе не обнаруживается избыток диазосоединения. При синтезе красителей, очень легко растворимых в воде, нельзя получить на бумаге пятно с бесцветным вытеком, поэтому перед проведением пробы необходимо несколько капель реакционной массы высолить солью, затем перенести на бумагу и уже тогда приступать к определению.

Фенолы и кетоенольные соединения обычно сочетают в виде их натриевых солей в растворах карбоната натрия. Для этой цели их растворяют в стехиометрических количествах едкого натра (при избытке NaOH диазосоединение разлагается). При сочетании фенолов с нитродиазосоединениями вместо карбоната натрия применяют ацетат натрия, так как в присутствии карбоната натрия нитродиазосоединения могут пере-

ходить в трудно сочетающуюся форму. Фенолы можно сочетать в виде их мелкой взвеси, выделяющейся из растворов их солей при действии уксусной или соляной кислоты. Для нейтрализации кислоты, выделяющейся во время реакции, применяют ацетат натрия или карбонат кальция.

Амины, растворимые в воде или в разбавленных кислотах, сочетаются в виде таких растворов.

Амины, нерастворимые в разбавленных кислотах, сочетаются в виде их растворов в органических растворителях, например в спирте или ацетоне, или в виде свежеприготовленной взвеси с добавлением диспергирующих веществ.

Нафтиламиносульфокислоты сочетаются в виде натриевых солей при добавлении ацетата натрия для нейтрализации выделяющейся во время реакции кислоты.

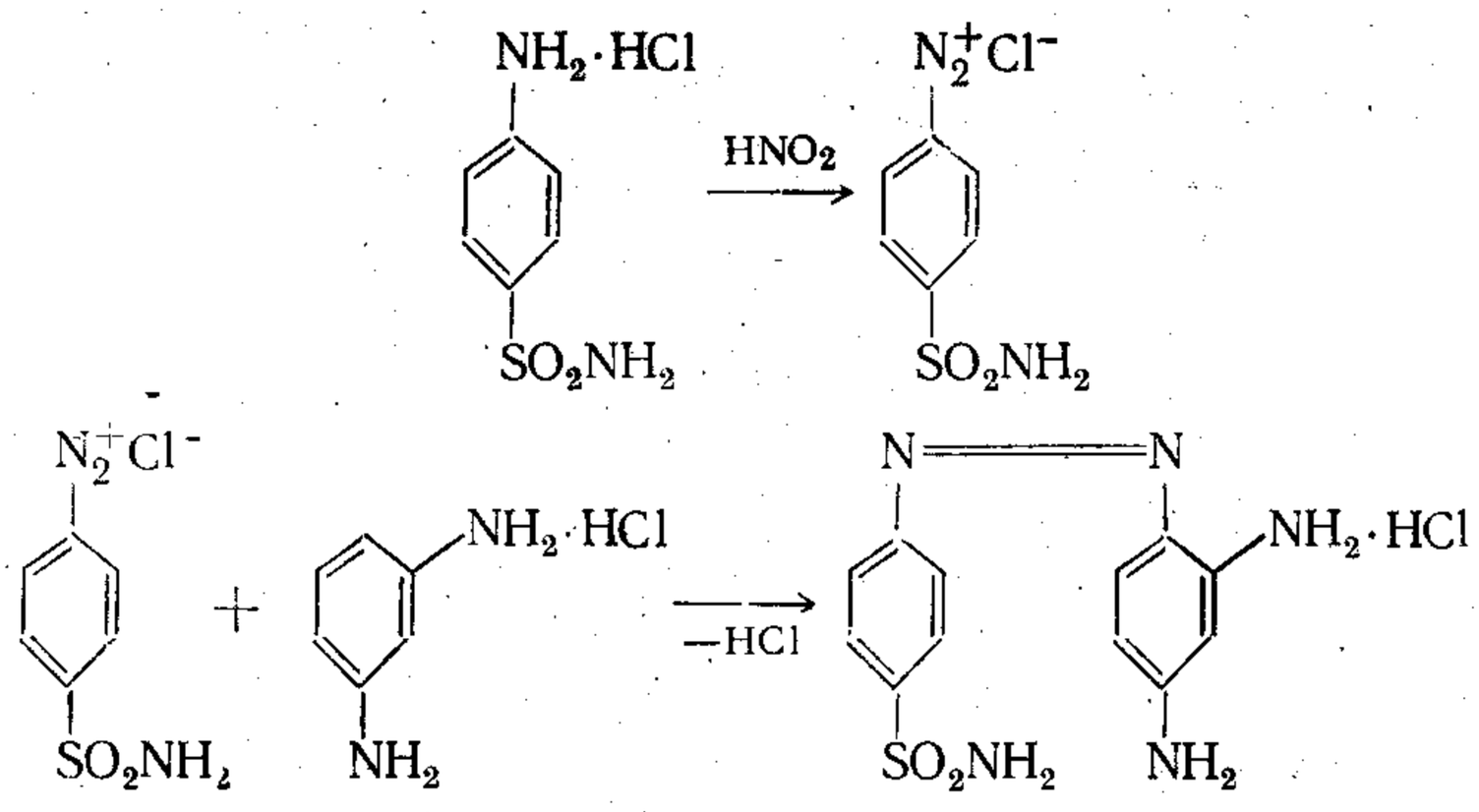
Аминонафтолсульфокислоты могут сочетаться как в кислой, так и в щелочной среде.

Сочетание в кислой среде. Приготовляют раствор натриевой соли, растворяя аминонафтолсульфокислоту в растворе карбоната натрия, охлаждают и высаживают свободную сульфокислоту, добавляя соляную кислоту до кислой реакции на конго, а затем приливают взвесь кислоты к раствору диазосоединения.

Сочетание в щелочной среде. Аминонафтолсульфокислоту растворяют в воде, содержащей такое количество карбоната натрия, которое необходимо для нейтрализации сульфогруппы, а затем добавляют избыток карбоната, необходимый для сочетания. Раствор охлаждают и медленно добавляют к нему раствор диазосоединения, избегая местных повышений концентрации кислоты, так как за счет последних возможно сочетание в кислой среде.

174. ХЛОРГИДРАТ 4¹-СУЛЬФАМИДО-2,4-ДИАМИНОАЗОБЕНЗОЛА

(Стрептоцид красный, пронтозил красный)



Реактивы

Сульфаниламид	43 *г*
м-Фенилендиамин	32 *г*
Нитрит натрия	18 *г*
Ацетат натрия	88 *г*
Соляная кислота, концентрированная	100 *мл*
Активированный уголь	
Лед	

Аппаратура

Стакан	емк. 4 *л*
Мешалка механическая	
Баня водяная	
Колба круглодонная	емк. 4 *л*
Воронка с нагревателем	
Колба коническая	
Колба Бунзена	
Воронка Бюхнера	
Чашка	

* Проверили E. Borowski, H. Weyna.

В стакане емкостью 4 *л*, снабженном мешалкой, растворяют 43 *г* (0,25 моля) сульфаниламида в 2 *л* горячей воды и приливают 64 *мл* концентрированной соляной кислоты. Раствор охлаждают до 2° и диазотируют, медленно (в течение 30 минут) приливая, при интенсивном перемешивании, раствор 18 *г* (0,26 моля) нитрита натрия в 150 *мл* воды. Реакцию контролируют по иодкрахмальной бумаге; температура реакционной массы не должна превышать 5°. Не прерывая перемешивания и охлаждения, тонкой струей приливают раствор 31,7 *г* (0,29 моля) *м*-фенилендиамина в 340 *мл* воды и 46 *мл* концентрированной соляной кислоты, а затем насыщенный водный раствор 88 *г* ацетата натрия. После этого стакан с реакционной массой подогревают на водяной бане до растворения аморфного продукта и оставляют для кристаллизации.

Кристаллический продукт отсасывают и очищают перекристаллизацией из 2 *л* воды с добавлением активированного угля.

Выход красителя составляет 56—61 *г* (67—74% от теоретического, считая на сульфаниламид).

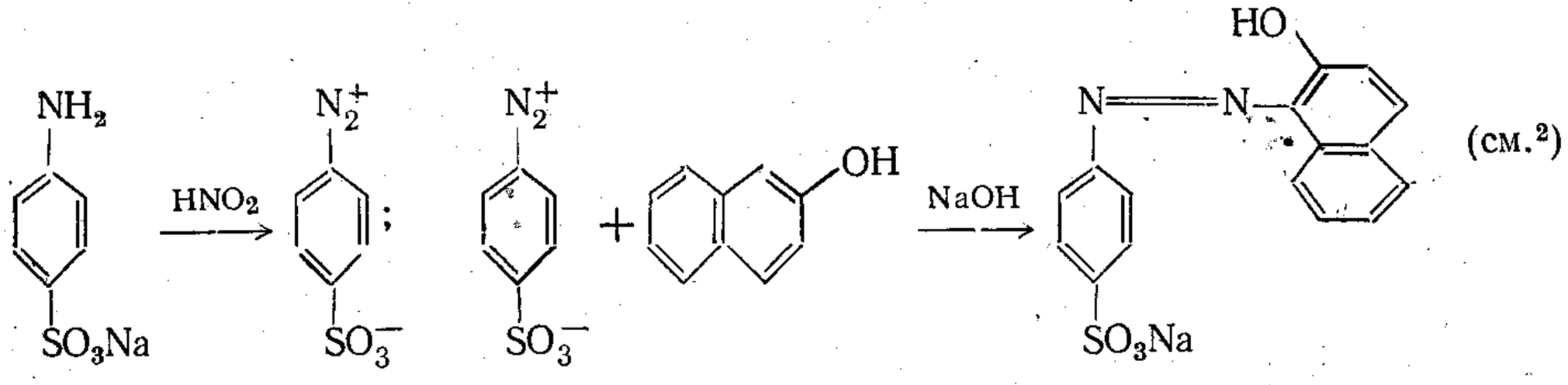
Красный стрептоцид растворим в воде (в 100 *г* воды при температуре 20° растворяется 0,25 *г*, при температуре 100°—1,2 *г*). Кристаллизуется в виде мелких игл красного цвета, с т. пл. 247—251°.

Другие методы получения

Настоящая пропись является приспособленным к лабораторным условиям промышленным методом[1] получения красного стрептоцида.

175. КИСЛОТНЫЙ ОРАНЖЕВЫЙ*

(оранж II)



Реактивы

β-Нафтол (см. работу 155, стр. 444)	14,5 *г*
Натриевая соль сульфаниловой кислоты (см. работу 45, стр. 256)	23,1 *г*
Серная кислота, 90%-ная	12,0 *г*
Нитрит натрия	7,0 *г*
Едкий натр	5,5 *г*
Карбонат натрия	2—3 *г*
Поваренная соль	120 *г*

Аппаратура

Стаканы фарфоровые	емк. 500 *мл* и 1 *л*
Мешалка механическая	
Воронка капельная	емк. 50 *мл*
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Термометр	

В фарфоровом стакане емкостью 500 *мл* растворяют, при перемешивании, 23,1 *г* (0,1 моля) натриевой соли сульфаниловой кислоты в 100 *мл* воды, разбавляют водой (до 200 *мл*) и перемешивают до полного растворения. К раствору добавляют 20—30 *г* льда, охлаждая его до температуры +5°, и медленно приливают 12 *г* 90%-ной серной кислоты.

При этом температура реакционной массы повышается на 2—3° и из раствора выпадает свободная сульфаниловая кислота в виде мелкого белого осадка. Затем, при сильном перемешивании, из капельной воронки медленно приливают раствор 7 *г* (0,1 моля) нитрита натрия в 20 *мл*

* Проверил M. Marcinkowski.

воды, следя за окончанием реакции диазотирования по иодкрахмальной бумаге и проверяя кислотность среды по бумаге конго. Температура реакционной массы при этом повышается до 13—15° (примечание 1). Большая часть диазотированной сульфаниловой кислоты выпадает в осадок; объем раствора составляет 250 *мл*.

В толстостенном фарфоровом стакане емкостью 1 *л* растворяют 14,5 *г* (0,1 моля) β-нафтола в 80 *мл* воды, к которой добавлено 4,8 *г* едкого натра в виде 40%-ного водного раствора. Смесь нагревают до температуры 90—95°, причем весь β-нафтол должен раствориться. Прозрачный раствор охлаждают до температуры 10° и приливают воды, доводя объем до 300 *мл* (примечание 2).

К приготовленному раствору диазотированной сульфаниловой кислоты прибавляют карбонат натрия (2—3 *г*) в таком количестве, чтобы раствор имел еще кислую реакцию на лакмус, но был нейтральным на конго. Раствор перемешивают в течение 10—15 минут и приливают к охлажденному раствору β-нафтол с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала 10° (примечание 3), а среда была все время щелочной (на желтую бриллиантовую бумагу). В случае необходимости добавляют еще раствор едкого натра. β-Нафтол все время должен быть в небольшом избытке, что подтверждается пробой на бумаге (оранжевая полоска с раствором диазотированного *п*-нитроанилина). Смесь перемешивают еще 25 минут для окончания сочетания. Затем содержимое стакана нагревают до 60°, причем весь краситель переходит в раствор, и фильтруют горячим. Из фильтрата продукт высаливают, добавляя к нагретому до 60° раствору около 120 *г* поваренной соли (до получения бесцветного пятна на бумаге из пробы фильтрата), смесь охлаждают и отсасывают.

Выход красителя—около 40 *г* (около 82% от теоретического).

Кислотный оранжевый, называемый также оранж II, является красителем для шерсти; окрашивание производят в кислой ванне с добавлением глауберовой соли.

Кислотный оранжевый окрашивает также шелк, древесину, кожу и бумагу. В связи с яркостью оттенка и довольно хорошей прочностью имеет большое промышленное значение.

Примечания

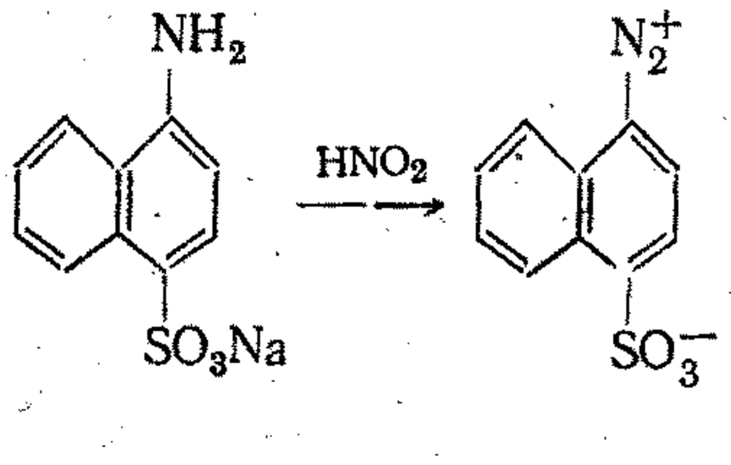
1. При диазотировании сульфаниловой кислоты температура реакционной массы не должна превышать 13°; в случае повышения температуры раствора к нему необходимо немедленно добавить лед.

2. При охлаждении раствора β-нафтол не должен выпадать в осадок; если это случится, необходимо добавить к раствору немного раствора едкого натра.

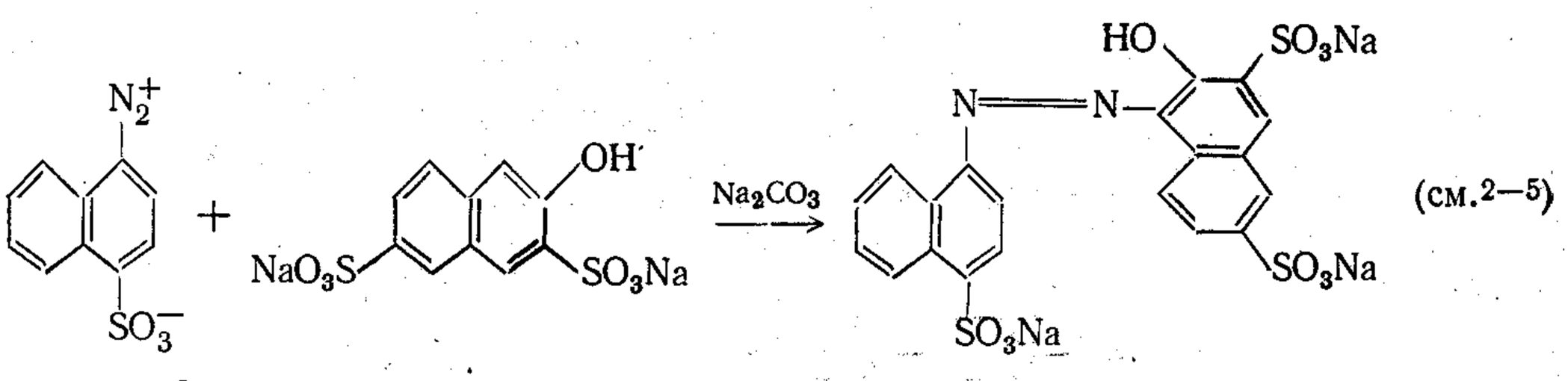
3. При азосочетании температура реакции не должна превышать 15°

176. КИСЛОТНЫЙ КРАСНЫЙ С*

(Амарант)



* Проверил M. Marcinkowski.



(см. 2—5)

Реактивы		Аппаратура	
Нафтионат натрия (см. работу 50, стр. 264)	4,9 *г*	Стаканы химические	емк. 100 и 500 *мл*
Соляная кислота, 30%-ная	5 *мл*	Воронка капельная	
Нитрит натрия	1,7 *г*	Колба Бунзена	
R-соль (см. работу 53, стр. 269)	7,2 *г*	Воронка Бюхнера	
Карбонат натрия	5,8 *г*	Мешалка	
Поваренная соль	45,0 *г*		

В стакане емкостью 100 *мл* растворяют 4,9 *г* (0,02 моля) 100%-ного нафтионата натрия в 35 *мл* воды и 5 *мл* 30%-ной соляной кислоты. Раствор нагревают до температуры 30° и диазотируют раствором 1,7 *г* (0,025 моля) нитрита натрия в 10 *мл* воды. Раствор нитрита приливают медленно в течение приблизительно двух часов, при энергичном перемешивании.

Окончание реакции контролируют по иодкрахмальной бумаге, одновременно проверяя кислотность по бумаге конго.

По окончании диазотирования раствор охлаждают до температуры 8—10° и приливают его небольшими порциями в течение около 1 часа к предварительно приготовленному и охлажденному до 10° раствору 7,2 *г* (0,022 моля) R-соли (натриевая соль 2-оксинафталин-3,6-дисульфокислоты), 5,8 *г* карбоната натрия и 45 *г* поваренной соли в 165 *мл* воды (примечание 1). Раствор R-соли должен быть взят в минимальном избытке (примечание 2).

После приливания всего раствора диазосоединения смесь перемешивают в течение 1,5—2 часов, высаливают, добавляя 20 *г* поваренной соли, перемешивают еще 20 минут, фильтруют и сушат осадок при температуре 45°.

Выход красителя—7,6 *г* (68% от теоретического).

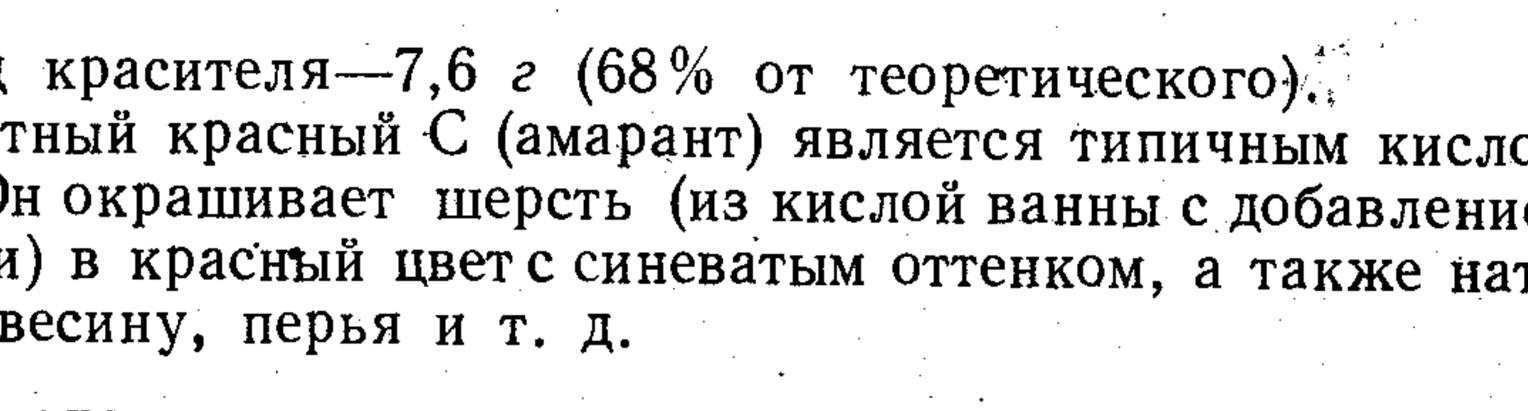
Кислотный красный С (амарант) является типичным кислотным красителем. Он окрашивает шерсть (из кислой ванны с добавлением глауберовой соли) в красный цвет с синеватым оттенком, а также натуральный шелк, древесину, перья и т. д.

Примечания

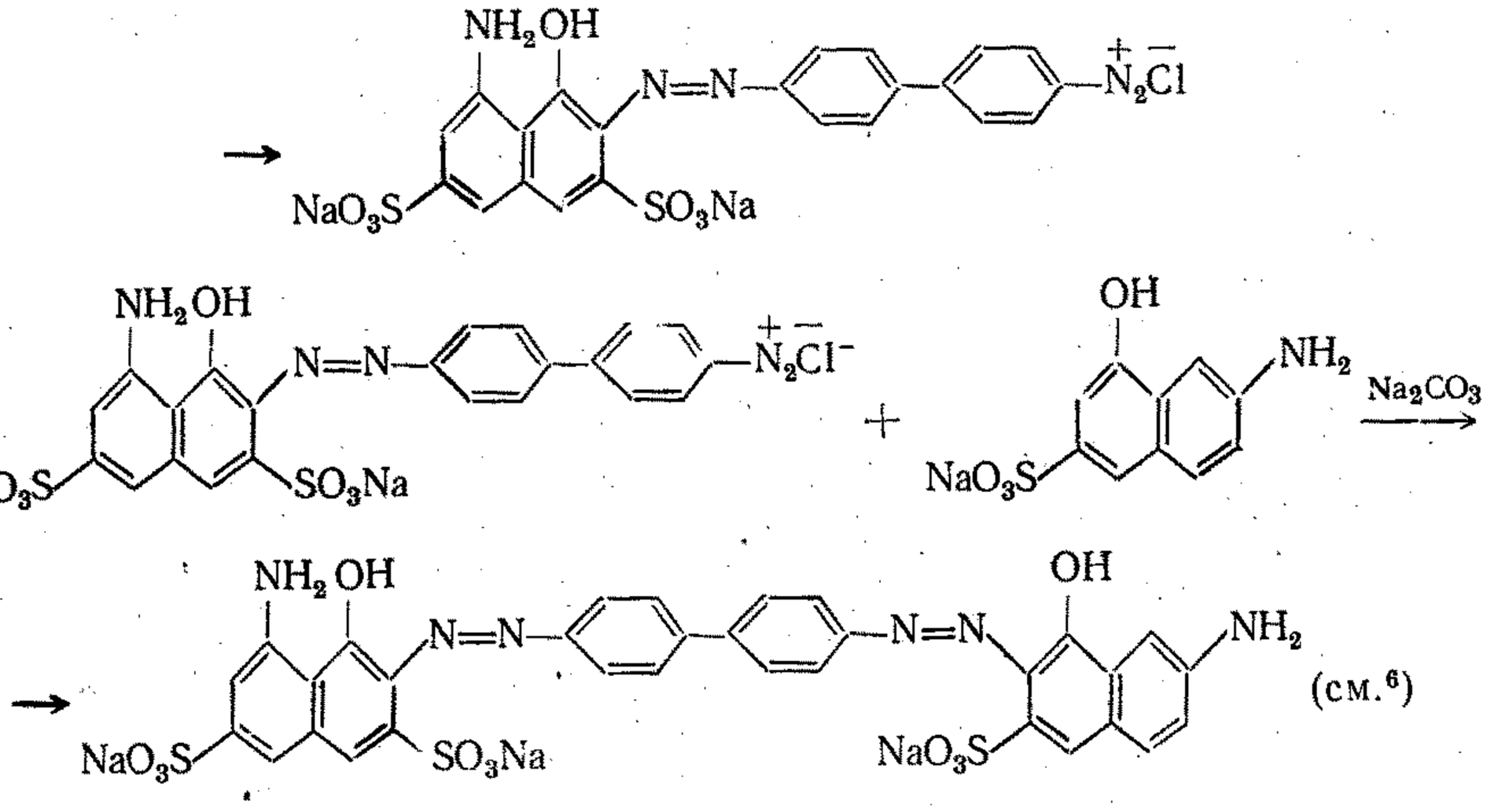
1. При добавлении поваренной соли значительно облегчается последующее фильтрование.

2. Количество R-соли контролируют пробой (на бумаге) с диазотированным *п*-нитроанилином (см. стр. 479).

177. ПРЯМОЙ ДИАЗОЧЕРНЫЙ С*



* Проверил M. Marcinkowski.



(см.[6])

Реактивы

Бензидин чистый (см. работу 281, стр. 730)	5,5 *г*
Соляная кислота, 30%-ная	16,0 *мл*
Нитрит натрия	4,2 *г*
Н-кислота (см. работу 344, стр. 828)	10,2 *г*
γ-Кислота	7,5 *г*
Карбонат натрия	15,0 *г*
Поваренная соль	

Аппаратура

Стакан фарфоровый	емк. 500 *мл*
2 стакана химических	емк. 300 *мл*
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	

В стакан емкостью 300 *мл*, содержащий 45 *мл* воды, помещают 5,5 *г* (0,03 моля) чистого бензидина и 7,5 *мл* 30%-ной соляной кислоты; смесь нагревают в течение 30 минут до температуры 80°, причем весь бензидин должен полностью раствориться (примечание 1).

Раствор охлаждают до температуры 0—2° (добавляя к нему 60 *г* льда) и приливают к нему 8,5 *мл* соляной кислоты, а затем раствор 4,2 *г* (0,06 моля) нитрита натрия в 135 *мл* воды. Диазотирование заканчивается через несколько минут, после чего добавляют 60 *г* льда и приблизительно 1,5 *г* карбоната натрия до исчезновения кислой реакции на конго.

К приготовленному таким образом диазо-раствору, при интенсивном перемешивании, приливают раствор 10,2 *г* (0,032 моля) Н-кислоты и 6 *г* карбоната натрия в 40 *мл* воды. Температура реакционной массы должна быть 6—8°, среда—щелочной по бриллиантовой желтой бумаге. Н-кислота должна быть взята в очень небольшом избытке (примечание 2).

Продукт сочетания выпадает в осадок. Смесь перемешивают еще 20—30 минут до окончания реакции, т. е. до полного исчезновения Н-кислоты в пробе на бумаге. После этого, при энергичном перемешивании, приливают раствор 7,5 *г* (0,025 моля) γ-кислоты (2-амино-8-оксинафталин-6-сульфокислоты) и 7,5 *г* карбоната натрия в 75 *мл* воды. Температура реакционной массы должна быть 10—12°, среда—щелочной по бриллиантовой желтой бумаге; γ-кислоту берут в очень небольшом избытке (примечание 3).

Для завершения сочетания смесь перемешивают около 2 часов, высаливают на холоду небольшим количеством поваренной соли, отсасывают и сушат.

Выход красителя—около 17 *г* (~70% от теоретического).

Прямой диазочерный С окрашивает волокно из ванн, содержащих глауберову или поваренную соль, без добавления карбоната натрия,

Применяется в смесях с другими красителями для окраски полушерсти, но мало прочен.

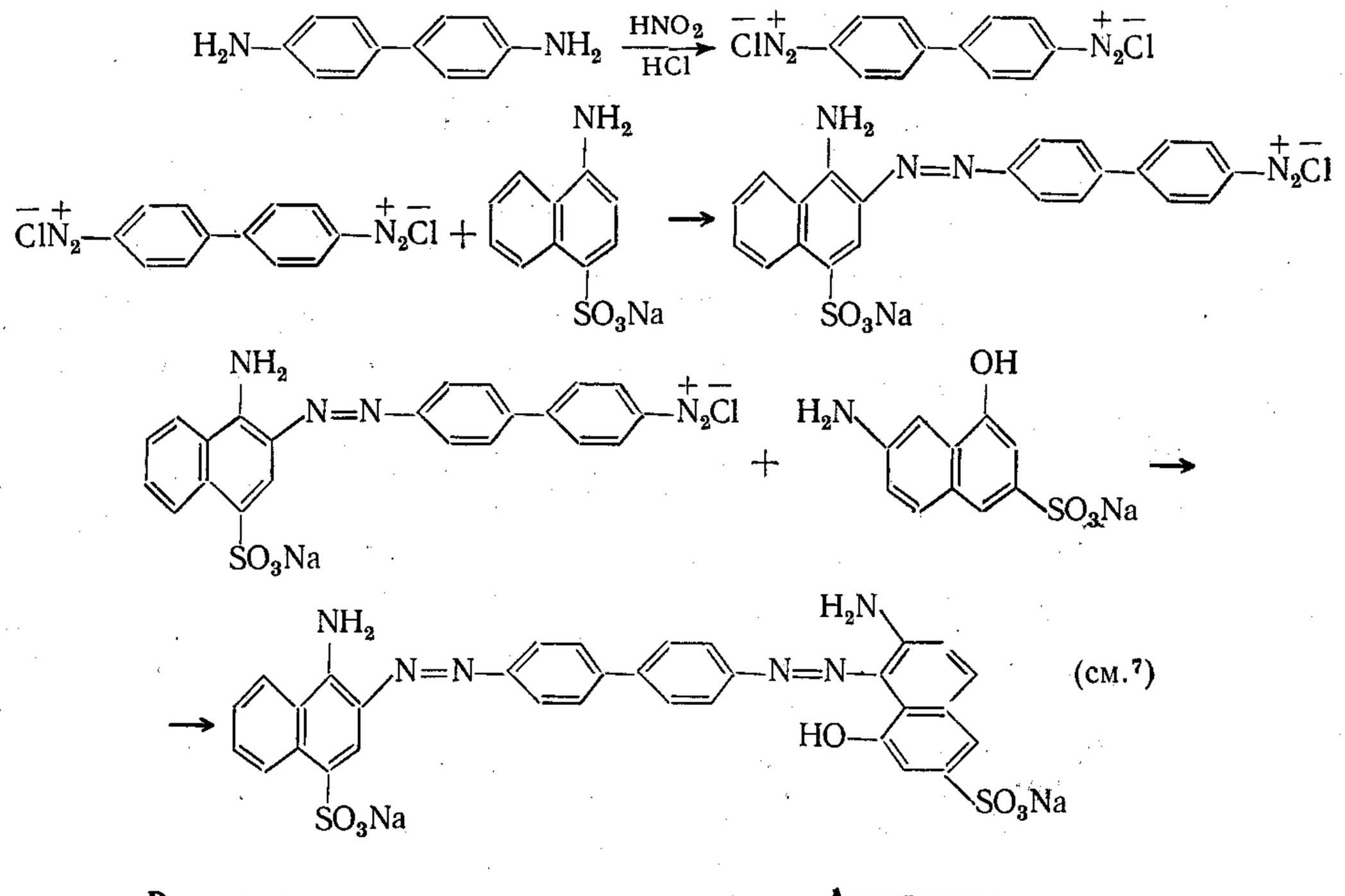
Примечания

1. Для того чтобы раствор был совершенно прозрачным, применяемая для подкисления соляная кислота не должна содержать примеси серной кислоты.

2. Проба на бумаге с диазотированным *n*-нитроанилином—вытек окрашивается в слегка красноватый цвет.

3. Проба на бумаге с диазотированным *n*-нитроанилином—вытек принимает телесную окраску.

178. ПРЯМОЙ БОРДО*



(см.[7])

Реактивы

Бензидин, основание (см. работу 281, стр. 730)	18,4 *г*
Нафтионат натрия (см. работу 50, стр. 264)	24,6 *г*
γ-Кислота	27,2 *г*
Ацетат натрия	40,0 *г*
Соляная кислота, 30%-ная	46 *мл*
Нитрит натрия	14,0 *г*
Поваренная соль	100—120 *г*

Аппаратура

Стакан химический	емк. 500 *мл*
Стакан фарфоровый	емк. 1 *л*
Колба Бунзена	
Воронка Бюхнера	

А. Диазотирование бензидина

В стакане емкостью 500 *мл* растворяют 18,4 *г* (0,1 моля) бензидина в 23 *мл* 30%-ной соляной кислоты и 150 *мл* воды, нагревая смесь до 70°. Раствор охлаждают до 30—40°, добавляют 50 *г* льда, причем температура раствора понижается до 8°, подкисляют 23 *мл* соляной кислоты и в тече-

* Проверил M. Marcinkowski.

ние 10 секунд приливают 70 *мл* 20%-ного раствора (14 *г*, 0,2 моля) нитрита натрия*. Температура реакционной массы не должна превышать 10—12°, и раствор должен стать прозрачным в течение 1 минуты. Конец диазотирования определяют по пробе с иодкрахмальной бумагой, одновременно проверяя кислотность среды по бумаге конго. Если раствор сильнокислый, к нему добавляют ацетат натрия до слабо-синей окраски на бумагу конго.

Б. Сочетание I

Полученный раствор диазотированного бензидина медленно приливают к охлажденному раствору 24,6 *г* (0,1 моля) нафтионата натрия и 30 *г* ацетата натрия в 300 *мл* воды (раствор готовят при 30°).

Реакционная масса быстро загустевает. Сочетание ведут в кислой среде (на лакмус); в случае необходимости подкисляют уксусной кислотой.

Продукт сочетания, так называемое «основание», находится в осадке. Смесь перемешивают до исчезновения положительной пробы с Н-кислотой (примечание 1).

В. Сочетание II

После того как «основание» получено (примечание 2), к нему быстро приливают раствор 27,2 *г* (0,1 моля) натриевой соли γ-кислоты (2-амино-8-оксинафталин-6-сульфокислоты) в 200 *мл* воды. Раствор должен давать отчетливое буро-красное окрашивание вытека при пробе с диазотированным раствором *п*-нитроанилина (примечание 3).

Сочетание проходит довольно медленно. Для окончания реакции смесь перемешивают в течение 4 часов при 30°, в течение 2 часов при 40° и еще 2 часа при 50°, затем нагревают до 70° и добавляют немного карбоната натрия до щелочной реакции на лакмус. При добавлении карбоната натрия нужно соблюдать осторожность, так как раствор сильно пенится. После подщелачивания готовый краситель высаливают 100—120 *г* поваренной соли, перемешивают 20 минут, фильтруют и сушат при температуре 60—70°.

Выход красителя—около 47 *г* (около 65% от теоретического).

Прямой бордо окрашивает хлопчатобумажные ткани из слабощелочной ванны, ткани из другого растительного волокна и вискозный шелк.

Примечания

1. На бумаге помещают каплю раствора и рядом каплю смешанной с водой Н-кислоты; в месте соприкосновения двух вытеков не должно быть красно-фиолетовой полосы; при небольшом избытке нафтионовой кислоты вытек в случае пробы с диазотированным *п*-нитроанилином окрашивается в оранжево-красный цвет.

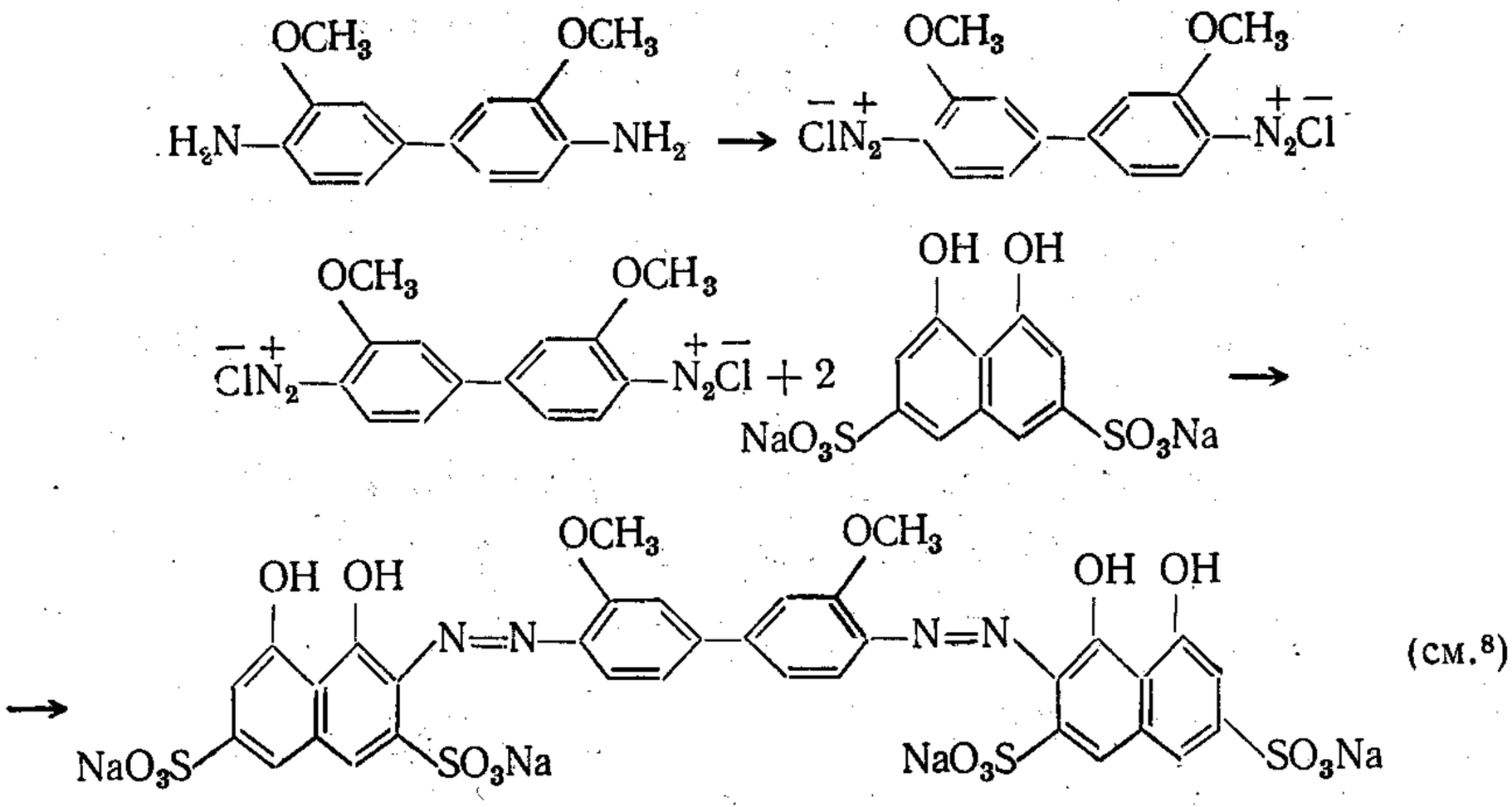
2. После первого сочетания «основание» нельзя хранить, так как начинается второе сочетание с избытком нафтионата и в результате краситель будет слишком желтым. При сочетании с γ-кислотой избытка тетразотированного бензидина краситель приобретает голубоватый оттенок и делается более блеклым.

3. Раствор γ-кислоты необходимо приготовлять заранее, растворяя ее и карбонат натрия в воде, и перед самым вторым сочетанием в случае необходимости подкислить (по лакмусу) уксусной кислотой. Щелочной раствор γ-кислоты придает красителю очень нежелательный оттенок.

---

* Необходимо точно соблюдать приведенные условия, небольшие отступления могут привести к порче красителя.

179. ДИАНИЛОВЫЙ СИНИЙ G*



(см.[8])

Реактивы

о-Дианизидин	12,2 *г*
Хромотроповая кислота	35,2 *г*
Соляная кислота, 30%-ная	93 *мл*
Карбонат натрия	28,0 *г*
Нитрит натрия	7,0 *г*
Поваренная соль	120,0 *г*

Аппаратура

Стаканы фарфоровые	емк. 500 *мл* и 1 *л*
Воронка капельная	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	

В фарфоровый стакан емкостью 500 *мл* помещают 12,2 *г* (0,05 моля) *о*-дианизидина, 150 *мл* воды и 93 *мл* 30%-ной соляной кислоты (дианизидин может раствориться не полностью). К смеси добавляют лед и, по охлаждении до 0—1°, медленно, в течение 1,5 часов, при энергичном перемешивании, приливают раствор 7 *г* нитрита натрия в 18 *мл* воды так, чтобы он был все время в небольшом избытке (проба на иодкрахмальную бумагу); температура реакции должна быть не выше 5° (примечание 1), среда—кислой на конго.

Для окончания реакции массу перемешивают еще 1 час и затем нейтрализуют карбонатом натрия до слабокислой реакции на конго.

Одновременно приготовляют раствор 35,2 *г* (0,11 моля) хромотроповой кислоты в 200 *мл* и медленно, при энергичном перемешивании, прибавляют к нему 8 *г* карбоната натрия небольшими порциями (вспенивание!). Полученный раствор охлаждают до 0—2° и прибавляют к нему еще 20 *г* карбоната натрия. Одновременно, при энергичном перемешивании, приливают раствор диазосоединения и вносят 100 *г* поваренной соли. При добавлении поваренной соли значительно облегчается последующее фильтрование красителя и предотвращается его разложение при сочетании. Хромотроповая кислота должна все время быть в небольшом избытке (примечание 2). Среда должна быть щелочной на бриллиантовую желтую бумагу.

Для завершения реакции смесь перемешивают 2—3 часа, затем отфильтровывают осадок и сушат.

Выход красителя—28 *г* (64% от теоретического).

Дианиловый синий G—прямой краситель, окрашивающий растительное волокно из нейтральной или слабощелочной ванны. Может быть превращен в медную соль как непосредственно, так и на волокне, и в таком виде известен под названием лазурь прочная GSI.

---

* Проверил M. Marcinkowski.

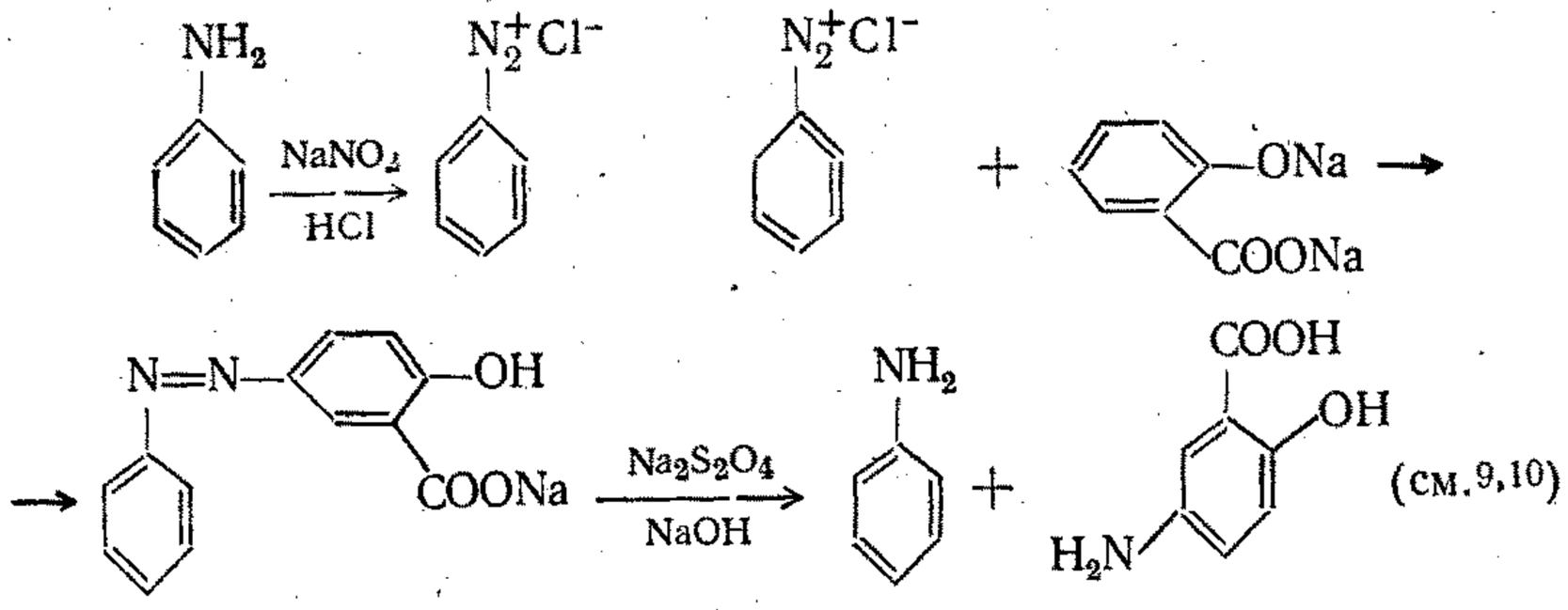
Примечания

1. При диазотировании необходимо внимательно следить за температурой (должна быть ниже 5°); при повышении температуры диазосоединение может легко разложиться.

2. К концу сочетания хромотроповая кислота должна быть в избытке. Необходимо делать пробу на бумаге; с диазотированным *n*-нитроанилином должно появляться красное окрашивание вытека. При недостатке кислоты образуются побочные продукты, которые притупляют оттенок красителя; отделить их от общей массы продукта трудно.

180. 5-АМИНО-2-ОКСИБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА

(5-аминосалициловая кислота)



Реактивы

Анилин (см. работу 184, стр. 507)	28 *г*
Соляная кислота, 30%-ная	190 *мл*
Едкий натр, 40%-ный раствор	170 *мл*
Нитрит натрия	21 *г*
Карбонат натрия	9 *г*
Гидросульфит натрия	120 *г*
Салициловая кислота, 100%-ная (см. работу 80, стр. 329)	42 *г*

Аппаратура

Стаканы толстостенные	емк. 300 и 500 *мл*
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Прибор для перегонки с водяным паром	

В толстостенный стакан емкостью 300 *мл*, снабженный мешалкой и охлаждаемый в бане со льдом и солью, помещают 28 *г* (0,3 моля) анилина и 75 *мл* воды и, при энергичном перемешивании, приливают 75 *мл* 30%-ной соляной кислоты. Раствор, при перемешивании, охлаждают до —2° и добавляют к нему 21 *г* (0,32 моля) нитрита натрия в виде 35%-ного раствора с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала +2°. Реакцию контролируют по иодкрахмальной бумаге (окончание диазотирования) и по бумаге конго (кислотность).

По окончании диазотирования содержимое колбы перемешивают еще 15 минут и очень осторожно нейтрализуют карбонатом натрия почти до исчезновения кислой реакции на конго (около 9 *г* Na_2CO_3). Затем раствор диазосоединения довольно быстро выливают в предварительно приготовленный раствор 42 *г* (0,32 моля) 100%-ной салициловой кислоты и 3 *г* карбоната натрия в смеси 90 *мл* воды и 50 *мл* 40%-ного раствора едкого натра.

Температура во время сочетания не должна превышать +3°; реакция происходит немедленно, что заметно по появлению интенсивной желтой окраски раствора.

Для завершения реакции смесь перемешиают в течение 4 часов (при температуре 4—6°), затем отсасывают полученный краситель и тщательно

* Проверил M. Marcinkowski.

промывают его насыщенным раствором поваренной соли. Промытый краситель растворяют в 120 *мл* 40%-ного раствора едкого натра, нагретого до 80—85°, и при этой же температуре к раствору добавляют 120 *г* гидросульфита натрия в течение 15—20 минут. Через несколько минут раствор совершенно обесцвечивается (примечание 1). Смесь перемешивают еще 10 минут, отгоняют анилин с водяным паром, а оставшийся раствор фильтруют (примечание 2). К горячему фильтрату, при энергичном перемешивании, очень медленно (примечание 3) добавляют соляную кислоту до слабокислой реакции на лакмус (приблизительно 120 *мл* 30%-ной кислоты). 5-Аминосалициловая кислота выделяется в виде серого кристаллического осадка. Смесь оставляют на ночь, затем отсасывают осадок, промывают его холодной водой и сушат при 75°.

Чистая 5-аминосалициловая кислота кристаллизуется в виде мелких бесцветных кристаллов с т. пл. 283°; легко растворяется в воде, спирте, кислотах и щелочах; плохо растворяется в эфире. Применяется как промежуточный продукт в производстве красителей.

Примечания

1. Если после добавления всего количества гидросульфита раствор не обесцвечивается в течение 10—15 минут, необходимо добавить еще немного гидросульфита или несколько капель концентрированного раствора едкого натра до полного обесцвечивания; в противном случае сильно понижается выход продукта реакции. Процесс восстановления нужно вести в сильнощелочной среде; щелочность среды проверяют по фенолфталеиновой бумаге.

2. Фенилазосалициловую кислоту можно также восстановить железными стружками в присутствии минеральной кислоты или цинковой пылью в щелочной среде.

3. При выделении 5-аминосалициловой кислоты соляную кислоту нужно добавлять очень осторожно, так как избыток ее будет способствовать растворению продукта. Подкисление лучше всего заканчивать при помощи уксусной кислоты.

Другие методы получения

5-Амино-2-оксибензойную кислоту получают также восстановлением 5-нитросалициловой кислоты[11].

ЛИТЕРАТУРА

1. L e s p a g n o l, Pharmacie Chimique, **1945**, 445.
2. R u s s i g, J. prakt. Chem., [2], **62**, 56 (1900).
3. Герм. пат. 3229; Frdl., **1**, 379.
4. Герм. пат. 5411; Frdl., **1**, 358.
5. K n e c h t, J. Soc. Dyers., **2**, 24 (1886); **10**, 150 (1894).
6. Герм. пат. 68462; Frdl., **3**, 674.
7. Герм. пат. 54084; Frdl., **2**, 384.
8. Герм. пат. 74592; Frdl., **3**, 684.
9. A. F i s c h e r, S c h a a b-R o s e n b e r g, Ber., **32**, 81 (1899).
10. Ф и р ц-Д а в и д, Л. Б л а н ж е, Основные процессы синтеза красителей, Издатинлит, 1957, стр. 301.
11. F. B e i l s t e i n, Ann., **130**, 243 (1864).

ГЛАВА XXIV

ВОССТАНОВЛЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ

А. ВОССТАНОВЛЕНИЕ*

Для восстановления органических соединений применяют различные восстановители. Их восстановительную способность можно изменять в широких пределах путем подбора концентрации, температуры реакции, давления, кислотности среды и т. д.

Экспериментальные исследования показали, что не существует реагентов, восстанавливающих только одну систему. Каждый восстановитель может применяться для восстановления различных соединений, и, наоборот, каждое соединение можно восстановить с помощью нескольких различных восстановителей.

Однако для каждой группы органических соединений существует один или несколько наиболее удобных методов восстановления; те же реагенты при восстановлении других соединений могут не реагировать совсем или давать худшие результаты. Ниже излагаются важнейшие методы восстановления и указывается, для каких групп органических соединений они чаще всего применяются.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ АМАЛЬГАМОЙ НАТРИЯ

Восстанавливающая способность амальгамы натрия в значительной мере зависит от степени ее чистоты. Поэтому ее нужно готовить только в фарфоровых или стеклянных сосудах, а не в железных, как это было принято раньше. Наиболее широко применяемый способ приготовления амальгамы натрия заключается в следующем: в ртуть, помещенную в фарфоровую ступку, последовательно погружают кусочек за кусочком натрий при помощи стеклянной палочки с заостренным концом. Реакция идет быстро и бурно. По мере добавления натрия смесь слегка подогревают так, чтобы она все время была жидкой. По окончании добавления натрия (в количестве, вычисленном для требуемой концентрации) амальгаму охлаждают и, если она твердая (при содержании натрия свыше 1,25%), измельчают в ступке. Очень хорошая модификация этого метода дана Ридом[1]. Натрий расплавляют в небольшом количестве кипящего толуола и постепенно приливают ртуть. Когда минует первая бурная стадия реакции, к реакционной массе добавляют еще небольшое количество толуола и постепенно увеличивают скорость приливания ртути. За счет выделяющегося тепла экзотермической реакции толуол испаряется, а оставшаяся амальгама натрия расплавляется; для того чтобы получить амальгаму в зернистом виде, ее охлаждают при сильном перемешивании.

---

* Обработали W. Miecznikowska-Stolarczyk, B. Oprządek.

Амальгаму натрия можно также получить в виде хлопьев, выливая ее в расплавленном виде в холодный ксилол при энергичном перемешивании. Этим методом можно получить значительно более чистую амальгаму натрия, если применять перегнанную в вакууме ртуть и натрий, который хранился в эфире (а не в керосине) и очищен от поверхностного слоя при помощи стеклянного ножа. При этом всю операцию следует выполнять в атмосфере азота[2]. Наилучшие результаты при восстановлении дает электролитическая амальгама натрия, которая образуется при электролизе натриевых солей, чаще всего хлористого натрия. Электролиз ведут с ртутным катодом и обычно с платиновым анодом. Электролит должен быть очень чистым. Этот процесс требует высокой плотности тока[3, 4].

Амальгамой натрия восстанавливают в водных или спиртовых растворах (или в суспензиях), часто с добавлением едких щелочей или кислот, в зависимости от того, в какой среде нужно вести реакцию. К раствору постепенно добавляют измельченную амальгаму натрия из расчета 2,5—3 грамм-атома натрия на 1 моль необходимого водорода. При таком большом избытке натрия можно увеличивать продолжительность реакции, не снижая ее выхода. Выход продукта реакции не зависит также от величины зерен амальгамы и времени их приготовления. Однако при применении порошкообразной амальгамы натрия реакция идет слишком бурно. Последовательность добавления реагентов не играет роли[5]. Обычно при восстановлении сильно встряхивают реакционную смесь. Температура не оказывает влияния на результат реакции, но сказывается на ее продолжительности. Если восстанавливают при низкой температуре, то в конце реакции смесь немного подогревают до полного выделения ртути, которую отделяют и промывают водой или спиртом.

Способ выделения продуктов реакции зависит от их характера. Во время реакции образуется едкий натр, так что обычно реакционная масса имеет сильнощелочную реакцию. В связи с этим при восстановлении соединений, растворимых в щелочах, последние можно применять в количестве несколько меньшем, чем это необходимо для полного растворения. Наоборот, если реакция должна идти в нейтральной или кислой среде, к реакционной смеси необходимо добавлять кислоту. Для этой цели чаще всего применяют уксусную кислоту, реже—серную или соляную.

В некоторых случаях для того, чтобы избежать изменения направления реакции[6], необходимо строго соблюдать постоянство pH. Однако буферные растворы* применяют ограниченно, так как большинство из них вызывает разложение амальгамы натрия. К числу немногочисленных буферных растворов, применимых для этой цели, принадлежат растворы гликоколя (pH=9—10,5) и раствор динатрийфосфата (pH=10,5—12,5). Величину pH во время реакции можно контролировать при помощи потенциометра*.

В связи с неудобством и вредностью работы с большими количествами ртути при приготовлении амальгамы, и в особенности при регенерации ртути, этот метод восстановления применяется только в лабораторных условиях. Кроме того, реакция восстановления не всегда проходит полностью вследствие торможения ее избытком едкого натра или соли, образующейся при нейтрализации.

Амальгаму натрия чаще всего применяют для восстановления двойных углерод-углеродных связей и карбонильных групп в альдегидах и кетонах. Однако на изолированные этиленовые связи она действует

---

* Более подробные сведения читатель найдет в работе B. Madrzejewskiego «Pomiary pH», PWT Warszawa, 1952 г.

только тогда, когда они находятся по соседству с ароматическими кольцами или карбоксильными группами. В то же время амальгама натрия очень легко восстанавливает сопряженные двойные связи, причем водород присоединяется по концам сопряженной системы. Ароматические углеводороды с конденсированными ядрами присоединяют два или четыре атома водорода, а моноциклические соединения реагируют только при наличии в них нескольких гидроксильных или карбоксильных групп.

Альдегиды и кетоны легко восстанавливаются в первичные и вторичные спирты, причем часто реакция сопровождается конденсацией двух молекул с образованием гликолей. Восстановление до углеводородов происходит только в исключительных случаях. Амальгаму натрия можно также применять для восстановления енольных групп, гидроксильных групп и лактонов монооксикарбоновых кислот. Вместе с тем в лактонах полиоксикарбоновых кислот происходит восстановление карбоксильной группы, что приводит к образованию соединений типа сахаров. В этих случаях большое значение для продолжительности реакции и ее выхода имеет pH раствора. Оптимальное значение pH=3—3,5 (по бумаге конго) поддерживают добавлением 25%-ной серной кислоты[5].

Для восстановления соединений других типов амальгаму натрия практически не применяют.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ НАТРИЕМ И СПИРТОМ

(метод Буво и Блана)

Восстановление карбоновых кислот в спирты с тем же количеством атомов углерода происходит с большим трудом, однако оно может быть легко осуществлено, если действовать натрием на эфиры этих кислот в присутствии спирта[7]. Классический метод проведения этой реакции заключается в следующем: к кипящему раствору сложного эфира в абсолютном спирте, помещенному в колбу с эффективным обратным холодильником, добавляют металлический натрий (кусками), взятый в избытке (на 50% больше теоретически необходимого). Смесь кипятят несколько часов до полного растворения натрия и добавляют воды для разложения образующегося алкоголята натрия и возможных следов эфира. Спирт отгоняют, а продукт реакции из оставшегося водного раствора извлекают эфиром. При проведении реакции очень важно, чтобы и сложный эфир и применяемый в качестве растворителя в большом избытке спирт были совершенно безводными. Следы воды вызывают гидролиз сложного эфира, вследствие чего выход продуктов реакции сильно снижается, так как свободные кислоты в этих условиях не реагируют. Натрий следует добавлять по возможности быстро, так как только быстрое течение реакции обеспечивает хороший выход спирта. Реакция сильно экзотермична — около 125 *ккал* на 1 моль сложного эфира, поэтому при добавлении натрия смесь бурно кипит. Чтобы избежать улетучивания спирта и захлебывания холодильника, а также вытекающей отсюда опасности выброса спирта наружу (с натрием!), применяют очень большие обратные холодильники длиной 1,5—2 *м*, с большим поперечным сечением, что позволяет вводить натрий в виде крупных кусков. При введении натрия колбу часто приходится охлаждать льдом.

Применяют также и обратный порядок введения реагентов, добавляя раствор сложного эфира к натрию; это не влияет на выход реакции. Вместо этилового спирта, в котором из-за его низкой температуры кипения восстановление протекает довольно долго, применяют и высшие спирты, до амилового включительно. В случае применения синтетического бута-

нола выходы лучше, чем с бутиловым спиртом, полученным методом ферментации[8]. Применение вторичных спиртов дает положительные результаты, а в случае третичных—реакция идет слишком медленно и сопровождается конденсацией[9].

Натрий можно заменить гидридом натрия, не меняя метод проведения реакции и без заметного изменения ее результатов[10].

При этом методе выходы реакций в общем не превышают 80%.

Во время реакции происходит частичный гидролиз сложных эфиров вследствие действия побочно образующегося алкоголята натрия. Образования его можно избежать, добавляя к реакционой смеси хлористый аммоний или пропуская через нее ток двуокиси углерода; при этом выходы продуктов реакции возрастают до 94—98%. Количество спирта, взятого в качестве среды, можно значительно уменьшить, а количество натрия должно оставаться таким же, как и при обычном методе[11].

Хорошие результаты можно получить также и без применения хлористого аммония или двуокиси углерода, если проводить реакцию в среде инертных растворителей, таких, как эфиры или углеводороды. Для этой цели чаще всего применяют ксилол, который имеет высокую температуру кипения. Натрий нагревают в ксилоле, доводя последний до температуры кипения и сильно встряхивая. Затем к колбе присоединяют обратный холодильник (большой длины, как указано выше) и быстро приливают раствор сложного эфира в небольшом количестве абсолютного спирта. Реакционную смесь нагревают 1—2 часа на масляной бане при температуре 150°, охлаждают, добавляют 96%-ный спирт для связывания не вошедшего в реакцию натрия и разбавляют водой[12]. Сильно разбавляя смесь инертным растворителем, можно уменьшить избыток натрия и спирта до 5% без опасения, что образуются продукты конденсации; выходы составляют 80—95%[9].

Модифицировав метод Буво и Блана, реакцию можно осуществить в виде непрерывного процесса[13, 14], что имеет большое значение для промышленности.

Этот метод дает хорошие результаты для эфиров различных кислот, за исключением муравьиной кислоты и ароматических кислот, в которых карбоксильная группа непосредственно связана с ядром. Наибольшее значение он имеет для получения высших алифатических спиртов, синтез которых другими методами осуществляется с трудом. В многоосновных кислотах восстанавливаются только проэтерифицированные карбоксильные группы. По этому методу получены многие гликоли. При помощи натрия и спиртов можно также восстановить ненасыщенные кислоты в соответствующие ненасыщенные спирты.

Альдегиды и кетоны восстанавливаются по этому методу до спиртов, однако выходы обычно невелики, так как при этом получаются смеси моно- и двухосновных спиртов. Оксимы можно восстановить до аминов, если применять большой избыток натрия и добавлять уксусную кислоту до кислой реакции. Для восстановления спиртов этот метод неприменим.

Восстановление ненасыщенных связей при помощи натрия и спирта идет аналогично восстановлению их амальгамой натрия. При этом тройные связи переходят в двойные, а двойные реагируют только тогда, когда по соседству с ними находятся активирующие их группы.

Ароматические углеводороды с конденсированными ядрами в результате восстановления переходят в тетрагидропроизводные[15]. Подобным же образом реагируют их аминопроизводные, причем положение аминогруппы определяет, какое из ароматических колец восстанавливается: в α-нафтиламине восстанавливается незамещенное кольцо, а в β-нафтиламине—замещенное[16].

Гетероциклические соединения восстаналиваются легче, причем ядро, содержащее гетероатом, гидрируется полностью[17].

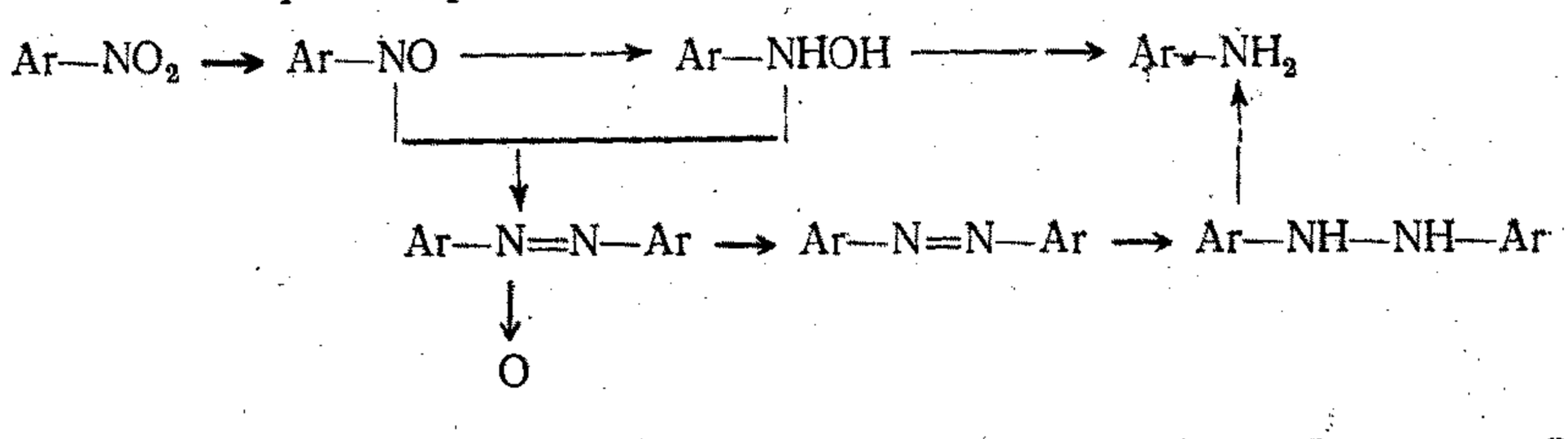
Этот метод дает хорошие результаты также и при восстановлении нитрилов до аминов, причем лучше применять амиловый спирт вместо этилового[18] или проводить реакцию в среде ксилола. Избыток натрия при этом должен быть минимальным, а время реакции по возможности коротким; после окончания реакции смесь нужно немедленно сильно подкислить[19].

Интересно действие натрия в спирте на ненасыщенные галоидопроизводные: галоид отщепляется без нарушения двойной связи.

Нитросоединения и продукты их частичного восстановления составляют группу соединений, к которым метод Буво и Блана неприменим.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Ароматические нитросоединения восстанавливают водородом in statu nascendi, получаемым действием кислот или щелочей на такие металлы, как олово, железо, цинк и некоторые их соли. Изменение реакционной среды влечет за собой не только изменение активности металла, но и изменение всего хода реакции. Получение аминов из нитросоединений в кислой среде протекает в несколько стадий. В первой стадии происходит превращение нитросоединений в нитрозосоединения и арилгидроксиламины. В щелочной среде эти соединения также образуются, но при этом быстрее (чем восстановление до аминов) происходит конденсация нитрозопроизводных с арилгидроксиламинами и образование азоксисоединений, которые восстанавливаются до азосоединений, а при дальнейшем действии водорода—до гидразосоединений. При восстановлении гидразосоединений тоже образуются амины, однако с бо́льшим трудом, чем при восстановлении арилгидроксиламинов:



Обычно амины получают восстановлением нитросоединений в кислой среде. Остановить реакцию на промежуточной стадии—нитрозосоединений—очень трудно; последние получают окислением арилгидроксиламинов, которые легко и с хорошим выходом образуются из нитросоединений при действии цинка в присутствии хлористого аммония.

Азоксисоединения можно также получить непосредственно из нитросоединений при помощи алкоголята натрия. Азо- и гидразосоединения получают действием цинка или железа в присутствии едкого натра. Возможен также переход от одних продуктов реакции к другим, как, например, переход от азоксисоединений к азосоединениям под действием железа или восстановление азо- и гидразосоединений в амины при помощи гипосульфита натрия или хлористого олова. В случае необходимости восстановления только некоторых нитрогрупп в полинитросоединениях применяют селективное восстановление при помощи хлористого олова, сульфидов или полисульфидов натрия или аммония.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОЛОВОМ И ХЛОРИСТЫМ ОЛОВОМ

Восстановление оловом и хлористым оловом не применяют в промышленных условиях из-за их высокой стоимости, однако в качестве лабора-

торного этот метод имеет большое распространение в связи с сильным восстанавливающим действием обоих реагентов, специфическим действием хлористого олова и простотой выполнения реакции.

Олово, применяемое почти исключительно для восстановления нитрогрупп до аминогрупп, употребляют в виде мелких гранул, которые можно получить при постепенном выливании расплавленного металла в холодную воду. Измельченное в порошок олово действует слишком бурно, а крупные куски растворяются слишком медленно, что удлиняет время реакции. Восстановление ведут следующим образом. К смеси восстанавливаемого соединения, олова и уксусной или разбавленной соляной кислоты постепенно приливают концентрированную соляную кислоту так, чтобы смесь все время кипела. Для того чтобы реакция началась, смесь можно подогреть на водяной бане. Если после добавления кислоты кипение смеси будет слишком сильным, сосуд охлаждают водой. В конце реакции смесь нагревают на водяной бане, пока раствор не станет прозрачным; в растворе продукт реакции находится в виде комплексной соли с хлороловянной или хлороловянистой кислотой. Довольно часто эта соль плохо растворяется в реакционной смеси, и ее после охлаждения смеси можно отделить в твердом виде. Способ выделения свободного амина зависит от свойств последнего. Если амин летуч с водяным паром, его отгоняют после подщелачивания смеси щелочью или аммиаком до полного осаждения олова. В том случае, если амин растворяется в щелочном растворе после добавления щелочи, соединения олова отделяют фильтрованием. Иногда к смеси добавляют спирт до концентрации, при которой выделившийся вместе с оловом амин растворяется, или его извлекают эфиром. Олово можно также отделить путем осаждения сероводородом или электролитическим осаждением его на катоде. Эти методы довольно кропотливы, но позволяют получать очень чистые продукты.

Для восстановления других соединений олово применяют редко. Производные антрахинона восстанавливаются оловом в ледяной уксусной кислоте в соответствующие гидрохиноны; сам антрахинон восстанавливается в антрон[20].

При восстановлении нитрилов в амины этот метод дает лучшие результаты, чем каталитическое восстановление и метод Буво и Блана[21].

Хлористое олово применяют чаще, чем металлическое олово; реакцию ведут обычно в спиртовом растворе, так как хлористое олово растворяется в спирте. Восстановление можно проводить следующими способами: а) хлористое олово и нитросоединение растворяют в воде или спирте и добавляют концентрированную соляную кислоту; или б) хлористое олово растворяют в кислоте и постепенно приливают к раствору или взвеси нитросоединения. Смесь все время встряхивают и, если реакция идет слишком медленно, подогревают. Время реакции можно значительно сократить, если тщательно измельчить нитросоединения. Особенно сильным восстановительным действием обладают растворы хлористого олова в ледяной уксусной кислоте[22] и эфире[23], насыщенных газообразным хлористым водородом. Хлористое олово активируется, если к нему добавить небольшое количество иодистого натрия[24].

Продукты реакции выделяются так же, как и при восстановлении оловом.

Нитросоединения легко восстанавливаются в амины, причем в соединениях с большим числом нитрогрупп восстановление идет ступенчато и при применении стехиометрического количества хлористого олова можно восстановить только одну нитрогруппу. Так же легко восстанавливается азогруппа при выдержке соединения в течение нескольких ча-

сов с избытком хлористого олова и соляной кислоты; конец реакции определяют по обесцвечиванию раствора.

Хлористое олово не восстанавливает ни карбонильных, ни гидроксильных групп (за исключением триарилкарбинолов), благодаря чему его можно применять для получения аминоальдегидов и т. п.

Из нитрилов действием безводного хлористого олова в эфире, насыщенном хлористым водородом, получают альдегиды[25].

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗОМ И СУЛЬФАТОМ ЗАКИСНОГО ЖЕЛЕЗА

В промышленности амины получают восстановлением нитросоединений железом в присутствии соляной или уксусной кислоты. По классическому методу Бешана и Бринмейера восстановление ведут в металлических сосудах в присутствии измельченных и обезжиренных опилок литого железа. Перед восстановлением железо подвергают травлению разбавленными кислотами, благодаря чему повышается его активность. Очень хорошие результаты получают при работе с железом, восстановленным водородом. Характерной чертой метода является применение значительно меньшего количества кислоты, чем это необходимо по стехиометрическому расчету, так как в присутствии $FeCl_2$ реакция идет за счет водорода воды. В последней стадии реакции образуется смесь окислов железа, в которой преобладает Fe_2O_3[26]. В промышленности количество кислоты можно ограничить $^1/_{40}$ частью от теоретически необходимого. При работе в малых масштабах применяют несколько большее количество кислоты, однако не превышающее 0,5 грамм-эквивалента на моль нитросоединения, так как в противном случае в раствор переходит слишком много железа и при выделении образуется плохо фильтрующаяся гидроокись железа.

Восстановление железом ведут при температуре кипения, очень медленно добавляя нитросоединение к взвеси железа в подкисленной воде, часто содержащей спирт. При этом смесь нужно сильно перемешивать, чтобы железо не оседало на дно. В некоторых случаях большую роль играет концентрация спирта. Последовательность добавления реагентов бывает очень различна. К смеси остальных реагентов добавляют или нитросоединение, или кислоту, или попеременно железо и кислоту. Добавление небольшого количества хлористого никеля ускоряет начало реакции и ее течение[27]. По окончании реакции смесь осторожно подщелачивают содой или бикарбонатом натрия и отфильтровывают от железного шлама. Обычно амины в этих условиях остаются в растворе; если амин нерастворим, он переходит в осадок вместе с железом, и его необходимо экстрагировать при помощи соответствующих органических растворителей. Летучие амины отгоняют из реакционной смеси с водяным паром без фильтрования. Если амин можно легко выделить из кислого раствора, кислоту применяют в таком количестве, чтобы все железо перешло в раствор. В этих случаях, в противоположность методу Бешана, лучшие результаты получены при пользовании кузнечным железом. Аналогичным путем можно получить амины из азосоединений.

Железо, так же как и цинк, действует в качестве восстановителя и в щелочной среде.

Железо можно применять для восстановления не только нитро- и азосоединений, но и альдегидов. Реакцию ведут в ледяной уксусной кислоте, которая иногда этерифицирует образующийся спирт.

Из солей двухвалентного железа для восстановления применяют сульфат, обычно в присутствии аммиака. Нитросоединение растворяют или диспергируют в небольшом количестве теплого разбавленного рас-

твора аммиака и, при энергичном перемешивании, выливают тонкой струей в горячий раствор 7 молей (вместо теоретически необходимых 6 молей) сульфата железа в 2—2,5 частях воды. Затем небольшими порциями добавляют концентрированный раствор аммиака до щелочной реакции на лакмус, нагревают в течение 5 минут при температуре кипения и фильтруют горячим. Амин выпадает из фильтрата после охлаждения, а иногда только после упаривания фильтрата. Соединения, растворимые в щелочных растворах, высаживают уксусной кислотой[28]. Количество воды, необходимое для растворения сульфата железа, можно уменьшить, так как реакция идет в концентрированных растворах. Приведенный выше метод пригоден главным образом для восстановления таких соединений, которые наряду с нитрогруппой содержат и другие группы, способные к восстановлению. Этот метод, например, является единственным, дающим положительные результаты при восстановлении *о*-нитробензальдегида[29].

При восстановлении ароматических нитрокарбоновых кислот этот метод дает лучшие результаты, чем любой другой метод восстановления.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЦИНКОМ

Цинк может действовать в качестве восстановителя как в кислой, так и в щелочной среде. Восстановление нитросоединений в соляной кислоте не всегда удобно, потому что при этом одновременно может замещаться хлор. В ледяной уксусной кислоте цинк легко восстанавливает триарилкарбинолы и альдегиды, причем восстановление альдегидов частично сопровождается реакцией конденсации.

Замещение галоида водородом при помощи омедненного цинка и восстановление амальгамой цинка будут рассмотрены ниже. Большое значение имеет восстановление нитросоединений цинком в щелочном растворе, так как при этом невозможны никакие побочные реакции. Практически этот способ применяют прежде всего для получения гидразосоединений, из которых путем окисления можно получить азосоединения легче, чем методом непосредственного восстановления нитросоединений. Реакцию ведут при температуре кипения. Нитросоединения растворяют в растворе едких щелочей, иногда с добавлением некоторого количества спирта. К раствору при энергичном перемешивании добавляют цинковую пыль с такой скоростью, чтобы кипение не было слишком бурным. Количество употребляемого цинка устанавливают в зависимости от природы восстанавливаемого продукта. В среднем применяют 30%-ный избыток цинка по отношению к теоретически необходимому. Выход и продолжительность реакции в большой степени зависят от чистоты цинковой пыли. Перед восстановлением цинковую пыль анализируют следующим образом. К 0,2 *г* цинковой пыли добавляют 125 *мл* 0,1 н. раствора бихромата калия и 5 *мл* 20%-ной серной кислоты. Смесь встряхивают до полного растворения цинка и разбавляют водой до 500 *мл*. К 100 *мл* этого раствора добавляют 2 *г* иодистого калия и 20 *мл* 20%-ной серной кислоты; оставляют на 0,5 часа и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Цинковую пыль с содержанием менее 75% чистого цинка нельзя применять для восстановления; во многих случаях требуется еще более чистый цинк. Эти реакции очень легко контролировать в связи с тем, что промежуточно образующиеся азосоединения окрашены; при обесцвечивании раствора реакцию следует прервать, чтобы избежать дальнейшего восстановления до амина. К реакционной смеси добавляют спирт для растворения частично выделившегося гидразосоединения и фильтруют горячим для отделения от избытка цинковой пыли, добавляя к фильтрату

бисульфит натрия, чтобы избежать окисления гидразосоединения. Такие растворы можно непосредственно применять для получения производных бензидина; это и является главной областью применения гидразосоединений.

Для растворения нитросоединений вместо спирта можно применять и другие растворители, особенно если необходимо повысить температуру реакции. Применение растворителей, не смешивающихся с водой, требует очень энергичного перемешивания. Нейтральные или основные гидразосоединения в этом случае сразу переходят в слой растворителя. Подобным образом можно восстановить азосоединения до гидразосоединений или, применяя избыток цинка, до аминов.

Арилгидроксиламины при помощи цинка в нейтральной среде (вода+хлористый аммоний) получают при низких температурах. Цинк необходимо отфильтровать немедленно по исчезновении нитросоединения.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ СУЛЬФИДАМИ НАТРИЯ И АММОНИЯ

Сульфиды принадлежат к наиболее мягким восстановителям; их применяют в тех случаях, когда присутствие в соединении других склонных к восстановлению групп требует особой осторожности при проведении реакции.

При помощи сульфидов можно восстановить только одну из присутствующих нитрогрупп, и то только стоящую в определенном положении. Например, в трехзамещенных производных бензола с двумя нитрогруппами в положении *2* и *4* по отношению к третьему заместителю сульфиды восстанавливают только нитрогруппу, стоящую в положении *4*, в противоположность хлористому олову, приводящему к образованию 2-аминопроизводных[30].

Методика восстановления нейтральным или кислым сульфидом натрия заключается в постепенном добавлении его раствора к нагретой взвеси нитросоединения в воде. Температура реакции зависит от легкости восстановления данного нитросоединения; для сокращения времени реакции восстановление чаще всего ведут при температуре кипения смеси. По мере течения реакции возрастает pH раствора, что может усложнить ход реакции. В некоторых случаях во время восстановления раствор постепенно нейтрализуют. Этого можно избежать при применении кислого сульфида натрия, который получают из нейтрального, пропуская через его водный раствор ток сероводорода.

Подобным же образом действует и дисульфид натрия Na_2S_2, образующийся при кипячении с водой эквимолекулярных количеств нейтрального сульфида натрия и серы[31]. Полисульфиды натрия (лучше всего тетрасульфид) вызывают одновременное восстановление и окисление *n*-нитротолуола, приводящие к образованию *n*-аминобензальдегида[32].

Сернистый аммоний получают непосредственно в реакционной смеси, пропуская газообразный сероводород в аммиачный раствор нитросоединения, на что требуется много времени. Сероводород не следует применять в слишком большом избытке. Поэтому реакцию контролируют взвешиванием и прерывают по достижении вычисленного привеса реакционной массы. В случае если нитросоединения не растворяются в водных растворах, добавляют спирт; амины выделяют после отгонки спирта и подкисления.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ГИДРОСУЛЬФИТОМ НАТРИЯ

Гидросульфит натрия $Na_2S_2O_4$ наиболее легко из всех названных восстановителей восстанавливает азогруппу. К раствору или взвеси азосоединения в растворе едкого натра добавляют небольшими порциями гид-

росульфит натрия. Реакцию ведут при повышенной температуре, но несколько ниже температуры кипения раствора. Восстановление идет очень быстро, и при добавлении около 2,2 моля гидросульфита на 1 моль азосоединения раствор полностью обесцвечивается. Неполное обесцвечивание бывает при плохом качестве гидросульфита (который должен быть сухим и не иметь запаха, так как при увлажнении он разлагается с выделением двуокиси серы). В этом случае нужно тотчас же добавить еще некоторое количество его до полного обесцвечивания. Амины, не содержащие кислотных групп, выпадают в осадок при охлаждении раствора.

Гидросульфит натрия применяют также для получения лейкосоединений кубовых красителей. Для этой цели реакцию ведут в нейтральной среде, причем гидросульфит переходит в бисульфит натрия, который предотвращает вторичное окисление лейкосоединений до красителей.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОДИСТЫМ ВОДОРОДОМ

Наилучшим методом для замещения атомов галоида или гидроксильных групп водородом является восстановление действием иодистоводородной кислоты. Реакция проходит при многочасовом кипячении в колбе с обратным холодильником восстанавливаемого соединения с концентрированной иодистоводородной кислотой (57%-ная, $d=1{,}7$, т. кип. 127°). В случае трудно восстанавливающихся соединений реакцию ведут в запаянных трубках. В качестве растворителей применяют ледяную уксусную кислоту и уксусный ангидрид. Эта очень просто выполнимая реакция обходится очень дорого, из-за высокой стоимости иодистоводородной кислоты. Расход ее можно уменьшить, добавляя к реакционной смеси красный фосфор, который регенерирует иодистый водород из иода, образующегося в процессе реакции. В присутствии фосфора можно применять только несколько процентов от теоретически необходимого количества иодистого водорода. Модификация этого метода заключается в применении смеси красного фосфора и иода с добавлением воды в ледяной уксусной кислоте. Молярное соотношение фосфора и восстанавливаемого соединения немного выше единицы (в среднем 10%-ный избыток фосфора); в лабораторных синтезах достаточно 5—10 *г* иода. По окончании восстановления фосфор отфильтровывают, а к фильтрату добавляют раствор бисульфита натрия (который можно заменить тиосульфатом натрия), что сопровождается обесцвечиванием раствора и выделением углеводорода.

Как уже упоминалось, иодистым водородом восстанавливают прежде всего галоидопроизводные и спирты. Из галоидопроизводных наиболее легко восстанавливаются иод- и несколько труднее бром-производные; некоторые хлорпроизводные совсем не восстанавливаются. Из спиртов наиболее легко (уже на холоду) восстанавливаются третичные спирты. Многоосновные спирты в мягких условиях дают вторичные иодалкилы[33].

ВОССТАНОВЛЕНИЕ АМАЛЬГАМОЙ ЦИНКА*

(метод Клемменсена)

Хорошим методом получения углеводородов из альдегидов или кетонов является метод Клемменсена[34]. Цинк в обычном виде в присутствии соляной кислоты восстанавливает карбонильную группу до гидроксильной, но цинк, активированный ртутью, восстанавливает и последнюю.

---

* Подробнее о восстановлении по Клеменсену см. Э. Мартин, Органические реакции, Сборник 1, Издатинлит, 1948 г., стр. 194. (*Примечание редактора.*)

Амальгамируют цинк следующим образом. Гранулированный цинк встряхивают в течение 5 минут при комнатной температуре с немного больше чем двукратным количеством приблизительно 7%-ного водного раствора хлорной ртути, подкисленного небольшим количеством соляной кислоты[35]. Раствор декантируют, а цинк, не промывая и не суша, применяют для реакции восстановления.

К амальгамированному цинку добавляют альдегид или кетон и соляную кислоту (разбавленную в отношении 1 : 1) и кипятят в колбе с обратным холодильником в течение нескольких часов или даже нескольких десятков часов. Если карбонильное соединение нерастворимо в воде, к смеси добавляют небольшое количество ледяной уксусной кислоты или спирта. Продолжительность реакции сильно сказывается на выходе продукта реакции, так как восстановительная способность амальгамированного цинка уменьшается по мере его действия. При нагревании смеси происходит бурное выделение водорода, который сильно перемешивает смесь. Через определенные промежутки времени добавляют следующие порции концентрированной соляной кислоты. В связи с большими потерями водорода применяют более чем 50%-ный избыток цинка, чистота которого не играет большой роли (при применении чистого и технического цинка были получены одинаковые результаты).

По окончании восстановления углеводород, выделившийся на поверхности жидкости, отделяют, отгоняя его с водяным паром, разделяя жидкости в делительной воронке, или, наконец, фильтруя, если углеводород твердый. Часто при восстановлении применяют в качестве растворителя толуол, причем методика выделения продукта реакции восстановления остается неизменной.

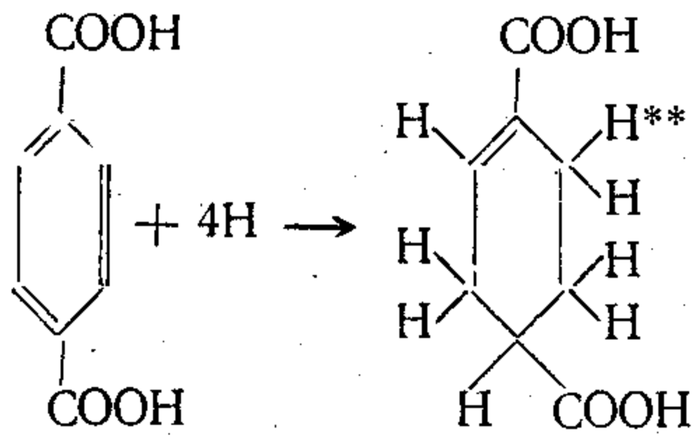
Метод Клемменсена дает очень хорошие результаты (выход 80—92%) прежде всего при восстановлении жирноароматических кетонов. Выход *n*-алкилбензола увеличивается при удлинении боковой цепи восстанавливаемого соединения[36]. Хорошие результаты получаются также при восстановлении алифатических альдегидов и кетонов. Восстановление чисто ароматических альдегидов и кетонов дает менее хорошие результаты вследствие образования продуктов полимеризации[37, 38].

Для восстановления соединений, чувствительных к действию кислот (например, производных пиррола и фурана), высокомолекулярных соединений и стероидов, вместо метода Клемменсена применяют метод Кижнера—Вольфа, причем восстанавливают не карбонильные соединения, а их гидразоны или семикарбазоны. Метод заключается в постепенном добавлении гидразона к горячему раствору едкого кали или натрия в присутствии платины в качестве катализатора[39, 40]. Видоизменением этого метода является нагревание семикарбазона или гидразона в присутствии алкоголята натрия в запаянной трубке при температуре 180° в течение 6—8 часов[41]. Реакцию можно проводить и при атмосферном давлении в среде высококипящих растворителей[42]. Для того чтобы избежать побочных реакций, в обоих вариантах необходимо полностью исключить присутствие воды или применить избыток гидразина[43]. Восстановление можно проводить и без основного катализатора, прямым нагреванием карбонильных соединений с избытком гидразина[44]. Эти методы, в особенности первый, применяют и в промышленном масштабе.

Так же, как амальгама цинка, действует и омедненный цинк, который применяют для восстановления галоидопроизводных. Омедненный цинк получают, обрабатывая цинковую пыль приблизительно 3%-ным раствором медного купороса, причем цинк частично растворяется с одновременным осаждением эквивалентного количества меди на его поверхности[45]. Восстановление омедненным цинком ведут в присутствии спирта

или воды при температуре 80°; более энергично оно идет в присутствии соляной кислоты при температуре кипения[46]. Недостатком метода является большая длительность реакции.

181. 2,3,4,5-ТЕТРАГИДРОТЕРЕФТАЛЕВАЯ КИСЛОТА И ЕЕ МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР*



Реактивы

Метиловый эфир терефталевой кислоты (или терефталевая кислота)	25 *г* (21,4 *г*)
Амальгама натрия, 4%-ная	600 *г*
Ксилол, технический	70 *мл*
Пятихлористый фосфор	56 *г*
Метиловый спирт, абсолютный	80 *г*
Соляная кислота	около 130 *мл*
Едкий натр	13 *г*

Аппаратура

Колба коническая, широкогорлая	емк. 200 *мл*
Сосуд эмалированный или стакан фарфоровый	емк. 300 *мл*
Железный прут с прикрепленным к нему железным кружком	
Противень железный	
Колбы круглодонные	емк. 250 *мл* и 1 *л*
Холодильник обратный	
Холодильник Либиха	
Прибор для перегонки с паром	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Колбы конические, различной емкости	
Воронка капельная	

А. Амальгама натрия

В конической широкогорлой колбе емкостью 200 *мл*, снабженной воздушным холодильником длиной около 30 *см*, расплавляют 30 *г* натрия (в виде нескольких кусочков) в 70 *мл* перегнанного над натрием ксилола, нагревая колбу на электрической плитке до слабого кипения ксилола.

После того как натрий расплавится, нагревание прекращают и выделившиеся на поверхности натрия загрязнения тщательно снимают шпателем, одновременно раздробляя натрий на более мелкие куски. Затем смесь охлаждают, натрий вынимают из ксилола, сушат фильтровальной бумагой, режут на куски в 2—3 *г* и сохраняют в абсолютном эфире до употребления. Амальгаму натрия приготовляют в фарфоровом стакане или в эмалированном сосуде емкостью 300 *мл*; 600 *г* ртути нагревают до 60°, затем прекращают нагревание и при помощи железного прута (у которого на расстоянии 1 *см* от конца прикреплен жестяной кружок диаметром на 0,5 *см* меньше диаметра дна сосуда) вносят в нее кусочки натрия так, чтобы они находились под поверхностью ртути. При введении каждого куска натрия происходит легкий взрыв и разбрызгивание ртути. Жестяной кружок предохраняет от разбрызгивания, но, несмотря на это, часто небольшие количества ртути выплескиваются за края сосуда. Поэтому *следует* помещать сосуд во втором, более широком сосуде и *работать в вытяжном шкафу, надевать защитные очки и перчатки*.

---

* Проверила J. Wąsowska.

** Методика разработана на основании работы А. Байера[47].

При внесении натрия ртуть сильно разогревается.

После внесения 25 *г* натрия горячую жидкую амальгаму выливают на железный противень и быстро перемешивают стеклянной лопаткой, размельчая ее на куски величиной с горошину, прежде чем она окончательно затвердеет. В противном случае ее нужно измельчить в ступке.

Амальгаму (при содержании натрия ниже 1,25% она жидкая) сохраняют в банке с пришлифованной пробкой в течение 2—3 недель, но не более.

Б. 2,3,4,5-Тетрагидротерефталевая кислота

В круглодонную колбу емкостью 1 *л*, снабженную обратным холодильником, помещают раствор 13 *г* (0,32 моля) едкого натра в 240 *мл* воды и 25 *г* (0,125 моля) метилового эфира терефталевой кислоты (примечание 1); смесь нагревают на сетке до кипения. Эфир постепенно гидролизуется; после исчезновения слоя эфира (приблизительно через 15 минут) смесь нагревают еще в течение 15 минут, заменяют обратный холодильник согнутой трубкой, соединенной с холодильником Либиха, и отгоняют метиловый спирт, собирая около 25 *мл* дистиллята.

Затем в колбу вставляют двурогий форштос; один конец его закрывают пробкой, а во второй вставляют обратный холодильник. В горячий раствор вводят 4%-ную амальгаму натрия порциями по ~30 *г*. Каждую новую порцию добавляют только тогда, когда предыдущая будет уже почти израсходована. В начале восстановления она расходуется с большей скоростью, чем в конце. Ход реакции контролируют следующим образом: 3—4 капли пробы раствора подкисляют в пробирке концентрированной соляной кислотой, разбавляют 4—5 *мл* воды и нагревают до кипения. Наличие белого осадка, нерастворимого в кипящей соляной кислоте, свидетельствует о присутствии терефталевой кислоты.

Первую пробу отбирают после введения около 500 *г* амальгамы. Если осадок полностью растворяется в горячей соляной кислоте, реакция окончена. Для восстановления 25 *г* метилового эфира терефталевой кислоты необходимо 550—600 *г* 4%-ной амальгамы натрия (0,96—1,04 *г* атома натрия); продолжительность реакции 5,5—6 часов. После охлаждения раствор отделяют от ртути в делительной воронке, переносят в коническую колбу и тщательно нейтрализуют в присутствии фенолфталеина концентрированной соляной кислотой (около 90 *мл*) до слабо-розовой окраски (примечание 2). При этом выделяется студенистый осадок кремнекислоты (примечание 3). Раствор с осадком нагревают и фильтруют горячим (горячий раствор фильтруется лучше, чем холодный), осадок три раза промывают горячей водой; фильтрат нагревают почти до кипения и осторожно подкисляют горячей разбавленной (1 : 1) соляной кислотой. Выделяется мелкий белый осадок, который после охлаждения отсасывают на воронке Бюхнера, промывают три раза водой (порциями по 50 *мл*), сушат на пористой тарелке, а затем в сушильном шкафу при температуре 105°.

Выход 2,3,4,5-тетрагидротерефталевой кислоты составляет 19,5—20,5 *г* (89—93% от теоретического).

Кислота плавится при температуре свыше 300° (температура плавления при определении ее в блоке Тиле составляет 315—317°). Полученная таким образом кислота загрязнена *п*-толуиловой кислотой *п*-$CH_3C_6H_4COOH$, образующейся в результате восстановления одной карбоксильной группы терефталевой кислоты до CH_3. Для освобождения от этой примеси сырую тетрагидротерефталевую кислоту переводят в ее метиловый эфир.

В. Метиловый эфир 2,3,4,5-тетрагидротерефталевой кислоты

В круглодонную колбу емкостью 250 *мл* помещают 56 *г* (0,27 моля) пятихлористого фосфора и добавляют небольшими порциями 20 *г* (0,12 моля) неочищенной тетрагидротерефталевой кислоты, слегка встряхивая колбу. При этом обильно выделяется хлористый водород и смесь постепенно становится жидкой. После добавления всего количества кислоты к колбе присоединяют обратный холодильник и нагревают ее на кипящей водяной бане в течение 20 минут. Затем колбу охлаждают водой и льдом до тех пор, пока жидкость частично не затвердеет, и затем уже без охлаждения приливают через холодильник 80 *г* (2,5 моля) метилового спирта (вторую половину спирта можно добавлять несколькими порциями). После добавления спирта колбу нагревают в течение 0,5 часа на водяной бане, а затем отгоняют избыток метанола.

Остаток после отгонки, маслообразную жидкость красного цвета, медленно выливают в стакан, содержащий 200 *мл* воды и 50 *г* льда; выделяется осадок, который отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой и отжимают на пористой тарелке. Сырой эфир (кристаллическое, белое с красноватым оттенком вещество с запахом укропа, характерным для эфира *п*-толуиловой кислоты) переносят в колбу емкостью 500 *мл*, добавляют 50 *мл* воды и перегоняют с водяным паром (примечание 4) до тех пор, пока в холодильнике не начнут собираться кристаллические иглы. Оставшийся в колбе эфир охлаждают водой со льдом, отсасывают, промывают водой и сушат на пористой тарелке.

Выход метилового эфира 2,3,4,5-тетрагидротерефталевой кислоты — около 15 *г* (64% от теоретического).

Продукт имеет вид белых кристаллов, т. пл. 34—35°.

При переработке большого количества тетрагидротерефталевой кислоты эфир можно очистить перегонкой с дефлегматором Видмера; т. кип. 136—137°/18 *мм* рт. ст.; т. пл. 39°.

Для получения 2,3,4,5-тетрагидротерефталевой кислоты по окончании перегонки с паром в колбу с остатком эфира и водой добавляют 18 *г* (0,31 моля) едкого кали или 12 *г* едкого натра и нагревают на водяной бане в течение 45 минут, до исчезновения маслянистого слоя. Горячий раствор осторожно подкисляют разбавленной (1 : 1) соляной кислотой (проба на конго), охлаждают, отсасывают осадок на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат.

Выход—около 12 *г* кислоты (60% по отношению к сырой кислоте).

Очищенная тетрагидротерефталевая кислота плавится при той же температуре, что и неочищенная, и поэтому температура плавления не может характеризовать степень ее чистоты. Показателем степени чистоты служит определение ее кислотного эквивалента.

Примечания

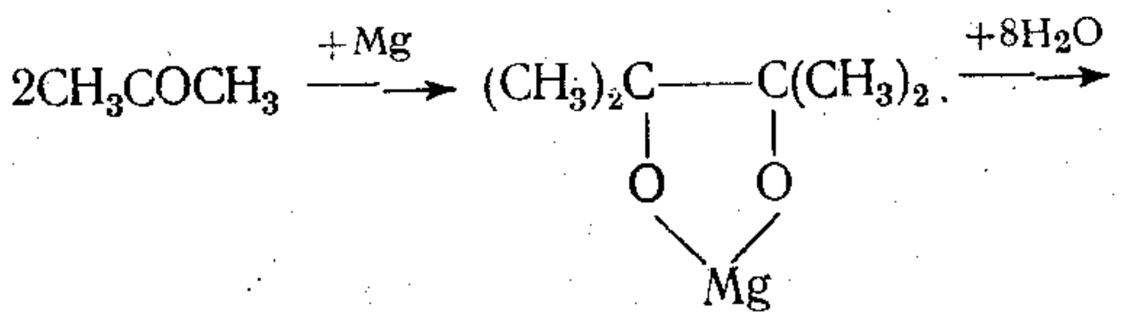
1. Применять для восстановления большие порции эфира не рекомендуется, так как продолжительность реакции увеличивается. Вместо эфира для восстановления можно брать эквивалентное количество (21,4 *г*) терефталевой кислоты. В этом случае амальгаму натрия начинают добавлять сразу после растворения кислоты в растворе едкого натра.

2. Фенолфталеин лучше добавить только после использования половины вычисленного количества кислоты, так как в начале реакции раствор едкого натра настолько концентрирован, что окраска не появляется. Под конец нейтрализацию следует вести 10%-ной соляной кислотой.

3. Кремнекислота образуется за счет растворения стекла в горячем растворе едкого натра во время восстановления.

4. Перегонка с водяным паром необходима для отделения летучего сложного эфира *n*-толуиловой кислоты.

182. ГИДРАТ ПИНАКОНА*



$$2CH_3COCH_3 \xrightarrow{+Mg} (CH_3)_2C(O)\,Mg\,(O)C(CH_3)_2 \xrightarrow{+8H_2O} (CH_3)_2C(OH)C(OH)(CH_3)_2 \cdot 6H_2O + Mg(OH)_2$$

(см.[48-50])

Реактивы

Ацетон	60 *г* (76 *мл*)
Магний, стружка	8 *г*
Бензол	180 *г* (200 *мл*)
Хлорная ртуть	9 *г*

Аппаратура

Колбы круглодонные	емк. 200 и 500 *мл*
Воронка капельная	емк. 100 *мл*
Холодильник обратный	вн. ⌀ ~12 *мм*
Холодильник Либиха	
Трубка с $CaCl_2$	
Баня водяная	
Колба Бунзена	
Воронка Бюхнера	

В круглодонную колбу емкостью 500 *мл* (примечание 1), снабженную капельной воронкой и обратным холодильником (с внутренней трубкой диаметром ~12 *мм*), закрытым трубкой с $CaCl_2$ (примечание 2), помещают 8 *г* (0,33 грамм-атома) магниевых стружек и 80 *мл* абсолютного бензола (примечание 3). Колбу помещают в баню с проточной водой и из капельной воронки приливают раствор 9 *г* хлорной ртути в 40 *г* (50,5 *мл* 0,7 моля) ацетона (примечание 4) вначале очень медленно, а затем, когда реакция уже начнется, быстрее (примечание 5). В некоторых случаях реакция начинается только после добавления большей части раствора и тогда проходит слишком бурно; в этом случае колбу необходимо охлаждать водой.

По окончании первой бурной фазы реакции в колбу добавляют смесь 20 *г* (26 *мл*, 0,34 моля) ацетона и 20 *мл* бензола (примечание 6). Когда реакция начинает затихать, колбу нагревают на водяной бане до полного окончания реакции, которая продолжается около 1 часа. К этому времени образовавшийся пинаколят магния разбухает и заполняет $^3/_4$ объема колбы. Обратный холодильник снимают и колбу сильно встряхивают, чтобы раздробить ее содержимое. Затем снова присоединяют холодильник, нагревают колбу еще в течение 1 часа, приливают из капельной воронки 20 *мл* воды и нагревают еще 1 час, время от времени встряхивая колбу. Смесь охлаждают до температуры 50° и фильтруют через воронку Бюхнера.

Твердый осадок снова переносят в колбу, нагревают в течение 10 минут с 50 *мл* абсолютного бензола (для растворения остатка пинакона) и снова фильтруют. Оба фильтрата—водный и бензольный—объединяют, отфильтровывают выделившийся гидрат окиси магния, отгоняют ацетон, упаривая раствор до половины его объема, и снова фильтруют. К бензольному раствору добавляют 30 *мл* воды и охлаждают до температуры 10—15°. Выделившийся гидрат пинакона через 0,5 часа отсасывают и промывают бензолом (лучше всего отфуговать в центрифуге с корзинкой). Продукт сушат при комнатной температуре (примечание 7).

Выход гидрата пинакона (примечание 8) составляет 30—35 *г* (40—50% от теоретического).

Гидрат пинакона образует бесцветные иглы с запахом камфары и

---

* Проверил J. Ciechanowski

т. пл. 45—46°; он хорошо растворим в горячей воде, спирте и эфире (примечание 9).

Если к гидрату пинакона добавить бензол и подвергнуть смесь перегонке, бензол отгоняется вместе с водой и остается безводный пинакон — гигроскопическое вещество с т. пл. 43° и т. кип. 172,8°. Под действием серной кислоты при нагревании он перегруппировывается в пинаколин.

Примечания

1. При восстановлении ацетона амальгамированным магнием образуется пинакон $(CH_3)_2C(OH)C(OH)(CH_3)_2$ вместе с небольшим количеством изопропилового спирта $(CH_3)_2CHOH$. Пинакон выделяется в виде гексагидрата $C_6H_{14}O_2 \cdot 6H_2O$. Амальгамированный магний получается при действии хлорной ртути на магний.

2. Реакционную смесь необходимо все время оберегать от доступа влаги. В противном случае магний покрывается слоем окиси или гидрата окиси, что затрудняет реакцию.

3. Можно применять технический бензол, предварительно перегнав его и отбросив предгон, содержащий воду.

4. Ацетон должен быть совершенно сухим. Его нужно сушить 3 дня над хлористым кальцием, время от времени встряхивая. Если ацетон хорошо высушен, реакция начинается немедленно.

5. Реакция должна проходить в возможно короткий срок, в противном случае выход пинакона уменьшается. Нужно, однако, следить, чтобы пары ацетона полностью конденсировались в холодильнике.

6. Вторую порцию ацетона и бензола нужно добавить, прежде чем смесь перестанет кипеть. Если же этот момент упущен, то для того, чтобы реакция вновь началась, нужно нагреть колбу.

7. Пинакон следует сушить при комнатной температуре. При более высокой температуре он может расплавиться и улетучиться.

8. Гидрат пинакона, полученный описанным способом, загрязнен небольшим количеством летучих органических соединений ртути, пары которых очень ядовиты. Эти соединения можно удалить путем расплавления продукта под слоем бензола с последующим охлаждением при хорошем перемешивании и отделением чистого гидрата пинакона.

9. Иногда продукт имеет слегка желтоватую окраску. Для очистки его растворяют в равном количестве воды, обрабатывают активированным углем, фильтруют и охлаждают фильтрат льдом. Потери составляют около 5%.

183. β-ФЕНИЛЭТИЛОВЫЙ СПИРТ*

$$C_6H_5CH_2COOC_2H_5 \xrightarrow[Na,\ C_2H_5OH]{H} C_6H_5CH_2CH_2OH + C_2H_5OH \quad (см.^{51-54})$$

Реактивы

Этиловый эфир фенилуксусной кислоты (см. работу 122, стр. 385)	50 *г*
Ксилол технический	104 *г* (120 *мл*)
Натрий, металлический	45 *г*
Спирт, абсолютный	350 *г* (444 *мл*)
Бензол	
Сульфат магния, безводный	

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 3 *л*
Колба Клайзена	емк. 100 *мл*
Холодильник обратный	дл. 2 *м* вн. ⌀ 3 *см*
Воронки капельные	емк. 50 и 300 *мл*
2 трубки с $CaCl_2$	
Холодильник Либиха	
Мешалка с ртутным затвором	
Баня масляная	
Прибор для перегонки в вакууме	

* Проверил J. Ciechanowski.

Прибор состоит из круглодонной трехгорлой колбы емкостью 3 *л*, снабженной мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником длиной 2 *м* с внутренней трубкой диаметром 3 *см*, закрытым трубкой с $CaCl_2$, и капельной воронки, также закрытой трубкой с $CaCl_2$ (примечание 1); колбу помещают в масляную баню. В колбу помещают 120 *мл* технического ксилола (предварительно высушенного над хлористым кальцием и затем над натрием) и 42 *г* (1,8 грамм-атома) натрия. Баню нагревают до тех пор, пока натрий под ксилолом не расплавится (т. пл. натрия 97,5°), после чего включают мешалку. При перемешивании натрий разбивается на очень мелкие капли. Баню удаляют и, не прерывая перемешивания, охлаждают содержимое колбы до температуры 60°, после чего по возможности быстро добавляют из капельной воронки раствор 50 *г* (около 0,3 моля) этилового эфира фенилуксусной кислоты в 150 *г* абсолютного спирта (примечание 2), а затем через холодильник приливают еще 200 *г* абсолютного спирта. После того как реакция замедлится, колбу нагревают на водяной бане до полного растворения натрия. Затем отгоняют в вакууме спирт и ксилол, а остаток в колбе разбавляют водой и извлекают фенилэтиловый спирт бензолом. Бензольную вытяжку сушат над безводным сульфатом магния, удаляют растворитель и перегоняют фенилэтиловый спирт из колбы Клайзена, собирая фракцию, кипящую при температуре 116—118°/25 *мл* рт. ст. (примечание 3).

Выход—около 25 *г* (около 67% от теоретического).

β-Фенилэтиловый спирт—бесцветная жидкость с запахом розы. Кипит при температуре 220—222°/740 *мм* рт. ст., 104°/12 *мм* рт. ст., 93°/6 *мм* рт. ст.; растворяется в 60 частях воды и в 2 частях 50%-ного спирта.

Присутствует в розовой воде, полученной при перегонке лепестков роз с водяным паром, а также в гераниевом и нероловом маслах.

Примечания

1. Вся аппаратура, предназначенная для выполнения описываемого синтеза, должна быть совершенно сухой. От соблюдения этого условия зависит успех реакции. То же относится и к применяемым реактивам. Минимальные количества едкого натра, образующиеся в присутствии влаги, вызывают гидролиз эфира и сильно уменьшают выход спирта.

2. Абсолютный спирт не должен содержать воды более 0,05%.

3. β-Фенилэтиловый спирт можно очистить через его кристаллическое соединение с хлористым кальцием. Для этой цели спирт добавляют к безводному хлористому кальцию, причем выделяется тепло и образуется кристаллическое соединение. По истечении нескольких часов смесь отмывают петролейным эфиром (с т. кип. 60—80°) от примесей, которые не реагируют с хлористым кальцием. Твердое вещество разлагают водой со льдом, извлекают фенилэтиловый спирт эфиром, эфирную вытяжку сушат над безводным сульфатом магния, отгоняют эфир и перегоняют фенилэтиловый спирт в вакууме.

β-Фенилэтиловый спирт можно очистить также путем этерификации его борной, фталевой, малеиновой или щавелевой кислотами, освобождаясь от загрязнений посредством перегонки эфира в вакууме, и последующей регенерации β-фенилэтилового спирта гидролизом очищенного эфира.

Другие методы получения

β-Фенилэтиловый спирт можно также получить восстановлением фенилуксусного альдегида[55, 56], восстановлением глицеринового эфира фе-

нилуксусной кислоты натрием в растворе амилового спирта[57], действием бромистого фенилмагния на этиленхлоргидрин[58] или действием окиси этилена на бензол в присутствии хлористого алюминия[59].

184. АНИЛИН

Метод а. Восстановление оловом в присутствии соляной кислоты*

$$2C_6H_5NO_2 + 3Sn + 14HCl \longrightarrow 2C_6H_5NH_2 \cdot HCl + 3SnCl_4 + 4H_2O$$

$$C_6H_5NH_2 \cdot HCl + NaOH \longrightarrow C_6H_5NH_2 + NaCl + H_2O \quad (\text{см.}^{60})$$

Реактивы		Аппаратура	
Нитробензол (см. работу 21, стр. 214)	18,5 *г*	Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Олово гранулированное	36 *г*	Воронка делительная	емк. 500 *мл*
Соляная кислота, концентрированная	80 *мл*	Баня водяная	
Едкий натр	45 *г*	Колба перегонная	емк. 250 *мл*
Эфир	120 *мл*	Холодильник воздушный	
Едкое кали	5 *г*	Холодильник Либиха	
Поваренная соль		Прибор для перегонки с паром	

В круглодонной колбе емкостью 500 *мл*, снабженной воздушным холодильником, встряхивают 18,5 *г* (0,15 моля) нитробензола (примечание 1), 36 *г* (0,35 грамм-атома) гранулированного олова и 10 *мл* концентрированной соляной кислоты. Через несколько минут смесь сильно разогревается и начинает кипеть. В случае слишком бурного течения реакции колбу нужно охладить водой. Постепенно в колбу добавляют небольшими порциями соляную кислоту, причем кипение смеси должно поддерживаться за счет тепла реакции. После добавления всего количества кислоты колбу нагревают на водяной бане в течение 1 часа. К еще теплому раствору осторожно добавляют небольшими порциями 45 *г* едкого натра в 90 *мл* воды и из горячей смеси отгоняют анилин с водяным паром до появления совершенно прозрачного дистиллята. Из дистиллята анилин высаливают поваренной солью, добавляя на каждые 100 *мл* дистиллята 20—25 *г* соли. Затем извлекают его 3 раза эфиром (первая порция—60 *мл*, а следующие—по 30 *мл*). Полученную эфирную вытяжку сушат над едким кали, отгоняют эфир и перегоняют анилин, применяя воздушный холодильник (примечание 2), собирают фракцию с т. кип. 184°.

Выход анилина—12 *г* (50% от теоретического).

Примечания

1. При проведении реакции с большим количеством нитробензола следует снабдить колбу обратным холодильником, капельной воронкой и механической мешалкой.

2. Для обесцвечивания анилин очень хорошо перегонять над небольшим количеством цинковой пыли.

Метод б. Восстановление железом в присутствии соляной кислоты*

$$C_6H_5NO_2 + 3Fe + 7HCl \longrightarrow C_6H_5NH_2 \cdot HCl + 3FeCl_2 + 2H_2O$$

Реактивы		Аппаратура	
Нитробензол (см. работу 21, стр. 214)	18,5 *г*	Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Железо, опилки	30 *г*	Воронка делительная	емк. 500 *мл*
Соляная кислота, концентрированная	80 *мл*	Баня водяная	
		Сетка защитная	

* Проверила Z. Żmudzka.

Едкий натр	45 *г*	Колба перегонная	емк. 250 *мл*
Эфир	120 *мл*	Холодильник воздушный	
Едкое кали	5 *г*	Холодильник Либиха	
Поваренная соль			

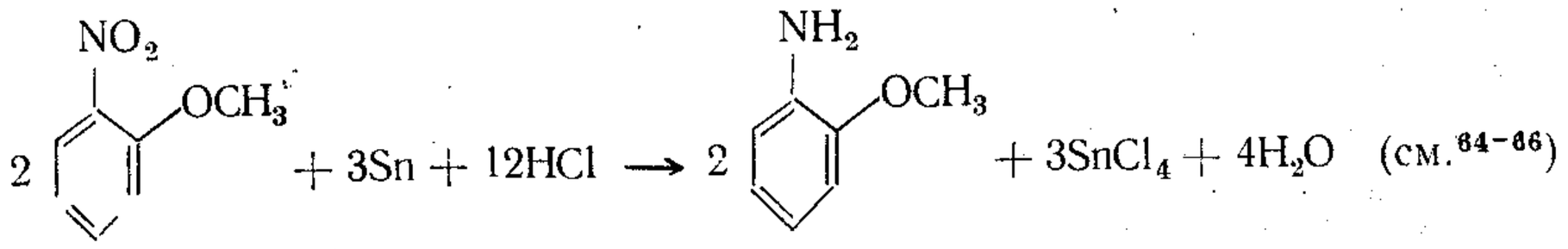
В колбу емкостью 500 *мл*, снабженную воздушным холодильником и содержащую 18,5 *г* (0,15 моля) нитробензола и 30 *г* (0,55 грамм-атома) железных опилок, вливают небольшими порциями (не более чем по 1—2 *мл*) соляную кислоту. Смесь сильно разогревается и начинает кипеть. В случае слишком бурного течения реакции колбу охлаждают водой. После введения приблизительно 30 *мл* кислоты остальное количество ее можно вводить большими порциями. Затем колбу нагревают на водяной бане в течение 1 часа. В дальнейшем поступают так, как указано в предыдущей методике.

Другие методы получения

Анилин можно также получать электровосстановлением нитробензола[61], из фенола при нагревании его с аммиаком под давлением[62] или из калиевой соли бензолсульфокислоты и амида натрия[63].

185. *о*-АНИЗИДИН*

(метиловый эфир 2-аминофенола)



(см.[64-66])

Реактивы

о-Нитроанизол (см. работу 88, стр. 346)	60 *г*
Олово	94 *г*
Соляная кислота, концентрированная	212 *мл*
Этиловый эфир	200 *мл*
Едкое кали	
Едкий натр, технический	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 1 *л*
Колба перегонная	емк. 500 *мл*
Воронка делительная	
Холодильник Либиха	
Прибор для перегонки с паром	
Холодильник воздушный	
Баня водяная	

В круглодонную колбу емкостью 1 *л*, снабженную воздушным холодильником, помещают 60 *г* (0,39 моля) *о*-нитроанизола и 94 *г* измельченного олова; затем приливают небольшими порциями соляную кислоту, поддерживая смесь в состоянии кипения. При этом колбу необходимо время от времени встряхивать и в случае слишком бурного течения реакции охлаждать ее водой. После добавления всего количества кислоты колбу нагревают в течение двух часов на водяной бане, затем охлаждают, реакционную смесь подщелачивают, осторожно добавляя небольшими порциями раствор едкого натра, и отгоняют *о*-анизидин с водяным паром.

Отслоившийся в дистилляте *о*-анизидин отделяют в делительной воронке, а водный раствор извлекают 200 *мл* эфира; вытяжку присоединяют к основной порции *о*-анизидина. Полученный раствор сушат над едким кали, переносят в перегонную колбу емкостью 500 *мл*, отгоняют эфир на водяной бане и перегоняют *о*-анизидин, собирая фракцию, кипящую в интервале 218—228°, в виде светло-желтого масла.

Выход (примечание 1) — 31 *г* (65% от теоретического).

---

* Проверили E. Borowski, B. Liberek, Z. Ledóchowski.

о-Анизидин—бесцветная или желтоватая жидкость, нерастворимая в воде и растворимая в этиловом спирте и эфире.

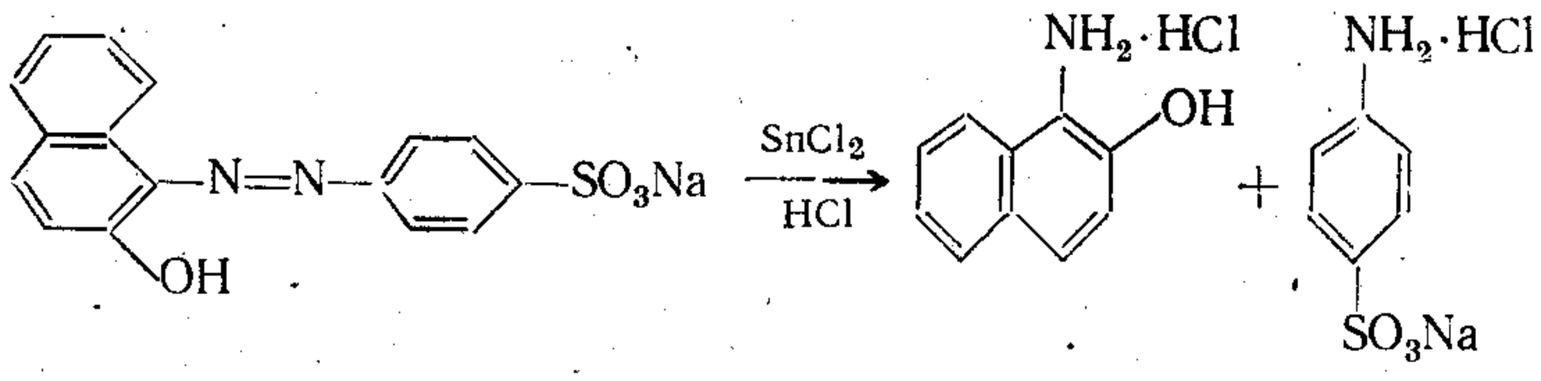
Примечание

1. При восстановлении *о*-нитроанизола оловом и соляной кислотой наряду с *о*-анизидином образуется немного 5-хлор-2-аминоанизола.

Другие методы получения

о-Анизидин получают восстановлением *о*-нитроанизола железом и соляной кислотой[67] или спиртовым раствором дисульфида натрия[68].

186. ХЛОРГИДРАТ 1-АМИНО-2-НАФТОЛА*



Реактивы

Кислотный оранжевый (см. работу 175, стр. 481)	70 *г*
Хлористое олово	90 *г*
Соляная кислота	250 *мл*

Аппаратура

Стакан химический	емк. 500 *мл*
Колба толстостенная	
Мешалка	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	

В стакан емкостью 500 *мл* помещают раствор 90 *г* (0,4 моля) хлористого олова в 180 *мл* соляной кислоты (примечание 1) и небольшими порциями приливают горячий раствор 70 *г* (0,2 моля) кислотного оранжевого в 250 *мл* воды. Восстановление происходит немедленно, и жидкость обесцвечивается. Затем приливают еще 70 *мл* соляной кислоты, после охлаждения отсасывают выделившийся осадок хлоргидрата 1-амино-2-нафтола и промывают его до исчезновения ионов Cl^-. Полученный продукт для очистки растворяют в небольшом количестве горячей воды, насыщенной двуокисью серы, а затем высаживают концентрированной соляной кислотой хлоргидрат 1-амино-2-нафтола.

Выход—25 *г* (64% от теоретического).

1-Амино-2-нафтол неустойчив и легко окисляется. Его получают и хранят в виде хлоргидрата, т. пл. 226,5°.

Примечание

1. Восстановление нужно вести при энергичном перемешивании. Работу проводят в вытяжном шкафу.

Другие методы получения

1-Амино-2-нафтол получают восстановлением кислотного оранжевого гидросульфитом натрия[69], восстановлением α-нитрозо-β-нафтола сероводородом[70] или гидросульфитом натрия[71] или восстановлением фенилазо-β-нафтола хлористым оловом[72].

* Проверил Z. Żmudzka.

187. *о-* И *п*-ТОЛУИДИНЫ*

$$(o\text{- и } n\text{-})\,CH_3C_6H_4NO_2 \xrightarrow{Fe+HCl} (o\text{- и } n\text{-})\,CH_3C_6H_4NH_2 \quad (\text{см.}^{73})$$

Реактивы

Смесь *о-* и *п*-нитротолуола (см. работу 22, стр. 215)	54 *г*
Железо, опилки	60 *г*
Соляная кислота, концентрированная	23,8 *г* (20 *мл*)
Едкое кали	30 *г*
Бензол	356 *г* (400 *мм*)
Щавелевая кислота, кристаллическая	15 *г*
Цинковая пыль	1 *г*
Ацетат натрия, кристаллический	10 *г*
Едкий натр	
Карбонат натрия, безводный	10 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 750 *мл*
Колба перегонная	емк. 100 *мл*
Холодильник воздушный	
Воронка делительная	емк. 2 *л*
Воронка капельная	емк. 50 *мл*
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Баня водяная	
Мешалка механическая	

В круглодонную колбу емкостью 750 *мл*, снабженную мешалкой, воздушным холодильником и термометром, помещают 60 *г* мелких обезжиренных железных опилок (примечание 1), 450 *мл* воды и 5 *мл* концентрированной соляной кислоты. Колбу нагревают на водяной бане до температуры 70°, включают мешалку и через отверстие, в которое на пробке вставлен воздушный холодильник, вливают 1 *мл* смеси *о-* и *п*-нитротолуола, полученной при нитровании толуола. При этом температура реакционной смеси сразу повышается. Затем приливают еще 54 *г* (около 0,4 моля) смеси нитротолуолов небольшими порциями, по 1—2 *мл*, при энергичном перемешивании и с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы поддерживалась в интервале 80—90°.

Для окончания реакции смесь, при перемешивании, нагревают до температуры 95°. Об окончании реакции судят по полному растворению пробы реакционной массы в разбавленной соляной кислоте и по отсутствию характерного запаха нитросоединений, напоминающего запах миндаля.

Затем реакционную массу осторожно нейтрализуют карбонатом натрия (около 10 *г*) и перегоняют с водяным паром до тех пор, пока проба дистиллята не перестанет мутнеть при добавлении концентрированного раствора едкого натра, после чего отгоняют еще около 100 *мл* дистиллята и прекращают перегонку. Дистиллят переносят в делительную воронку, добавляют поваренную соль из расчета 20 *г* соли на каждые 100 *мл* дистиллята и встряхивают до полного растворения соли. Раствор четыре раза извлекают бензолом (порциями по 100 *мл*), бензольную вытяжку сушат над едким кали и перегоняют из небольшой (емкостью 100 *мл*) перегонной колбы, подливая в колбу раствор из капельной воронки. После отгонки бензола капельную воронку убирают, к остатку добавляют щепотку цинковой пыли, вставляют в колбу термометр и перегоняют, собирая фракцию, кипящую при температуре 194—195°.

Выход смеси, состоящей из приблизительно 63% *о*-толуидина, 35% *п*-толуидина и ~2% *м*-толуидина,—около 35 *г*. Содержание *о*-толуидина определяют по удельному весу смеси, пользуясь данными табл. 22 (см. стр. 511).

Разделение *о-* и *п*-толуидинов

После определения содержания *о-* и *п*-толуидина в полученной смеси готовят раствор щавелевой кислоты из расчета 13 *г* кристаллической

* Проверил J. Ciechanowski.

щавелевой кислоты и 130 *мл* воды на каждые 10 *г* о- и *п*-толуидина; к раствору приливают соляную кислоту из расчета 3,4 *г* хлористого водорода на каждые 10 *г* о-толуидина (около 7,5 *мл* кислоты $d=1,19$). В этот раствор, при перемешивании, вливают смесь толуидинов, причем сразу начинает выделяться оксалат *п*-толуидина. Смесь оставляют на два часа при температуре 10°, фильтруют, фильтрат сохраняют, а осадок промывают небольшим количеством холодной воды.

Оксалат *п*-толуидина подщелачивают раствором NaOH до сильнощелочной реакции и отгоняют *п*-толуидин с водяным паром.

Дистиллят сильно охлаждают и отфильтровывают выделившийся кристаллический *п*-толуидин, который для дальнейшей очистки можно перекристаллизовать из легкого бензина.

Фильтрат, оставшийся после отделения оксалата *п*-толуидина, разбавляют раствором (1 : 4) кристаллического ацетата натрия до растворения выделившегося осадка, приливают еще 10 *мл* этого раствора и оставляют на 0,5 часа, после чего отфильтровывают выделившийся осадок (остатки оксалата *п*-толуидина и немного оксалата *о*-толуидина).

Прозрачный фильтрат, содержащий оксалат *о*-толуидина, тщательно нейтрализуют карбонатом натрия и отгоняют *о*-толуидин с водяным паром. К дистилляту добавляют безводный карбонат натрия, экстрагируют несколько раз бензолом, сушат над едким кали и отгоняют бензол из маленькой перегонной колбы, подливая раствор из капельной воронки. Затем добавляют немного цинковой пыли и перегоняют *о*-толуидин, собирая фракцию, кипящую при температуре 198—200°.

Выход *о*- и *п*-толуидина—около 35 *г* (около 83% теоретического). Потери при разделении изомеров составляют 20%.

о-Толуидин—бесцветная жидкость со своеобразным запахом и т. кип. 199,8°, мало растворим в воде и хорошо растворим в спирте и эфире. *о*-Толуидин образует крупные бесцветные пластинки с т. пл. 45° и т. кип. 200,3°; он плохо растворим в воде и хорошо растворим в спирте и эфире. Оба изомера темнеют под действием воздуха и света. Соли толуидина растворяются в воде и их растворы имеют кислую реакцию.

Примечание

1. Железные опилки должны быть мелкими и чистыми. Для обезжиривания их нужно промыть эфиром и высушить на воздухе.

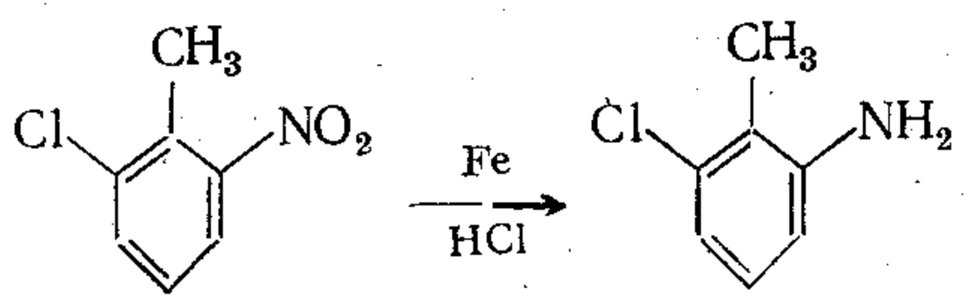
Таблица 22

Зависимость между удельным весом смеси толуидинов и содержанием в ней *о*-толуидина*

d^{15}	*о*-Толуидин %	d^{15}	*о*-Толуидин %	d^{15}	*о*-Толуидин %
1,0013	80	0,9999	68,5	0,9985	58
1,0012	79,5	0,9998	68	0,9984	57,5
1,0011	78,5	0,9997	67	0,9983	56,5
1,0010	77,5	0,9996	66,5	0,9982	56
1,0009	77	0,9995	65,5	0,9981	55
1,0008	76	0,9994	65	0,9980	54,5
1,0007	75	0,9993	64	0,9979	54
1,0006	74	0,0992	63	0,9978	53
1,0005	73	0,9991	62	0,9977	52,5
1,0004	72,5	0,9990	61,5	0,9976	51,5
1,0003	72	0,9989	61	0,9975	51
1,0002	71	0,9988	60	0,9974	50
1,0001	70	0,9987	59		
1,0000	69	0,9986	58,5		

* Остаток после вычитания из 100 принимают за процентное содержание *п*-толуидина.

188. 6-ХЛОР-2-АМИНОТОЛУОЛ*



Реактивы

6-Хлор-2-нитротолуол (т. пл. 33—35°) (см. работу 11, стр. 192)	172 *г*
Железные опилки, мелкие	200 *г*
Соляная кислота, концентрированная	30 *г*
Карбонат натрия, безводный	30 *г*

Аппаратура

Котел железный или медный	емк. 1 *л*
Мешалка механическая	
Гильза для термометра	
Воронка капельная	емк. 250 *мл*
Холодильник обратный	
Колба круглодонная	емк. 1 *л*
Прибор для перегонки с паром	
Пароперегреватель	
Холодильник Либиха	дл. 80 *см*
Колба Клайзена	емк. 500 *мл*
Колба перегонная	емк. 250 *мл*
Колба коническая	емк. 500 *мл*

В железный или медный котел емкостью 1 *л*, снабженный сильной механической мешалкой, доходящей до дна, термометром в гильзе, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 200 *г* железных опилок и 200 *мл* воды, включают мешалку, добавляют 30 *г* концентрированной соляной кислоты и нагревают на пламени горелки до температуры кипения жидкости. Каплю раствора переносят на фильтровальную бумагу—появляется бесцветное пятно; на границе соприкосновения этого пятна с каплей 10%-ного раствора сульфида натрия должна образоваться темно-серая полоска. К реакционной смеси в течение двух часов приливают из капельной воронки 172 *г* (1 моль) 6-хлор-2-нитротолуола.

Температуру реакционной массы поддерживают в интервале 98—100°, причем в холодильнике должна происходить заметная конденсация. По окончании добавления нитрохлортолуола смесь перемешивают еще 15 минут и берут пробу на конец реакции. Капля раствора должна давать на бумаге черное пятно со светлым, но не с желтым ободком; не должно быть также запаха нитросоединения.

По окончании восстановления удаляют горелку и капельную воронку и к смеси осторожно добавляют 30 *г* карбоната натрия. Затем реакционную массу переносят в колбу емкостью 1 *л* для перегонки с водяным паром и нагревают на масляной бане до температуры 200°. Когда отгонится вода, включают перегретый до 130—150° пар и отгоняют хлораминотолуол. После отделения полученного масла в делительной воронке его перегоняют в вакууме из колбы Клайзена емкостью 500 *мл*, собирая фракцию, кипящую в интервале 129—130°/18 *мм* рт. ст. (245°/760 *мм* рт. ст.).

Выход 6-хлор-2-аминотолуола составляет 120—125 *г* (85—90% от теоретического); бесцветное масло.

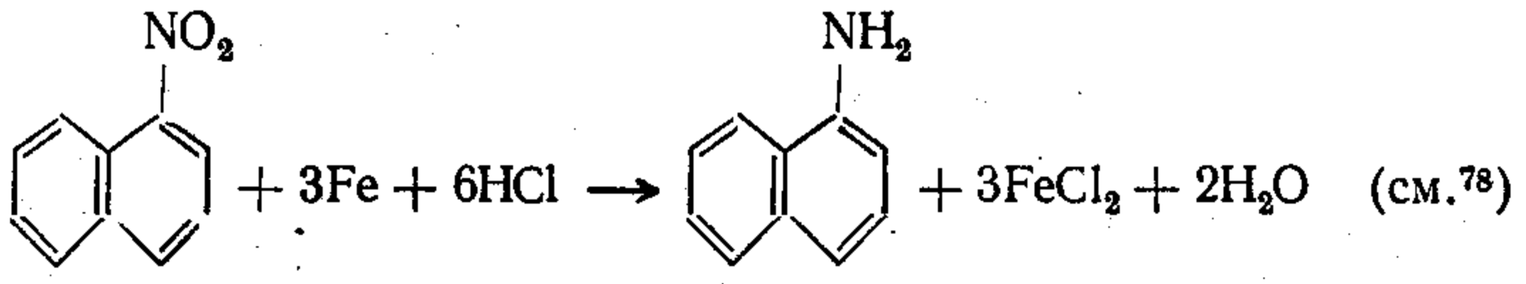
Другие методы получения

6-Хлор-2-аминотолуол получают разными способами восстановления 6-хлор-2-нитротолуола[74—77].

---

* Проверил M. Russocki.

189. α-НАФТИЛАМИН*



$$C_6H_5NO_2 + 3Fe + 6HCl \rightarrow C_{10}H_7NH_2 + 3FeCl_2 + 2H_2O$$ (см.[78])

Реактивы		Аппаратура	
β-Нитронафталин (см. работу 24, стр. 218)	17,3 *г*	Стакан толстостенный	емк. 500 *мл*
Железо, опилки	20 *г*	Мешалка механическая	
Соляная кислота, концентрированная	2 *мл*	Воронка капельная	емк. 100 *мл*
Этиловый спирт, абсолютный	50 *мл*	Колба круглодонная	емк. 1 *л*
Карбонат натрия		Прибор для перегонки с паром	

В толстостенный стакан емкостью 500 *мл* помещают 20 *г* обезжиренных железных опилок и наливают нагретый до температуры 50° раствор 2 *мл* концентрированной соляной кислоты в 75 *мл* воды. При энергичном перемешивании к раствору в течение ~60 минут из капельной воронки приливают предварительно приготовленный раствор 17,3 *г* (0,1 моля) α-нитронафталина в минимальном (около 50 *мл*) количестве абсолютного этилового спирта. Температура реакционной смеси не должна превышать 75°. По окончании реакции отобранная проба должна полностью растворяться в разбавленной соляной кислоте. Смесь нагревают еще в течение 15 минут и подщелачивают карбонатом натрия. Затем смесь разбавляют равным объемом воды и перегоняют с перегретым до температуры 250° паром (примечание 1). Из дистиллята при охлаждении выпадают кристаллы α-нафтиламина, которые отфильтровывают на воронке Бюхнера.

Для дальнейшей очистки сырой продукт перегоняют в вакууме; чистый α-нафтиламин кристаллизуется в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 50°.

Выход составляет 10,5—11 *г* (75% от теоретического).

Примечание

1. В случае трудности выполнения операции перегонки с перегретым водяным паром α-нафтиламин можно легко выделить из нейтрального раствора, разбавляя его водой. Выделившийся α-нафтиламин отсасывают вместе с оставшимися железными опилками и осадок сушат на воздухе; высушенный продукт перегоняют в вакууме.

Другие методы получения

α-Нафтиламин получают восстановлением α-нитронафталина оловом и соляной кислотой[79] или нагреванием под давлением α-нафтола с сухим аммиаком[80, 81].

190. ФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИН*

$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow{H_2} C_6H_5NHOH + H_2O$$ (см.[82])

Реактивы		Аппаратура	
Нитробензол (см. работу 21, стр. 214)	24,6 *г*	Стакан толстостенный	емк. 1 *л*
Цинковая пыль	30 *г*	Мешалка механическая	
Хлористый аммоний	13 *г*	Колба Бунзена	
Поваренная соль	150 *г*	Воронка Бюхнера	емк. 250 *мл*
Этиловый эфир		Воронка делительная	емк. 250 *мл*
Петролейный эфир		Колба перегонная	
Бензол		Холодильник Либиха	
		Приемники	

* Проверил J. Zwierzchowski.

В толстостенный стакан емкостью 1 *л* помещают раствор 13 *г* (0,25 моля) хлористого аммония в 400 *мл* воды и 24,6 *г* (0,2 моля) свежеперегнанного нитробензола (примечание 1), включают мешалку и небольшими порциями (по ~3 *г*), при перемешивании, добавляют в течение 15 минут 30 *г* цинковой пыли с содержанием Zn около 90% (примечание 2). При этом температура реакционной массы повышается до 60°, для поддержания ее на этом уровне к раствору добавляют мелкие кусочки льда. После добавления последней порции цинковой пыли раствор перемешивают еще 15 минут до окончания реакции, о чем судят по исчезновению запаха нитробензола; температура реакционной массы не должна повышаться.

Теплый раствор отделяют от окиси цинка, фильтруя его через воронку Бюхнера; осадок промывают ~150 *мл* теплой воды, фильтрат насыщают 150 *г* поваренной соли и охлаждают в течение 1 часа охлаждающей смесью. Выделившийся при этом в виде светло-желтых кристаллов осадок фенилгидроксиламина отсасывают и сушат.

Для очистки фенилгидроксиламина от содержащихся в нем примесей минеральных солей (примечание 3) его извлекают эфиром. Полученный после удаления эфира фенилгидроксиламин можно перекристаллизовать из смеси бензола и петролейного эфира или из одного бензола. Очищенный таким образом препарат относительно устойчив; т. пл. 81° (с разложением).

Выход 16 *г* (75% от теории).

Примечания

1. Нитробензол не должен содержать кислот.

2. Цинковую пыль перед реакцией нужно проанализировать (см. стр. 497) и пересчитать содержание Zn на 90%-ный для определения количества, необходимого для реакций.

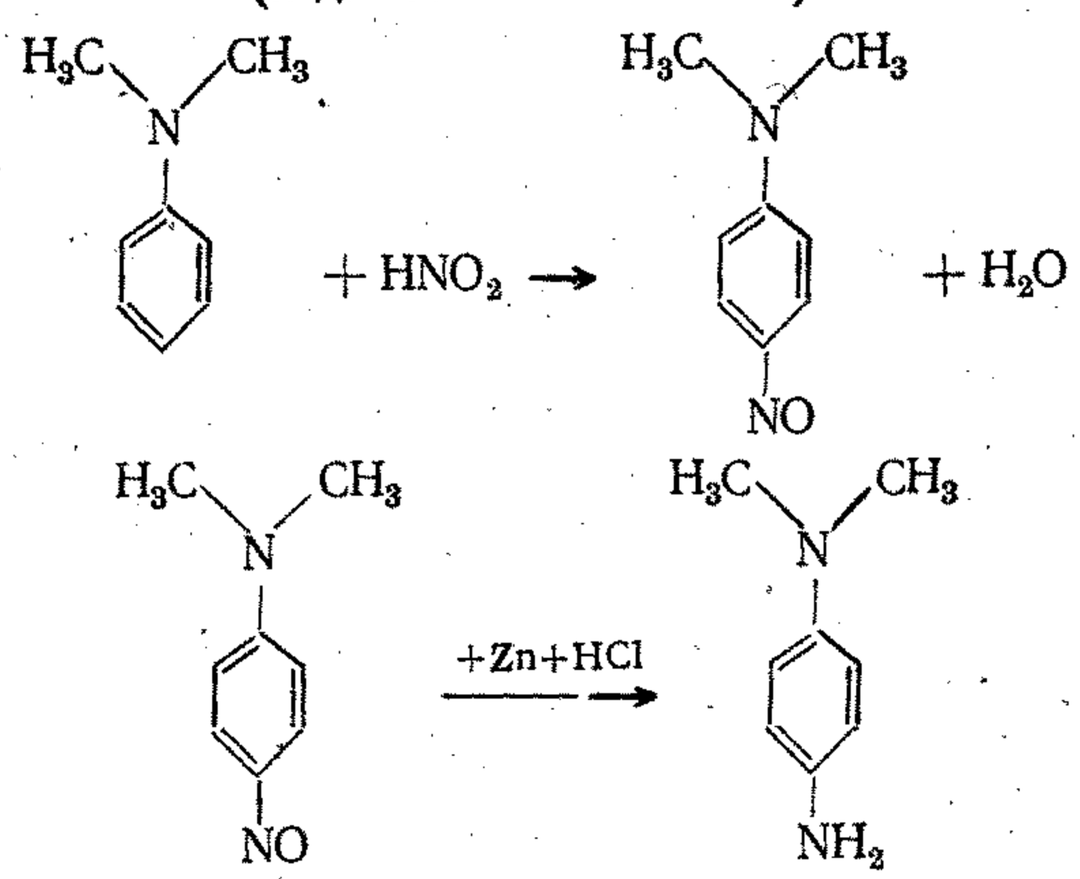
3. Вес сухого неочищенного продукта—около 29 *г*. Этот продукт очень легко в течение двух—трех часов разлагается. Неочищенным его можно оставлять только в случае немедленного использования, например для получения нитрозобензола или *n*-аминофенола.

Другие методы получения

Фенилгидроксиламин получают с хорошим выходом путем восстановления нитробензола сероводородом или гидросульфитом натрия при комнатной температуре[83] или восстановлением нитробензола амальгамой алюминия в растворе 90%-ного этилового спирта[84].

191. *n*-АМИНОДИМЕТИЛАНИЛИН*

(*n*-диметиламиноанилин)



* Проверил J. Woliński.

Реактивы

Диметиланилин	30 *г*
Нитрит натрия	18 *г*
Соляная кислота, концентрированная	250 *мл*
Цинковая пыль	40 *г*
Едкий натр, 25%-ный раствор	
Бензол	

Аппаратура

Стакан толстостенный	емк. 1,5 *л*
Мешалка механическая	
Воронка капельная	емк. 50 *мл*
Воронка делительная	емк. 2,5 *л*
Прибор для перегонки в вакууме	
Воронка с пористым дном	
Колба Бунзена	

В толстостенном стакане емкостью 1,5 *л*, помещенном в бане со льдом, растворяют, при перемешивании мешалкой, 30 *г* (0,25 моля) диметиланилина в 100 *мл* концентрированной соляной кислоты. Раствор охлаждают льдом с солью и, при температуре 0—5° и сильном перемешивании, постепенно приливают к нему из капельной воронки раствор 18 *г* (0,26 моля) нитрита натрия в 30 *мл* воды.

По окончании нитрозирования оранжевый раствор перемешивают еще в течение 30 минут, добавляют 150 *мл* концентрированной соляной кислоты и 150 *мл* воды. Затем, при сильном охлаждении и перемешивании, добавляют небольшими порциями 40 *г* (0,62 моля) цинковой пыли. Температура реакционной смеси при этом не должна превышать 25—30°. После полного обесцвечивания раствора, что происходит через 3—4 часа, его охлаждают, подщелачивают 25%-ным раствором едкого натра и отсасывают; фильтрат 8—10 раз извлекают бензолом и от вытяжки, без сушки, отгоняют азеотропную смесь бензол—вода, а остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при температуре 164—165°/43 *мм* рт. ст.

Выход *п*-аминодиметиланилина составляет 21—25,5 *г* (62,3—75,7% от теоретического).

п-Аминодиметиланилин—светло-желтая жидкость, застывающая в приемнике в виде крупных бесцветных кристаллов (примечание 1).

Примечание

1. *п*-Аминодиметиланилин на свету и при доступе воздуха быстро темнеет, поэтому целесообразно получать его в виде дихлоргидрата. Для этого амин растворяют в 50 *мл* сухого бензола и пропускают через раствор сильный ток сухого хлористого водорода до насыщения. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают сухим бензолом и сушат в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием и твердым едким натром.

Другие методы получения

п-Аминодиметиланилин получают восстановлением метилового оранжевого[85] или восстановлением *п*-нитродиметиланилина сульфидом натрия или калия[86].

192. ГИДРАЗОБЕНЗОЛ*

$$2C_6H_5NO_2 + 5Zn + 10NaOH \longrightarrow C_6H_5NHNHC_6H_5 + 5Zn(ONa)_2 + 4H_2O \quad (см.^{87})$$

Реактивы

Нитробензол (см. работу 21, стр 214)	24,6 *г*
Цинковая пыль	30 *г*
Едкий натр	25 *г*
Этиловый спирт	500 *мл*
Двуокись серы	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 750 *мл*
Насадка Аншютца	
Холодильник обратный	
Баня водяная	
Колба коническая	емк. 750 *мл*
Колба Бунзена	
Воронка Бюхнера	

* Проверил J. Zwierzchowski.

В горло круглодонной колбы емкостью 750 *мл* на пробке вставляют насадку Аншютца. Прямую трубку насадки закрывают пробкой (она служит для введения цинковой пыли), а боковую при помощи короткого кусочка резиновой трубки (около 10 *см*) соединяют с хорошо действующим обратным холодильником так, чтобы можно было легко и энергично встряхивать колбу. В колбу помещают теплый раствор 25 *г* едкого натра в 100 *мл* воды и раствор 24,6 *г* (0,2 моля) нитробензола в 50 *мл* этилового спирта. Сильно встряхивая колбу (примечание 1), небольшими порциями (по ~3 *г*) добавляют цинковую пыль, причем после добавления каждой порции кипение смеси усиливается (примечание 2). После введения всего количества цинка колбу помещают в водяную баню, добавляют 300 *мл* этилового спирта и нагревают до кипения (примечание 3). Гидрат окиси цинка и избыток цинковой пыли отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 50 *мл* горячего спирта. Фильтрат в закрытом сосуде помещают в баню с охлаждающей смесью и охлаждают в течение 1 часа. Выделившиеся кристаллы гидразобензола отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 30%-ным спиртом с добавлением небольшого количества водного раствора двуокиси серы до исчезновения щелочной реакции.

Полученный таким образом гидразобензол имеет вид почти бесцветных кристаллов; его сушат лучше всего в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием и бисульфитом натрия (примечание 4). После кристаллизации из этилового спирта, содержащего сероводород или двуокись серы, получают продукт с т. пл. 125° (примечание 5).

Выход—15 *г* (81,5 от теоретического).

Примечания

1. Сильное встряхивание необходимо для того, чтобы обеспечить хорошее перемешивание компонентов реакции (цинковая пыль быстро оседает на дно сосуда).

2. Реакционная смесь окрашивается в буро-красный цвет благодаря выделившемуся в первый момент азобензолу, который затем восстанавливается в гидразобензол.

3. Цинковую пыль добавляют так, чтобы реакционная смесь все время кипела; если реакция протекает слишком бурно, колбу охлаждают холодной водой, а если реакция идет слишком вяло—слегка подогревают на водяной бане.

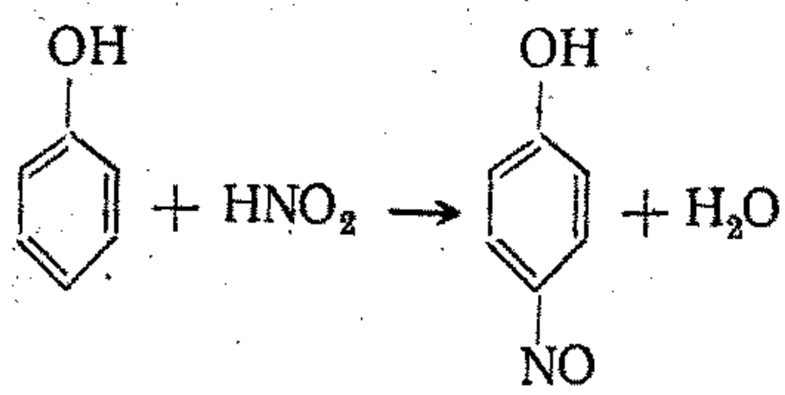
4. Присутствие бисульфита натрия предупреждает окисление за счет кислорода воздуха.

5. Гидразобензол очень легко окисляется на воздухе, поэтому такие операции, как фильтрование, нужно проводить очень быстро. Готовый препарат хранят в запаянных ампулах в атмосфере двуокиси углерода или азота.

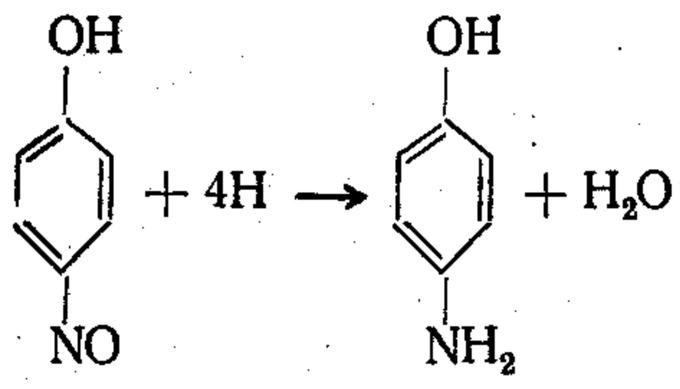
Другие методы получения

Гидразобензол получают из нитробензола электролитическим восстановлением в присутствии едкого кали[88], восстановлением амальгамой натрия в спиртовом растворе[89] и восстановлением азобензола[90].

193. *n*-АМИНОФЕНОЛ*



* Проверил M. Malawski.



Реактивы

Фенол (см. работу 153, стр. 442, и 162, стр. 459)	23,5 *г*
Едкий натр	10,6 *г*
Нитрит натрия	21,0 *г*
Серная кислота, концентрированная	59,0 *г*
Лед	
Аммиак, 25%-ный раствор	210 *мл*
Сульфит натрия	
Соляная кислота	
Бисульфит натрия или двуокись серы	
Активированный уголь	
Углекислый газ из баллона	
Сероводород из аппарата Киппа	

Аппаратура

Колба коническая широкогорлая	емк. 2 *л*
Колба коническая	емк. 500 *мл*
Мешалка механическая	
Воронка Бюхнера	
Колбы Бунзена	емк. 1 и 2 *л*
Воронка капельная	емк. 200 *мл*

А. *n*-Нитрозофенол

В растворе 10,6 *г* (0,27 моля) NaOH в 300 *мл* воды растворяют 23,5 *г* (0,25 моля) фенола. Отдельно приготовляют раствор 21,0 *г* (0,3 моля) $NaNO_2$ в 300 *мл* воды и разбавленный раствор серной кислоты (59 *г* концентрированной H_2SO_4 в 150 *мл* воды). Раствор фенолята натрия смешивают с раствором нитрита натрия и, если это необходимо, фильтруют. Перед началом нитрозирования оба раствора охлаждают до 0°. Коническую колбу емкостью 2 *л* закрывают пробкой, через которую проходят мешалка, доходящая почти до дна колбы, трубка для ввода двуокиси углерода, термометр и капельная воронка, отводная трубка которой погружена в жидкость. Колба должна быть герметически закрыта; температура реакционной смеси не должна превышать 0°.

В колбу через капельную воронку заливают смесь растворов фенолята натрия и нитрита натрия, промывают капельную воронку небольшим количеством холодной воды и наполняют ее раствором серной кислоты. Через раствор в колбе пропускают медленный ток двуокиси углерода, спустя несколько минут включают мешалку и начинают медленно приливать серную кислоту (в течение двух часов). По окончании добавления кислоты смесь перемешивают еще 2 часа и выделившийся осадок промывают 3 раза ледяной водой. *n*-Нитрозофенол, предназначенный для восстановления, нельзя сушить (так как может произойти осмоление); его применяют влажным. Выход сырого *n*-нитрозофенола—71% от теоретического.

Б. *n*-Аминофенол

Коническую колбу емкостью 500 *мл* закрывают пробкой, в которую вставляет термометр и две согнутые под прямым углом стеклянные трубки: одна из них доходит почти до дна колбы, у второй конец только немного выступает из пробки. В колбу вливают 210 *мл* 25%-ного раствора аммиака и при температуре не выше 50° добавляют полученный *n*-нитрозофенол; после добавления всего количества *n*-нитрозофенола колбу закрывают пробкой; доходящую до дна трубку соединяют с аппаратом Киппа и пропускают через раствор сильный ток сероводорода. Происходит

экзотермическая реакция, причем необходимо следить, чтобы температура реакционной массы поддерживалась в интервале 45—50°. Жидкость вначале мутнеет от выделившейся серы, затем сера растворяется и выделяется кристаллический *п*-аминофенол. Скорость пропускания сероводорода нужно регулировать таким образом, чтобы восстановление закончилось в течение 15 минут. По окончании насыщения сероводородом раствор оставляют на несколько часов при температуре 0°. Осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают ледяной водой, сушат на воздухе и получают около 15 *г* сырого *п*-аминофенола, содержащего около 2% серы.

Сырой *п*-аминофенол растворяют, слегка подогревая в небольшом избытке разбавленной соляной кислоты, и отфильтровывают нерастворимую серу. Фильтрат нагревают до кипения с активированным углем и к кипящей жидкости осторожно добавляют раствор сульфита натрия до слабощелочной реакции (pH=8), после чего фильтруют горячим через воронку с обогревом. Фильтрат должен быть бесцветным или светло-желтым. Его оставляют на несколько часов при температуре 0°, затем отсасывают выделившийся *п*-аминофенол, промывают осадок ледяной дистиллированной водой, содержащей немного бисульфита натрия или двуокись серы (примечание 1). Осадок сушат на воздухе или, лучше, в атмосфере инертного газа, например CO_2. Полученный таким образом *п*-аминофенол имеет вид белых пластинок или игл и плавится при температуре 184—186°.

Выход очищенного продукта—80—90% от теоретического.

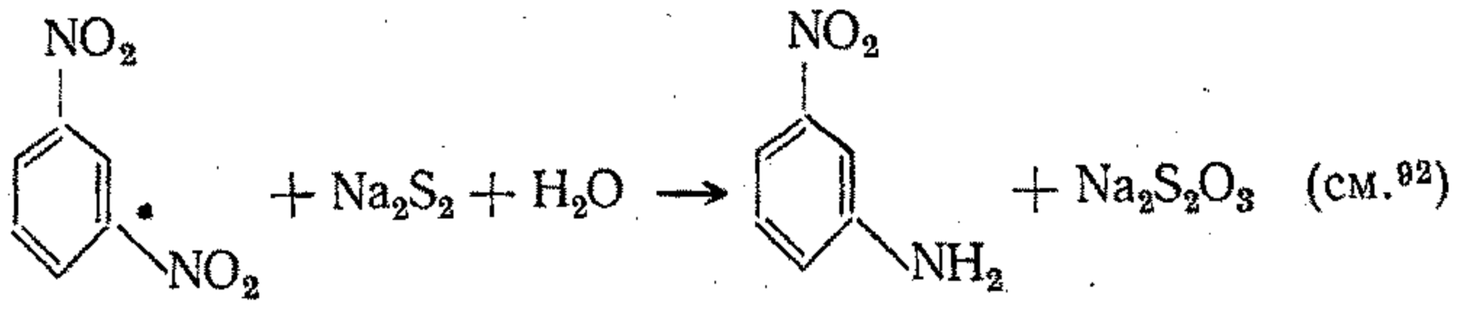
Примечание

1. *п*-Аминофенол образует с серной кислотой соль, растворимую в воде и устойчивую при низких температурах; поэтому удобнее пользоваться бисульфитом натрия.

Другие методы получения

п-Аминофенол получают также восстановлением *п*-нитрофенола и электролитическим восстановлением нитробензола[91].

194. *м*-НИТРОАНИЛИН*



Реактивы

м-Динитробензол (см. работу 25, стр. 219)	20 *г*
Едкий натр	9,6 *г*
Сера	8 *г*
Сероводород из аппарата Киппа	

Аппаратура

Колба коническая с пробкой и трубками для пропускания сероводорода	
Колбы конические	емк. 1 и 2 *л*
Воронка Бюхнера	
Колбы Бунзена	

А. Многосернистый натрий

4,8 *г* (0,12 моля) едкого натра растворяют в 100 *мл* воды и насыщают сероводородом. Количество поглощенного сероводорода должно составлять около 4,2 *г*. После насыщения сероводородом к раствору добавляют еще 4,8 *г* едкого натра (примечание 1) и 8,0 *г* хорошо измельченной серы и нагревают до температуры 60°. Сера растворяется почти полностью, и образуется красный раствор.

* Проверила J. Wąsowska.

Б. *м*-Нитроанилин

В коническую колбу емкостью 2 *л* помещают смесь 20 *г* (0,12 моля) *м*-динитробензола и 800 *мл* воды и нагревают ее на сетке до кипения. К кипящей смеси небольшими порциями в течение 10 минут приливают приготовленный раствор многосернистого натрия. После добавления первых порций этого раствора смесь окрашивается в очень темный цвет, который по мере восстановления переходит в оранжевый. Добавив все количество раствора многосернистого натрия, реакционную массу нагревают до кипения в течение 15 минут и фильтруют через складчатый фильтр для отделения серы. Из фильтрата сразу выделяется желтый кристаллический осадок. После охлаждения смеси холодной водой осадок отсасывают на воронке Бюхнера, три раза промывают холодной водой и сушат на воздухе. Сырой *м*-нитроанилин (выход—13 *г*, т. пл. 111—113°) обычно загрязнен серой, от которой освобождаются, перекристаллизовывая его из 600 *мл* воды.

Чистый *м*-нитроанилин кристаллизуется в виде желтых игл. с т. пл. 114—115°.

Выход—11 *г* (66% от теоретического).

Примечание

1. Вместо приготовленного таким образом раствора сульфида натрия можно растворить 20 *г* кристаллического $Na_2S \cdot 9H_2O$ в 100 *мл* воды; для этой цели нужно применять сульфид хорошего качества, сухой и сохраняемый в хорошо закупоренных склянках.

Другие методы получения

м-Нитроанилин получают восстановлением *м*-динитробензола сернистым аммонием[93] или гидросульфитом натрия[78].

195. ГИДРОКОРИЧНАЯ КИСЛОТА*

$$C_6H_5CH{=}CHCOONa \xrightarrow[\text{Электролиз}]{2[H^+]} C_6H_5CH_2CH_2COONa \quad (\text{см.}^{94})$$

$$C_6H_5CH_2CH_2COONa \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5CH_2CH_2COOH$$

Реактивы

Коричная кислота, чистая (см. работу 234, стр. 604)	50 *г*
Сульфат натрия, 7—8%-ный раствор	500 *мл*
Едкий натр	36,5 *г*
Серная кислота (d=1,1)	
Ртуть	

Аппаратура

Стакан толстостенный (⌀ 11,5 *см*, дно ⌀ 9,5 *см*, h 14 *см*)	емк. 1 *л*
Баня водяная (с холодной водой)	⌀ 5 *см*
Пористый цилиндр из обожженной глины (диафрагма ⌀5 *см*, h=9 *см*)	
Свинцовая пластинка (анод)	4,5×7,5 *см*
Стержень для подводки тока	
Проволока медная	⌀ 1 *мм*
Трубка тонкая резиновая (для изоляции медной проволоки)	
Источник постоянного тока (например, аккумулятор емкостью 20—22 ампер-часа)	
Амперметр	до 3 *а*
Реостат	на 3 *ома*
Прибор для перегонки в вакууме	

* Проверил J. Ciechanowski.

Реакцию ведут в толстостенном стакане *1* емкостью 1 *л* (диаметром около 11,5 *см* и высотой около 14 *см*), который служит электролизером (рис. 173). Стакан помещают в баню с холодной водой. Дно стакана (диаметром около 9,5 *см*) должно быть покрыто слоем ртути, которая служит катодом. Внутри стакана помещают пористый цилиндр из обожженной глины *2*, служащий диафрагмой (диаметром 5 *см* и высотой 9 *см*), дно которого должно почти касаться поверхности ртути. Внутри цилиндра помещают анод *3* из свинцовой пластинки со свинцовым стержнем *4* для подвода тока (примечание 1). Ток подводят к ртутному катоду при помощи толстой медной проволоки *5* (диаметром 1 *мм*), погруженной в ртуть на глубину 3 *мм* и хорошо изолированной над ее поверхностью тонкой резиновой трубкой; катодная жидкость не должна соприкасаться с медной проволокой. В катодном пространстве помещают хорошую мешалку *6*. Электроды соединяют с источником постоянного тока емкостью около 22 ампер-часов, обеспечивающим силу тока 1—2,5 *а*. В сеть включают также реостат *R* и амперметр *A* со шкалой на 3 *а*.

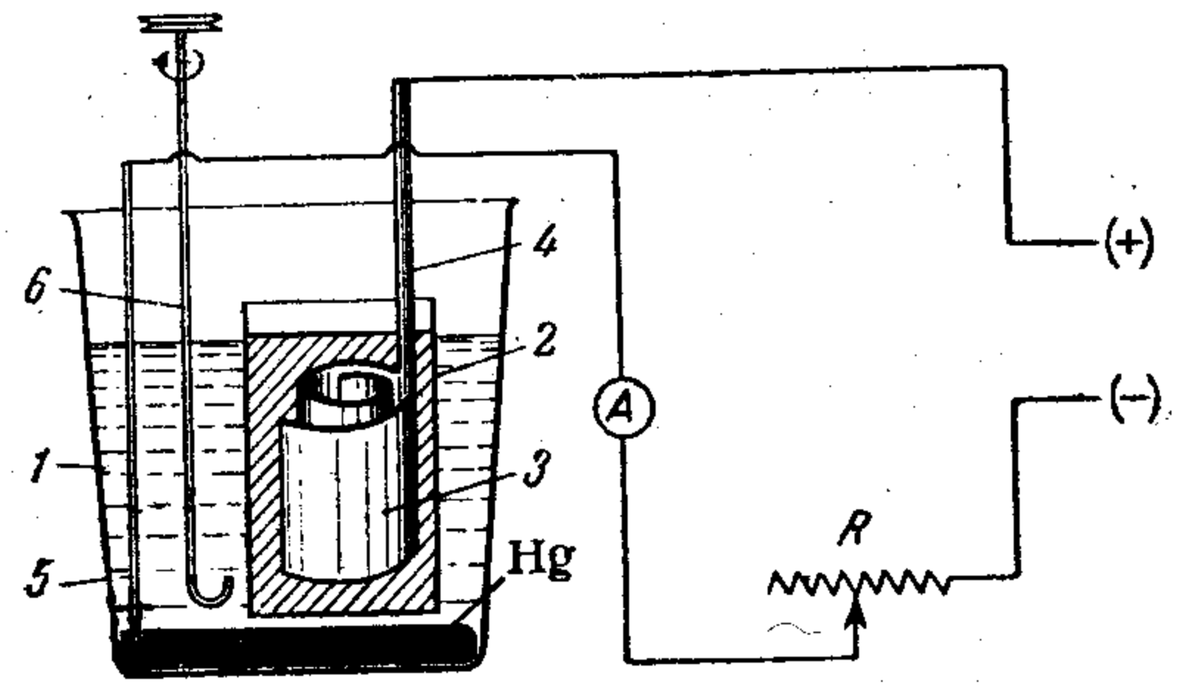


Рис. 173. Схема установки для электролитического получения гидрокоричной кислоты:
1—толстостенный стакан; *2*—пористый цилиндр; *3*—анод; *4*—свинцовый стержень; *5*—медная проволока; *6*—мешалка.

В электролизер наливают 500 *мл* 7—8%-ного раствора сульфата натрия (примечание 2), причем жидкость в катодном и анодном пространстве должна находиться на одном уровне, включают мешалку и вносят в катодное пространство 50 *г* (около 0,34 моля) чистой коричной кислоты (примечание 3). Затем осторожно, небольшими порциями, приливают раствор 9 *г* (около 0,22 моля) едкого натра в 38 *мл* воды так, чтобы образующийся циннамат натрия не собирался в комки (примечание 4). Включают ток в 1—2 *а* (регулируя его при помощи реостата). С этого момента за процессом можно наблюдать лишь через определенные промежутки времени (примечание 5).

По мере течения реакции взвесь циннамата натрия или коричной кислоты растворяется. Осадок, оседающий на стенках электролизера, нужно соскребать стеклянной палочкой и смывать небольшим количеством воды из промывалки. Жидкость в анодном пространстве должна быть щелочной, что достигается добавлением через каждые 0,5 часа хорошо измельченного едкого натра — всего около 27,5 *г* (около 0,69 моля).

Для проведения реакции необходимо затратить около 20 ампер-часов (примечание 6). В конце реакции выделяется значительное количество водорода; температура не контролируется (примечание 7).

По окончании реакции катодный раствор декантируют с ртути, отфильтровывают от незначительных загрязнений и подкисляют избытком серной кислоты ($d=1,1$). Гидрокоричная кислота выделяется в виде масла и после хорошего охлаждения закристаллизовывается. Ее можно очистить путем перегонки в вакууме. Основная фракция бесцветна и перегоняется при температуре 194—197°/75 *мм* рт. ст. Продукт плавится при температуре 47,5—48°.

Выход сырого продукта составляет 45—50 *г*, а продукта, очищенного перегонкой в вакууме, составляет 40—45 *г* (79—89% от теоретического). Выход зависит от чистоты исходной коричной кислоты.

Гидрокоричная кислота кристаллизуется в виде бесцветных игл с т. пл. 48,6°, т. кип. 279,8°. Она плохо растворима в холодной воде, хорошо растворима в спирте и эфире.

По сути дела описанный процесс представляет собой реакцию восстановления при помощи амальгамы натрия.

Примечания

1. Общая поверхность свинцового анода должна быть немного больше поверхности катода. Размер анода должен быть около 4,5×7,5 *см*. Анод следует сделать из свинцовой пластинки так, чтобы он представлял собой одно целое со стержнем для подводки тока. Пористый сосуд (диафрагма) должен иметь размер около 5×9 *см*. Его можно укрепить на штативе при помощи лапки.

2. Можно применять технический сульфат натрия.

3. Необходимо применять чистую коричную кислоту (т. пл. 132,5—133°). При пользовании загрязненной кислотой выход значительно снижается (менее 60%).

4. Во время реакции следует избегать добавления слишком большого количества едкого натра к анодной жидкости, так как это вызывает образование густого шлама, от которого трудно освободиться. При реакции на 1 моль образующейся на аноде серной кислоты на катоде образуется 2 моля едкого натра.

5. Во время процесса сила тока изменяется, в особенности если анодная жидкость слишком разбавлена или слишком кислая. Наилучшие результаты получают при силе тока около 1,75 *а*.

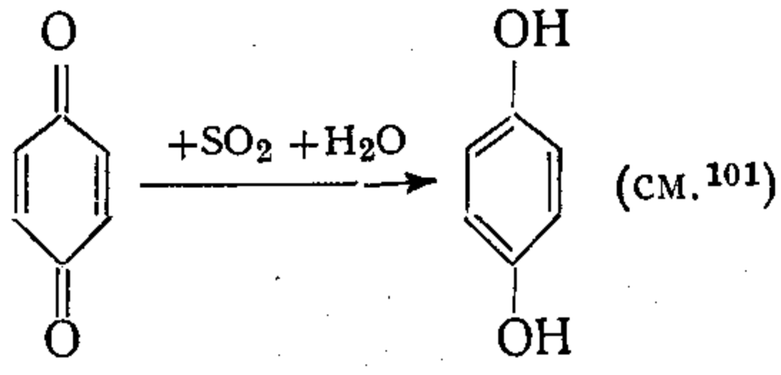
6. Для полного восстановления необходимо около 20 ампер-часов. Реакцию заканчивают, когда из пробы католита после подкисления выделяется масло без твердых вкраплений.

7. Реакция хорошо идет при умеренной температуре. Если жидкость слишком нагреется, нужно уменьшить ток и охладить электролизер водой.

Другие методы получения

Гидрокоричная кислота получается электролитическим восстановлением коричной кислоты на свинцовом катоде[95], восстановлением амальгамированным цинком и соляной кислотой[96—98], восстановлением с катализатором из палладиевой черни[99], а также из β-фенилэтилхлорида и цианистого калия[100].

196. ГИДРОХИНОН*



(см.[101])

Реактивы

n-Бензохинон (см. работу 257, стр. 679)	10,8 *г*
Двуокись серы из баллона	
Гидросульфат натрия	
Эфир	
Активированный уголь	

Аппаратура

Колбы конические	емк. 250 и 500 *мл*
Прибор для поглощения двуокиси серы	
Воронка делительная	емк. 500 *мл*

* Проверил M. Dzinkowski.

В коническую колбу емкостью 500 *мл*, закрытую пробкой с двумя трубками (одной — доходящей почти до дна колбы для ввода SO_2, и второй—короткой, отводной, соединенной с прибором для поглощения SO_2), помещают 10,8 *г* (0,1 моля) *п*-бензохинона и 250 *мл* воды и через взвесь пропускают ток SO_2. Раствор вначале становится коричневым, поскольку хинон, восстанавливаясь, образует хингидрон, затем обесцвечивается вследствие восстановления хингидрона до гидрохинона.

Полученный желтый раствор нагревают с активированным углем почти до кипения, выливают в колбу, содержащую немного гидросульфита натрия, и как можно быстрее охлаждают. Охлажденный раствор 3 раза извлекают эфиром (порциями по 50 *мл*), вытяжку сушат над безводным сульфатом натрия, фильтруют в коническую колбу емкостью 250 *мл* и отгоняют эфир на водяной бане. В колбе остаются почти бесцветные кристаллы гидрохинона.

Выход—около 10 *г* (около 90% от теоретического).

Полученное вещество можно перекристаллизовать из трехкратного количества воды, насыщенной двуокисью серы. Гидрохинон получается в виде совершенно бесцветных игл с т. пл. 170°.

Выход после кристаллизации—около 80% от теоретического.

Другие методы получения

Гидрохинон получают нагреванием[102] *п*-фенилендиамина с 10%-ной H_2SO_4 до температуры 180°, действием перекиси водорода на бензол в присутствии сульфата железа[103], восстановлением *п*-бензохинона гидросульфитом натрия[104] или каталитическим восстановлением *п*-бензохинона над никелевым катализатором[105].

Б. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВОДОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ*

В настоящее время химические методы восстановления все в большей степени вытесняются методами каталитического гидрирования. К преимуществам последних относится прежде всего высокая чистота получающихся продуктов; кроме того, возможность применения для восстановления различных групп органических соединений.

Легкость гидрирования отдельных функциональных групп уменьшается в следующей последовательности: двойные связи, нитрогруппа, карбонильные группы, нитрильные группы, ароматические и гетероциклические системы, гидроксильные группы и, наконец, наиболее устойчивые карбоксильные группы. Избирательное гидрирование является довольно трудной задачей. Тем не менее путем подбора соответствующих катализаторов и изменения условий реакции во многих случаях удается прогидрировать только одну из присутствующих в молекуле функциональных групп.

В качестве катализаторов применяются почти исключительно элементы, принадлежащие к VIII группе периодической системы: элементы группы железа и платины. В лабораторной практике в качестве катализаторов наибольшее значение имеют никель, платина и палладий. В последнее время начинают применяться сложные катализаторы, состоящие из смеси окислов хрома и некоторых других металлов (меди, цинка).

Активность катализатора в большой мере зависит от его состава и степени измельчения. Присутствие других веществ может увеличить активность (промотирование катализатора), но чаще оказывает отрицательное

---

* Обработали W. Miecznikowska-Stolarczyk, B. Oprządek.

действие на активность катализатора или полностью ее уничтожает (отравление катализатора). Вредное действие оказывают почти все элементы V, VI и VII групп периодической системы, в особенности галоиды и сера, которые как в свободном, так и в связанном виде отравляют катализатор. Увеличение активности достигается прежде всего путем осаждения катализаторов на нейтральных веществах, так называемых носителях (асбест, пемза, активированный уголь, кремнекислота, сульфат бария и т. д.; металлы: магний, никель, кобальт). Носители не только увеличивают поверхность катализатора, но иногда и дополнительно влияют на некоторые процессы, связывая вещества, отравляющие катализатор. Подобным же образом действуют и некоторые соединения, добавляемые в небольших количествах к катализатору,—так называемые активаторы (промоторы). Иногда положительное влияние оказывает небольшое количество кислорода.

Восстанавливаемое вещество, катализатор и водород должны быть полностью освобождены от соединений, отравляющих катализатор. В некоторых случаях их действию можно противопоставить введение большего количества катализатора.

Водород, применяемый для восстановления, нужно предварительно очищать. Водород из баллона достаточно пропустить над раскаленной медью для освобождения от кислорода и затем осушить едким кали. Водород, получаемый из цинка и соляной кислоты, нужно предварительно пропустить через раствор перманганата калия, едкое кали и серную кислоту.

Никель применяют в качестве катализатора при восстановлении по методу Сабатье и Сендерена. Реакцию ведут в газовой фазе, пропуская смесь водорода и восстанавливаемого вещества над катлизатором, помещенным в трубке для сжигания, которую нагревают до определенной температуры. Катализатор получают из азотнокислого никеля, восстанавливая его водородом при высокой температуре.

30 *г* азотнокислого никеля и 6 *г* глюкозы растворяют в небольшом количестве воды и раствор по каплям вводят в кварцевый тигель, нагретый до красного каления. Полученную окись никеля восстанавливают[106] в токе водорода при температуре 290°.

Часто применяют никель, осажденный на асбесте, пемзе или кремнекислоте. 58 *г* шестиводного азотнокислого никеля растворяют в 80 *мл* воды и растирают в ступке с 50 *г* кизельгура, предварительно обработанного соляной кислотой. После образования однородной массы ее медленно добавляют к раствору 34 *г* одноводного углекислого аммония в 200 *мл* воды. Осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат при температуре 110°. Полученную окись никеля лучше всего восстанавливать непосредственно перед употреблением[107]. При применении в качестве носителя асбеста или пемзы их насыщают раствором азотнокислого никеля, сушат и прокаливают для превращения азотнокислого никеля в окись никеля и восстанавливают непосредственно в трубке, в которой затем ведут восстановление органического соединения. Содержание никеля в таких катализаторах составляет 20—40%.

Активность никелевого катализатора зависит от температуры его приготовления. Никель, полученный восстановлением при низкой температуре (250—300°), очень активен, но восстановление при этой температуре продолжается долго и часто не доходит до конца. По мере возрастания температуры восстановления катализатор получается менее активный, а в случае восстановления при температуре свыше 450° никель почти полностью теряет свои каталитические свойства; оптимальная температура восстановления 300—320°. Эту температуру можно снизить,

если восстановление вести под давлением. Очень активен никель (особенно при восстановлении под давлением), полученный термическим разложением при температуре 260° муравьинокислого никеля в парафиновом масле в атмосфере углекислого газа или водорода[108]:

$$NiSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow NiCO_3 + Na_2SO_4$$
$$NiCO_3 + HCOOH \longrightarrow Ni(OOCH)_2 + CO_2 + H_2O$$
$$Ni(OOCH)_2 \longrightarrow Ni + CO_2 + CO + H_2O$$

В стакан емкостью 3 *л* помещают профильтрованный раствор 263 *г* сульфата никеля ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$) в 1 *л* воды. Раствор подогревают до температуры 60° и, при перемешивании, медленно добавляют 300 *г* кристаллического карбоната натрия в виде профильтрованного 13%-ного водного раствора, причем образуется зеленый осадок карбоната никеля. Содержимое стакана нагревают и перемешивают до тех пор, пока отфильтрованная проба раствора не перестанет давать реакцию на никель. Осадок отфильтровывают, промывают водой до исчезновения щелочной реакции и сушат при температуре 110°.

Полученное вещество небольшими порциями добавляют при перемешивании к 220 *г* 50%-ного раствора муравьиной кислоты, нагретой в фарфоровой чашке емкостью 1 *л* до температуры 80°. Карбонат никеля растворяется с выделением двуокиси углерода. После растворения осадка жидкость охлаждают и отфильтровывают выкристаллизовавшийся осадок формиата никеля, который затем сушат при температуре 110° и тщательно измельчают в ступке.

В колбу емкостью 500 *мл*, нагреваемую на песочной бане, помещают 100 *г* жидкого парафина и 100 *г* твердого парафина. После расплавления парафина к смеси добавляют порциями 100 *г* измельченного в порошок формиата никеля, перемешивая содержимое колбы термометром для получения однородной смеси. Колбу закрывают пробкой с термометром (погруженным в жидкость) и стеклянной трубкой для соединения с вакуум-насосом. Взвесь нагревают при температуре 170—180°/15—30 *мм* рт. ст., отгоняя из смеси воду, а затем повышают температуру бани до 240—250° и нагревают смесь в течение 4 часов при давлении 15 *мм* рт. ст. Смесь чернеет, и из нее выделяются газы. В конце реакции давление внутри колбы повышается до 20 *мм* рт. ст.

Полученную смесь выливают на металлический противень. После охлаждения отделяют парафин, а черный сплав измельчают и сохраняют в плотно закрытой банке. Перед употреблением катализатор промывают на воронке Бюхнера горячей водой, чтобы отделить его от парафина, затем абсолютным спиртом и, наконец, остатки парафина отмывают петролейным эфиром. После сушки получают черный непирофорный порошок менее чувствительный, чем катализатор Ренея, к действию веществ, отравляющих катализатор, и прежде всего к ионам галоидов. Восстановление в присутствии этого катализатора лучше всего вести под давлением 40—60 *ати* при температуре 95—105° в кислых водных растворах (pH=5,0).

Применяют его для восстановления нитрогрупп в аминогруппы. Готовый катализатор медленно теряет свою активность под влиянием кислорода воздуха.

Преимуществом никелевых катализаторов является их длительная активность. При отсутствии веществ, отравляющих катализатор, они могут работать много дней, восстанавливая большое количество вещества. Их можно промотировать путем добавления следов благородных металлов, щелочных солей кремнекислоты, окислов алюминия, магния и карбоната натрия.

Метод Сабатье и Сендерена применяют прежде всего для восстановления двойных связей (при температуре 180—200°), а также восстановления альдегидов и кетонов до спиртов (при температуре 100—150°); при более высокой температуре (250—270°) гидроксильная группа в момент образования может замещаться водородом, но уже существующие гидроксильные группы спиртов не восстанавливаются.

Из галоидов более легко замещается хлор, но вообще эта реакция проходит с трудом. Этот метод делает возможным гидрирование ароматических систем, что не удавалось осуществить до его открытия.

В лабораторных условиях этот метод вытеснен применением в качестве катализаторов благородных металлов, которые позволяют проводить реакцию гидрирования в значительно более мягких условиях в жидкой фазе.

Платину и палладий применяют в очень мелко измельченном виде, в виде так называемой черни, или осажденными на угле, а палладий—также на сульфате бария.

Платиновую чернь приготовляют следующим образом: к охлажденной до температуры —10° смеси 80 *мл* раствора платинохлористоводородной кислоты, содержащей 20 *г* хлорной платины и небольшой избыток соляной кислоты, и 150 *мл* 33%-ного формалина, при сильном перемешивании, по каплям добавляют 420 *г* 50%-ного раствора едкого кали, причем температура реакции не должна превышать +6°. Затем смесь нагревают в течение 0,5 часа при температуре 55—60°, а выделившийся осадок металлической платины промывают декантацией водой до исчезновения в промывных водах ионов Cl' и OH'. Осадок отфильтровывают так, чтобы он все время был покрыт водой, быстро отжимают фильтровальной бумагой и помещают в вакуум-эксикатор, из которого откачивают воздух.

Перед открыванием эксикатора его наполняют двуокисью углерода и сохраняют катализатор в атмосфере углекислого газа[109].

Платиновую чернь чаще получают из окиси платины (платиновый катализатор по Адамсу), которую легче сохранять. Восстанавливать ее следует водородом перед употреблением в том же приборе, в котором проводится реакция восстановления органического соединения, а часто даже в присутствии последнего.

Метод приготовления окиси платины состоит в следующем[110]: к раствору 2,12 *г* платинохлористоводородной кислоты (около 1 *г* металлической платины) и 5 *мл* воды добавляют 20 *г* нитрата натрия и осторожно нагревают в фарфоровом тигле или в стакане из хорошего стекла, все время перемешивая стеклянной палочкой.

После полного испарения воды температуру повышают, причем масса плавится, выделяются бурые пары окислов азота и постепнно выделяется окись платины. Осадок нагревают в течение 20 минут на сильном пламени горелки до температуры 500—550°, при которой выдерживают в течение 30 минут. По охлаждении окись платины промывают 3—4 раза водой методом декантации и затем на фильтре (до удаления остатков иона NO_3^-) и сушат в эксикаторе. Окись платины окрашена в коричневый цвет. Малые количества платины, остающиеся в фильтрате и промывных водах, на фильтрах и стенках, а также катализатор после употребления регенерируют, растворяя в царской водке и упаривая раствор досуха. Полученную платинохлористоводородную кислоту лучше всего очищать через аммониевую соль, которую можно, не превращая в кислоту, сплавлять с 10-кратным по весу количеством нитрата натрия, выдерживая при температуре 500—520° в течение 0,5 часа. После этого окись платины

выделяют так же, как и в предыдущем случае[111]. В обоих случаях очень важно выдерживать температуру в указанном интервале; в противном случае изменяется выход и активность катализатора. Температура влияет и на продолжительность восстановления окиси до платиновой черни; при слишком низкой температуре сплавления при промывке образуются коллоидные растворы. Вместо нитрата натрия можно применять нитрат калия.

Аналогичным образом получают палладиевую чернь[109] и окись палладия[112].

Платину и палладий применяют также в виде коллоидных растворов[113—115]; все эти катализаторы промышленного значения не имеют. Кроме того, применяют катализаторы, осажденные на активированном угле.

Платиновый катализатор получают следующим способом. Активированный уголь замешивают с небольшим количеством воды, добавляют раствор платинохлористоводородной кислоты в количестве, соответствующем требуемому содержанию платины в катализаторе, и в течение нескольких часов перемешивают при температуре 50°. Затем смесь охлаждают, нейтрализуют концентрированным раствором карбоната натрия и по каплям добавляют гидразин до небольшого избытка, определяемого при помощи перманганата калия. Смесь снова перемешивают несколько часов при температуре 50°, отмывают от ионов Cl^- и OH^-, отжимают на бумаге и сушат в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием[116].

Аналогично осаждают на активированном угле палладий, применяя разбавленные растворы хлористого палладия в атмосфере водорода[117, 118].

50 *г* активированного угля заливают 150 *мл* 15%-ной соляной кислоты и кипятят в течение 0,5 часа. Горячий раствор фильтруют через воронку Бюхнера, промывают уголь горячей водой до исчезновения в промывных водах кислой реакции на лакмус и сушат при температуре 110° в течение 1 часа. Проба этого угля со смесью разбавленной соляной и азотной кислоты не должна давать реакции на железо с железосинеродистым калием и после добавления к ней ацетата натрия не должна давать реакции на тяжелые металлы с 10%-ным раствором сернистого натрия.

2,5 *г* палладия помещают в фарфоровой чашке на кипящей водяной бане и, при перемешивании стеклянной палочкой, медленно добавляют около 60 *мл* царской водки до полного растворения палладия. Полученный раствор упаривают досуха и осадок растворяют в 300 *мл* дистиллированной воды, слегка подкисленной соляной кислотой. Раствор фильтруют и доливают дистиллированной водой до 35 *мл*.

В стакан емкостью 500 *мл*, снабженный механической мешалкой, термометром и капельной воронкой и помещенный на асбестовой сетке, насыпают 50 *г* очищенного активированного угля, наливают 230 *мл* дистиллированной воды, при перемешивании нагревают до температуры 80° и медленно из капельной воронки приливают полученный ранее раствор хлористого палладия. Затем, также при перемешивании, при температуре 80°, из капельной воронки приливают 10%-ный водный раствор едкого натра до щелочной реакции раствора. Раствор перемешивают и выдерживают при температуре 80° еще в течение 1 часа, до тех пор, пока из отфильтрованной пробы смеси, подщелоченной едким кали, при кипячении с несколькими каплями 40%-ного формалина не перестанет выделяться черный осадок палладия.

Уголь с абсорбированной на нем окисью палладия фильтруют через воронку Бюхнера и промывают теплой водой до исчезновения щелочной реакции раствора на лакмус. Осадок сушат при температуре 110° и,

после тщательного измельчения в фарфоровой ступке, сохраняют в банке с притертой пробкой.

Влажный осадок можно также промыть абсолютным спиртом и сушить при комнатной температуре.

Восстановление в присутствии этих катализаторов ведут в различных условиях температуры и давления, в зависимости от свойств восстанавливаемого соединения. Для реакции может потребоваться разное количество катализатора: от долей процента до 10% и более от веса восстанавливаемого вещества. При длительном пропускании водорода возможно более глубокое восстановление вещества, что связано с значительной активностью катализаторов. Чтобы этого не случилось, обычно следует измерять количество вошедшего в реакцию водорода и прерывать реакцию после того, как будет пропущено рассчитанное количество его.

Существуют два метода измерения количества поглощенного водорода: объемный (при атмосферном давлении) и метод, заключающийся в определении изменения давления в аппаратуре при работе под давлением. Как в том, так и в другом случае необходима специальная аппаратура, обеспечивающая энергичное перемешивание.

Обычный прибор с электромагнитной мешалкой для восстановления при нормальном давлении изображен на рис. 174[119].

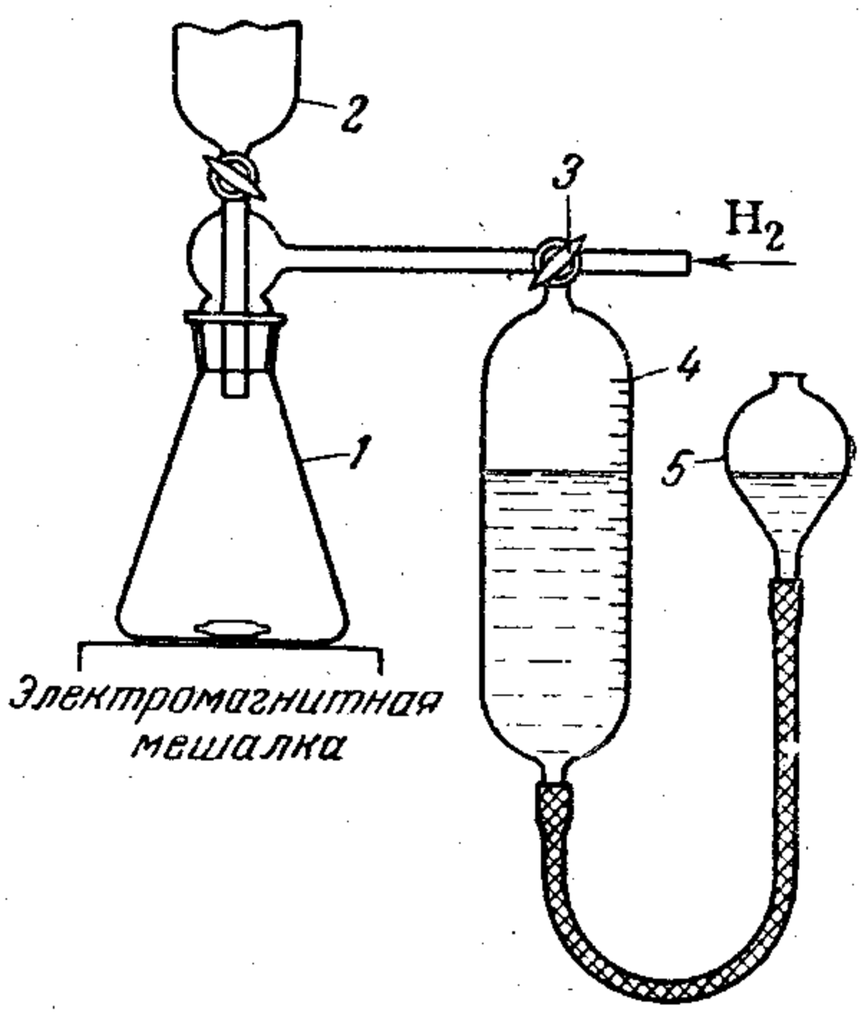


Рис. 174. Прибор с электромагнитной мешалкой для восстановления при обычном давлении и замера объема пропускаемого водорода:
1—реактор; *2*—капельная воронка; *3*—трехходовой кран; *4*—газовая бюретка; *5*—уравнительная склянка.

Газовую бюретку *4* через трехходовой кран *3* соединяют с реактором *1* и источником водорода. При помощи соответствующих манипуляций краном *3* и уравнительной склянкой *5* бюретку *4* наполняют водородом, а затем вводят его в реактор *1*. Перед началом восстановления все части аппарата тщательно промывают для удаления веществ, отравляющих катализатор. В реакторе помещают катализатор, закрывают реактор насадкой с капельной воронкой *2*, через которую наливают восстанавливаемое вещество или его раствор. Из прибора вытесняют воздух водородом, включают мешалку и подают из газовой бюретки рассчитанное количество водорода. Это количество в данных условиях давления и температуры вычисляют по формуле:

$$V = nV_0 \frac{760T}{273\,(b - p)}$$

где n—количество молей водорода, необходимое для реакции;
V_0—объем 1 моля водорода в нормальных условиях (22,4 *л*);
T—абсолютная температура;
b—атмосферное давление;
p—давление водяного пара при данной температуре.

Если катализатор применяют в виде окиси, то вначале в этом же приборе восстанавливают окись в виде взвеси в каком-нибудь подходящем растворителе, а затем, после получения черни, из капельной воронки приливают гидрируемое соединение и поступают, как описано выше.

Восстановление окисей или гидроокисей ведут в среде защитной жидкости, так как с сухим водородом они сильно разогреваются, и при вытеснении воздуха водородом может произойти взрыв гремучего газа.

Воздух перед введением водорода можно откачать насосом. В качестве растворителя чаще всего применяют этиловый спирт; можно также применять ледяную уксусную кислоту или этилацетат.

До сих пор вместо электромагнитных мешалок часто применяют приспособления для встряхивания, которые обеспечивают несколько лучший контакт катализатора с водородом; одно из таких приспособлений изображено на рис. 175.

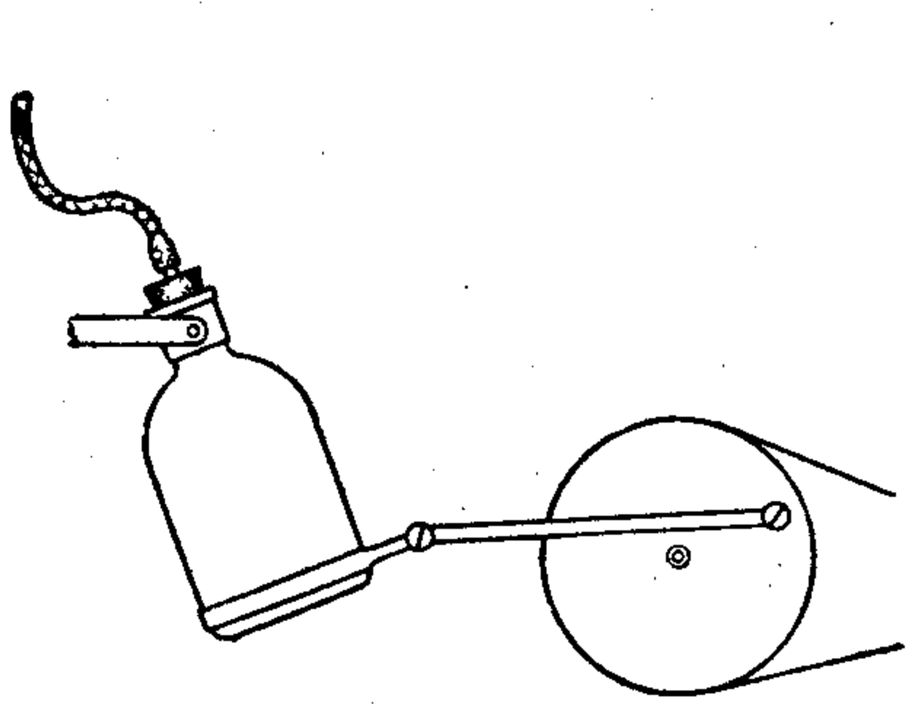


Рис. 175. Приспособление для взбалтывания реакционного сосуда.

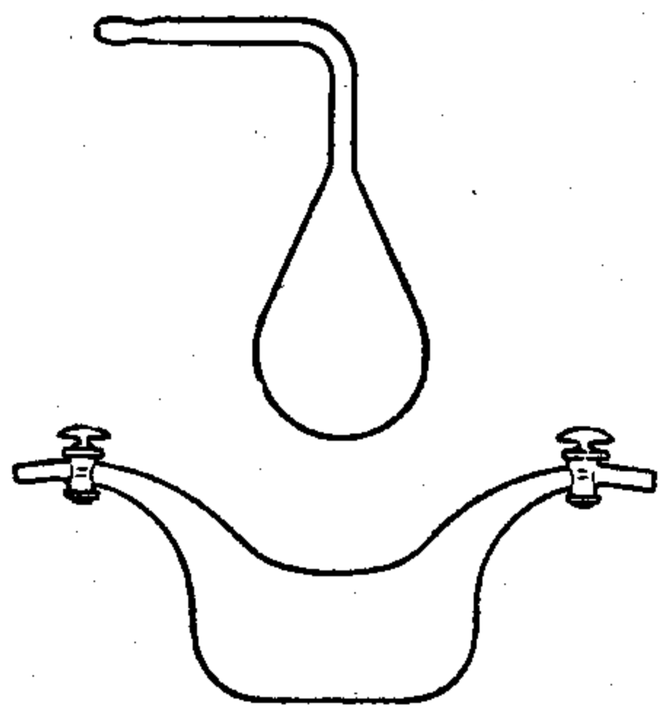


Рис. 176. Специальные сосуды, употребляемые для реакций, проводимых при сильном взбалтывании.

Диск, вращаясь, приводит в движение сосуд, горлышко которого совершает только небольшие колебания. Интенсивность встряхивания зависит от числа оборотов диска. Часто применяют сосуды, изображенные на рис. 176. Сосуд можно нагревать с помощью горелки или рубашки, обогреваемой водой или паром. Можно также пользоваться электрическим нагревателем в виде проволоки, обмотанной вокруг сосуда.

Приспособление для взбалтывания может быть использовано при восстановлении под давлением в несколько атмосфер; сосуд следует применять соответствующей прочности, а при восстановлении под большим давлением его заменяют автоклавом. Бюретку в этом случае заменяют сборником, снабженным манометром.

По окончании восстановления, перед впуском воздуха, из реактора откачивают водород. Катализатор отфильтровывают, а продукт реакции выделяют обычным способом, отгоняя растворитель.

Если нет опасности более глубокого восстановления продукта, измерение количества пропущенного водорода становится излишним и прибор можно упростить. В случае восстановления очень малых количеств вещества удобно пользоваться приборами Вилькинсона и Ферри (рис. 177[120]). В сосуде *1* с пластинкой *2* из пористого стекла помещают катализатор и восстанавливаемое вещество, водород вводят через трубку *3*. Весь прибор нагревают в широком стакане с водой. После восстановления жидкость выдавливают через трубку и таким же путем промывают катализатор растворителем.

Катализаторами из благородных металлов можно иногда пользоваться несколько раз, если перед каждым новым употреблением активизировать их

воздухом или кислородом. Подобным же образом поступают, если во время восстановления действие катализатора замедляется.

Из катализатора, бывшего в употреблении, легко вновь получить металл (палладий или платину). Для этого катализатор нагревают в стакане на кипящей водяной бане с избытком царской водки до тех пор, пока не образуется коричневый раствор хлористого палладия (или платинохлористоводородной кислоты). Смесь разбавляют водой, отфильтровывают уголь, который промывают горячей 10%-ной солчной кислотой и водой до полного отсутствия в нем палладия (или платины). Раствор, полученный после нагревания пробы угля с царской водкой и фильтрования, должен быть совершенно прозрачным; после подщелачивания его едким натром, добавления формалина и нагревания до кипения не должен мутнеть и тем более не должен образовываться черный осадок.

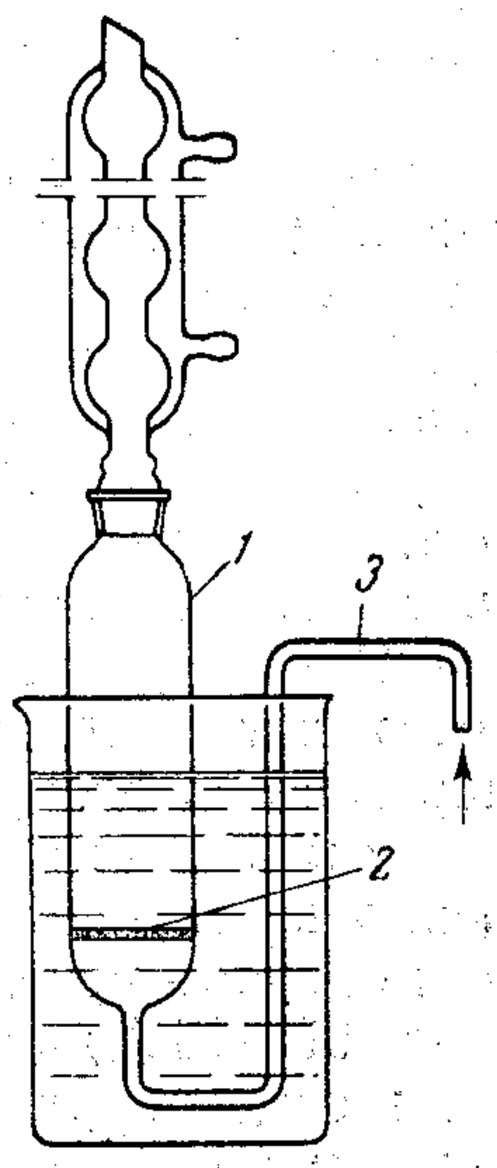


Рис. 177. Прибор Вилькинсона и Ферри для восстановления малых количеств веществ:

1—сосуд-реактор; *2*—пластинка из пористого стекла; *3*—трубка, подводящая водород.

Фильтрат после удаления угля упаривают, сильно подщелачивают едким натром, добавляют к нему избыток формалина и нагревают на водяной бане до тех пор, пока не образуется черный осадок палладия (или платины). Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой до исчезновения щелочной реакции в промывных водах и вновь используют для получения катализатора.

Область применения платиновых и палладиевых катализаторов очень широка. Очень легко проходит восстановление ненасыщенных связей, которые можно гидрировать без изменения других групп (за исключением нитро- и нитрозогрупп). В противоположность водороду in statu nascendi молекулярный водород легче присоединяется к изолированным двойным связям, чем к сопряженным. Почти так же легко восстанавливается и карбонильная группа в гидроксильную.

При восстановлении альдегидов (до спиртов) очень благоприятно сказывается добавление солей трехвалентного железа. Спирты, так же как и ароматические системы, восстанавливаются в более жестких условиях.

Для соединений, содержащих различные группы, способные к восстановлению, иногда удается проводить реакцию в желаемом направлении путем подбора соответствующей среды, растворителя или путем добавления некоторых солей, чаще всего солей трехвалентного железа.

Благородные металлы во многих случаях можно заменить специальным никелевым катализатором, так называемым никелем Ренея или скелетным никелем*. По активности и области применения, а также избирательности действия он принципиально не отличается от благородных металлов. Методика проведения восстановления аналогична. Преимуществом его является дешевизна и простота приготовления.

В зависимости от метода сплавления никеля с алюминием (или с магнием) и в зависимости от различных добавок (кобальта, железа, благородных металлов и т. д.) можно получить скелетный никель с различной активностью[121].

---

* Подробнее о восстановлении в присутствии скелетных катализаторов см. Р. Шретер, Новые методы препаративной органической химии, Сборник, Издатинлит, 1950 г., стр. 202. (*Примечание редактора.*)

Эти катализаторы имеют различное процентное содержание никеля. Недостатком скелетного никеля является его чувствительность к действию каталитических ядов (серы, соединений мышьяка и ионов галоидов). В присутствии этих катализаторов хорошо идет восстановление в щелочной среде и хуже—в кислой. Ниже описывается приготовление скелетного никелевого катализатора:

$$Ni + Al \longrightarrow NiAl$$

$$4NiAl + 12NaOH \longrightarrow 2(Ni_2 + H) + 4Al(ONa)_3 + 5H_2$$

В шамотном тигле емкостью 300 *мл* расплавляют 100 *г* чистого алюминия (в кусочках) при температуре 900—1200° (в электрической печи или в угольной печи при нагревании коксом с дутьем). К расплаву медленно, небольшими порциями, добавляют 100 *г* чистого никеля в кусочках, причем при внесении каждого кусочка выделяется тепло и тигель сильно разогревается. Каждый кусочек никеля вносят только после расплавления предыдущей порции. Полученный сплав выливают на железную плиту или отливают из него в железной форме цилиндрический брусок.

Сплав дробят на кусочки и измельчают в стальной ступке или размалывают в порошок в шаровой мельнице. Из бруска на токарном станке нарезают стружку, которую потом легко измельчить в порошок.

Измельченный сплав алюминия с никелем (30—50%-ного никеля) постепенно растворяют в четырехкратном количестве 25%-ного едкого натра при сильном перемешивании и внешнем охлаждении, затем нагревают не выше 90—100° до прекращения выделения водорода. После осаждения никеля осадок промывают декантацией вначале раствором едкого натра, а затем водой до полного удаления ионов OH^- и, наконец, спиртом[122]. Во время промывания никель должен все время находиться под слоем жидкости. Хранят его под спиртом (или иногда под водой), так как в сухом виде он воспламеняется на воздухе. По этой же причине его нельзя взвешивать, можно только отмерить определенный объем пасты или взвеси, соответствующий примерно заданному количеству катализатора. Для этой цели может служить мерная пробирка, соединенная резиновой трубкой со склянкой, в которой хранится катализатор[119]. Взвесь сильно встряхивают и быстро переливают в мерную пробирку, отмеривая количество взвеси с содержанием никеля, очень близким к вычисленному.

В катализаторе содержатся следы алюминия и едкого натра; удалить их полностью очень трудно[123, 124]. Они положительно влияют на активность катализатора, которую еще можно увеличить промывкой в атмосфере водорода. Активность катализатора увеличивается также при добавлении к нему малых количеств платины.

Скелетный никелевый катализатор всегда содержит некоторое количество водорода; свежеприготовленный катализатор приблизительно соответствует составу Ni_2H_2. Поэтому количество водорода, затрачиваемого на реакцию, как правило, немного меньше, чем теоретически необходимо.

Новейшим типом катализаторов для восстановления являются смеси окислов неблагородных металлов, например окислы хрома и меди, хрома и цинка и др., которые действуют исключительно при больших давлениях и высоких температурах.*

---

* О применении медно-хромовых катализаторов см. Грундман, Новые методы препаративной органической химии, Сборник, Издатинлит, 1950 г., стр. 247. (*Примечание редактора.*)

Катализатор хромит меди $CuO \cdot Cr_2O_3$ получают следующим образом. Растворяют в воде 261 *г* трехводного нитрата меди и 31,3 *г* нитрата бария, доводят объем до 900 *мл*, добавляя нужное количество воды, нагревают до 80° и приливают 720 *мл* водного раствора, 151,2 *г* бихромата аммония и 150 *мл* 28%-ного аммиака. Осадок отфильтровывают, сушат при температуре 75—80° и измельчают. После измельчения его делят на три порции и каждую из них подвергают термическому разложению, нагревая, при перемешивании, в фарфоровой чашке на пламени горелки, причем после начала разложения, не прекращая перемешивания массы, отставляют горелку. Выделяется большое количество газов, и масса чернеет. После тщательного перемешивания массу охлаждают, соединяют три порции вместе, обрабатывают 600 *мл* 10%-ной уксусной кислоты, фильтруют, промывают водой (6 раз, порциями по 100 *мл*), сушат при температуре 115° и измельчают. Получают около 150 *г* катализатора[125]. Нитрат бария плохо растворим в воде, поэтому лучше сначала растворить его в воде, а затем добавить нитрат меди. Нитрат бария добавляют для того, чтобы избежать восстановления катализатора водородом (в последнем случае катализатор приобретает красную окраску), так как восстановленный катализатор теряет свою каталитическую способность. Катализатор нечувствителен к действию воздуха и влаги; если количество воды велико, он переходит в коллоидное состояние.

Этим же методом получают и цинко-хромовый катализатор.

Гидрирование над этими катализаторами ведут исключительно в автоклавах, рассчитанных на большое давление. В качестве растворителей применяют этиловый спирт, диоксан и метилциклогексан.

Катализаторы этого рода более активны по отношению к кислородсодержащим группам, чем по отношению к ненасыщенным связям; ароматические ядра в их присутствии не восстанавливаются. Альдегиды и кетоны под давлением 100 *ати* и при температуре 125—150° восстанавливаются до спиртов, без образования побочных продуктов, что в определенных условиях дает преимущество этим катализаторам перед всеми остальными. Они применяются для восстановления карбоновых кислот, их эфиров* и их амидов, в таких случаях другие катализаторы не дают хороших результатов. Восстановление кислот и эфиров ведут под давлением 200—300 *ати* при температуре 200—250°. Первичные спирты получаются с хорошими выходами, благодаря чему этот метод может конкурировать с методом Буво и Блана. Амиды при еще более высокой температуре (250—265°) превращаются в амины, причем необходимо большое количество катализатора (15% от веса амида).

Среди многочисленных модификаций каталитического гидрирования заслуживает внимания специфический метод Розенмунда,** применяемый для получения альдегидов из хлорангидридов кислот[126]. В качестве катализатора применяют палладий, осажденный на сульфате бария. Приготовляют его следующим образом.

20 *г* свежеосажденного из горячего раствора сульфата бария диспергируют в 400 *мл* горячей воды и приливают раствор 1,7 *г* хлористого палладия в 50 *мл* воды и 1 *г* 40%-ного формалина. После слабого подщелачивания едким натром смесь нагревают (до кипения), пока жидкость не станет прозрачной и бесцветной. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой до нейтральной реакции и сушат в вакууме над едким натром[127].

---

* О каталитической гидрогенизации сложных эфиров до спиртов см. Г. Адкинс, Органические реакции, Сборник 8, Издатинлит, 1956 г., стр. 7. (*Примечание редактора.*)

** Подробнее о реакции Розенмунда см. Э. Мозеттиг, Р. Мозинго, Органические реакции, Сборник 4, Издатинлит, 1951 г., стр. 337. (*Примечание редактора.*)

Во многих случаях этот катализатор слишком активен, и действие его ослабляют добавлением веществ, частично отравляющих катализатор. Наилучшие результаты дает обработка катализатора раствором, полученным 5-часовым нагреванием 1 *г* серы и 6 *г* хинолина с последующим разбавлением реакционной массы 70 *мл* чистого ксилола. Для ослабления активности применяют 0,1 *мл* этого раствора на 1 *г* катализатора. Для этой цели можно также применять и тиомочевину[128].

Восстановление ведут при быстром пропускании водорода через нагретую до 140—150° смесь хлорангидрида кислоты, ксилола, катализатора и раствора, ослабляющего действие катализатора, энергично перемешивая. Смесь поддерживают в состоянии непрерывного кипения, что способствует удалению образующегося хлористого водорода, который отрицательно влияет на ход реакции. Продолжительность реакции в этих условиях составляет несколько часов. Если реакцию ведут без перемешивания, продолжительность ее увеличивается до 10—20 и даже нескольких десятков часов. Температура также в значительной степени влияет на скорость реакции и ее выход[126]. В качестве растворителей применяют гомологи бензола. Лучше применять неочищенные растворители, однако они должны быть совершенно сухими, так как вода вызывает гидролиз хлорангидридов и уменьшает активность катализатора.

Количество растворителя должно быть 3—5-кратным по отношению к количеству взятого хлорангидрида. При слишком сильном разведении продолжительность реакции увеличивается.

Окончание реакции определяют по прекращению выделения хлористого водорода (капля раствора аммиака, поднесенная на стеклянной палочке к отверстию холодильника, не должна дымить—образование NH_4Cl). Скорость реакции можно контролировать, собирая хлористый водород в поглотительную склянку с водой и периодически титруя полученный раствор соляной кислоты раствором едкого натра. В конце реакции скорость выделения хлористого водорода внезапно падает. После того как перестанет выделяться хлористый водород, прекращают подачу водорода, катализатор отфильтровывают, а растворитель отгоняют в вакууме. Катализатор можно употреблять несколько раз.

Этот метод применяют исключительно для замещения водородом хлора в группе COCl. Нитрогруппа и галоидные заместители в ароматическом ядре описанным методом не восстанавливаются[129]. Однако последние можно легко восстановить, если применять катализатор, активность которого искусственно не снижена.

197. ω-БЕНЗИЛАЦЕТОФЕНОН*

$$C_6H_5CH{=}CHCOC_6H_5 + H_2 \xrightarrow{(Pd)} C_6H_5CH_2CH_2COC_6H_5 \quad (см.^{130})$$

Реактивы

Бензилиденацетофенон (см. работу 232, стр. 602)	20,8 *г*
Этилацетат	130 *г*
Этиловый спирт	25 *г*
Палладий на угле, 5%-ный	1 *г*
Водород	

Аппаратура

Прибор для каталитического восстановления при обычном давлении	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	емк. 250 *мл*
Холодильник обратный	
Колба коническая	

В прибор для гидрирования помещают 1 *г* 5%-ного палладия на угле и затем осторожно через воронку приливают раствор 20,8 *г* (0,1 моля) бензилиденацетофенона в 120 *г* обезвоженного свежеперегнанного этилацетата.

* Проверил J. Woliński.

Из прибора тщательно откачивают воздух, промывают его водородом, затем наполняют водородом и включают мотор, приводящий в действие приспособление для встряхивания.

Рассчитанное количество водорода (0,1 моля) поглощается в течение 30—45 минут в зависимости от температуры среды. По окончании реакции катализатор отфильтровывают и промывают два раза (порциями по 5 *г*) этилацетатом. Фильтрат упаривают досуха. Остаток перекристаллизовывают из 25 *г* этилового спирта и получают бесцветные пластинки с т. пл. 72—73°.

Выход бензилацетофенона составляет 20—21 *г* (95—99% от теоретического).

Другие методы получения

Бензилацетофенон получают каталитическим гидрированием бензилиденацетофенона в присутствии платины[131], а также восстановлением цинком и уксусной кислотой[132] или окислением фенил-β-фенилэтилкарбинола[133].

В. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Каталитическое гидрирование под давлением водорода осуществляется в специальных аппаратах, называемых автоклавами.

Имеется большое количество различных систем и конструкций лабораторных автоклавов, которые в рамках данного руководства подробно описывать нецелесообразно.

В общих чертах автоклав представляет собой стальной цилиндр со сферическим дном и укрепленной на болтах сферической крышкой. Крышка снабжается вентилем для подачи водорода и спуска давления (в отдельных конструкциях—вентилем для отбора проб из газовой и жидкой фазы), гильзой для термометра и манометром. Желательно, чтобы автоклав был изготовлен из кислотоупорной стали.

Объем лабораторных автоклавов бывает самым различным—от нескольких десятков миллилитров до нескольких литров.

Автоклавы можно обогревать голым огнем, масляной, песчаной, графитовой или металлической баней, а также электрообогревателями.

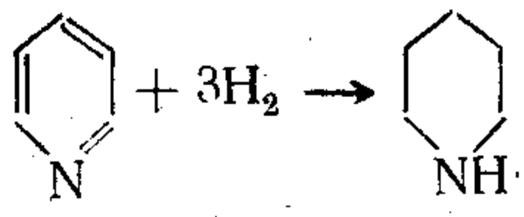
Очень сильно влияет на ход каталитического гидрирования перемешивание. Как правило, чем интенсивнее перемешивание, тем легче идет процесс гидрирования. Обычно автоклавы емкостью от 0,5 *л* и выше снабжают якорными или пропеллерными мешалками (в этом случае в крышке автоклава монтируется сальниковое уплотнение), приводимыми во вращение от индивидуальных электромоторов или от трансмиссий. Очень удобен для лабораторного использования небольшой наклонный, постоянно вращающийся автоклав, обеспечивающий хорошее перемешивание реакционной массы и постоянное соприкосновение катализатора с водородом (так называемый Фирцевский автоклав). Иногда небольшие лабораторные автоклавы устанавливают на машине для встряхивания.

Каждый автоклав должен быть опрессован на давление, вдвое превышающее предполагаемое рабочее давление (которое красной чертой должно быть отмечено на манометре).

После загрузки в автоклав гидрируемого вещества, растворителя и катализатора и уплотнения системы ее трижды продувают водородом и только после этого создают требуемое рабочее давление водорода. Водород из баллона подают в автоклав по медным капиллярным трубкам, через редукционный вентиль.

Рекомендуется, чтобы автоклавы постоянно обслуживались квалифицированными слесарями.

198. ПИПЕРИДИН



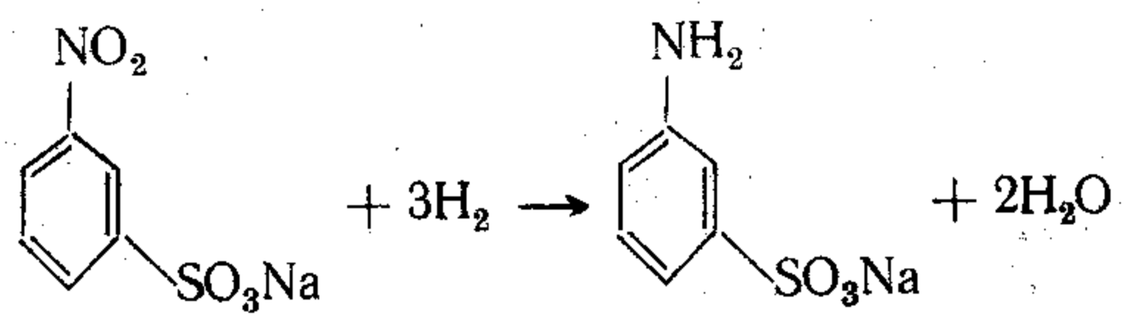
Реактивы		Аппаратура	
Пиридин, безводный	100 *г*	Автоклав на 100 *ати* с мешалкой	емк. 800 *мл*
Метиловый спирт, абсолютный	300 *мл*	Прибор для перегонки с колонкой Видмера	
Скелетный никелевый катализатор, паста	10 *г*	Воронка Бюхнера	
Водород из баллона		Колба Бунзена	

100 *г* безводного пиридина, высушенного над прокаленным карбонатом калия, и 300 *мл* абсолютного метилового спирта помещают в автоклав емкостью 800 *мл* с мешалкой и добавляют около 10 *г* пасты скелетного никелевого катализатора. Автоклав закрывают, удаляют из него воздух, промывают водородом и создают водородом давление приблизительно 10 *ати*. Автоклав нагревают до температуры 130°; реакционную смесь перемешивают при этой температуре, вводя свежие порции водорода, до прекращения поглощения (24—36 часов).

После охлаждения автоклава спускают избыточное давление, открывают автоклав, катализатор отфильтровывают от жидкости, а фильтрат перегоняют, применяя колонку Видмера. Вначале отгоняется метиловый спирт (его можно применить для следующего гидрирования), затем промежуточная фракция и, наконец, при температуре 106—108° перегоняется около 60 *г* пиперидина. Из предгона и кубового остатка после повторной перегонки с колонкой Видмера можно выделить дополнительно 10—20 *г* пиперидина.

199. МЕТАНИЛОВАЯ КИСЛОТА

(3-аминобензолсульфокислота)



Реактивы		Аппаратура	
Натриевая соль *м*-нитробензолсульфокислоты, 82%-ная	27,8 *г*	Автоклав с мешалкой	емк. 500 *мл*
Ацетат натрия, кристаллический	2,9 *г*	Воронка Бюхнера	
Уксусная кислота, ледяная	0,85 *мл*	Колба Бунзена	
Никелевый катализатор, парафинированный (см. стр. 524)	5 *г*	Чашка фарфоровая	
Соляная кислота		Стакан химический	емк. 250 *мл*
Водород из баллона			
Активированный уголь			

В автоклаве емкостью 500 *мл* с мешалкой помещают 27,8 *г* сырой натриевой соли *м*-нитробензолсульфокислоты (содержащей около 82% чистой соли, свежевысоленной действием хлористого натрия). Добавив к соли 2,9 *г* кристаллического ацетата натрия и 0,85 *мл* ледяной уксусной кислоты, растворяют все в 250 *мл* дистиллированной воды. При этом получается раствор с pH около 5,0. К раствору добавляют 5 *г* парафинированного никелевого катализатора (после удаления из него парафина). Автоклав закрывают, промывают водородом, наполняют его водородом

до давления 60 *ати*, нагревают до температуры 95—105° и перемешивают, непрерывно вводя водород, так чтобы давление его оставалось постоянным. Когда водород перестает поглощаться (обычно через 10—15 минут после начала реакции), перемешивание прекращают. После охлаждения спускают избыточное давление, автоклав открывают, извлекают из него реакционную массу, отфильтровывают катализатор на воронке Бюхнера, а фильтрат упаривают на водяной бане до объема 75 *мл*. Полученный раствор подкисляют соляной кислотой и оставляют на сутки в холодильнике. Метаниловую кислоту перекристаллизовывают из воды с добавлением активированного угля.

Выход—17 *г* (около 98% от теоретического).

200. γ-ФЕНИЛПРОПИЛОВЫЙ СПИРТ

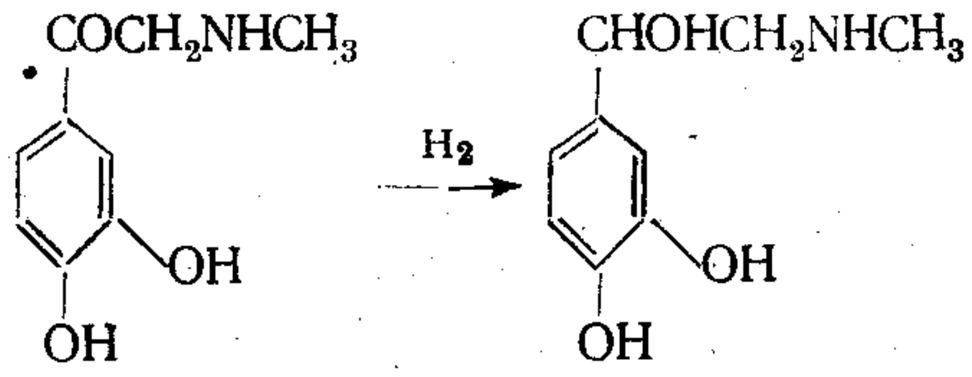
$$C_6H_5CH{=}CHCOOC_2H_5 + 3H_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2CH_2CH_2OH + C_2H_5OH$$

Реактивы		Аппаратура	
Этиловый эфир коричной кислоты	57 *г*	Автоклав на 200 *ати*	емк. 200 *мл*
Хромо-медно-бариевый катализатор	5 *г*	Воронка Бюхнера	
Эфир		Колба Бунзена	
		Прибор для перегонки в вакууме с колонкой Видмера	

В автоклав емкостью 200 *мл* помещают 57 *г* этилового эфира коричной кислоты, добавляют 5 *г* хромо-медно-бариевого катализатора, закрывают автоклав, удаляют из него воздух, промывая водородом, наполняют его водородом до давления 200 *ати*, нагревают до температуры 250° и при качании (или вращении) автоклава пропускают водород до прекращения поглощения его (5—9 часов). По окончании восстановления и охлаждения автоклава спускают избыточное давление, открывают автоклав, выливают жидкость, отфильтровывают ее от катализатора и последний промывают эфиром. Из фильтрата удаляют эфир, а остаток перегоняют в вакууме, применяя колонку Видмера. Собирают фракцию, кипящую при температуре 111—112°/8 *мм* рт. ст.

Выход γ-фенилпропилового спирта—около 27 *г* (83% от теоретического).

201. АДРЕНАЛИН



Реактивы		Аппаратура	
Адреналон	20 *г*	Автоклав	емк. 100 *мл* на 3 *ати*
Соляная кислота, 10%-ная	25 *мл*		
Палладий на угле, 5%-ный	4 *г*	Воронка Бюхнера	
Аммиак, 10%-ный раствор	30 *мл*	Колба Бунзена	
Спирт этиловый, абсолютный		Колбы конические с пришлифованными пробками	(разных объемов)
Спирт этиловый			
Эфир, сухой			
Щавелевая кислота, безводная	15 *г*		
Углекислый газ из баллона			

20 *г* адреналона растворяют в 150 *мл* дистиллированной воды, содержащей 25 *мл* 10%-ной соляной кислоты. Раствор фильтруют и помещают

в автоклав емкостью 100 *мл*, в котором предварительно восстанавливают 4 *г* осажденного на угле 5%-ного палладиевого катализатора. Автоклав продувают водородом, наполняют водородом до давления 3 *ати* и встряхивают при комнатной температуре, вводя водород до прекращения поглощения. Восстановление продолжается 12—24 часа.

Спускают избыточное давление, автоклав открывают, сливают раствор и отфильтровывают от него катализатор в атмосфере двуокиси углерода.

Из фильтрата при подщелачивании 10%-ным раствором аммиака (около 30 *мл*) выделяют осадок адреналина. Его быстро отсасывают, промывают дистиллированной водой и спиртом (3 раза, порциями по 50 *мл* спирта), затем два раза сухим эфиром (порциями по 50 *мл*) и получают 18,5 *г* фиолетового или светло-коричневого продукта.

15 *г* безводной щавелевой кислоты растворяют в 60 *мл* абсолютного этилового спирта и к раствору медленно, при сильном перемешивании, добавляют небольшими порциями 18,2 *г* сырого адреналина. Растворение адреналина можно ускорить, слегка подогревая смесь. Жидкость оставляют на 3 дня на холоду, выделившиеся бесцветные кристаллы оксалата адреналина отсасывают, промывают эфиром и сушат. Полученный осадок растворяют в возможно малом количестве воды, фильтруют, подщелачивают фильтрат 10%-ным раствором аммиака. Спустя некоторое время выпадает бесцветный осадок адреналина. Осадок быстро отсасывают в атмосфере двуокиси углерода, промывают дистиллированной водой, абсолютным этиловым спиртом и сухим эфиром, а затем быстро сушат в вакуум-эксикаторе над серной кислотой.

Выход—16,5 *г*.

Адреналин хранят в атмосфере азота в запаянных ампулах из темного стекла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Read, Lucarini, Ind. Eng. Chem., **17**, 480 (1925).
2. Willstätter, Seitz, Bumm, Ber., **61**, 871 (1928).
3. Bennet, McSmith, J. Am. Chem. Soc., **31**, 799 (1909).
4. Douny-Henault, de Jaer, C. r., **204**, 1176 (1937).
5. Sperber, Zaugg, Sandstrom, J. Am. Chem. Soc., 69, 915 (1947).
6. Baeyer, Ann., **245**, 103 (1888).
7. Bouveault, Blanc, C. r., **136**, 1676 (1903).
8. Ziegler, Hechelhammer, Ann., **528**, 114 (1937).
9. Hansley, Ind. Eng. Chem., **39**, 55 (1947).
10. Darzens, C. r., **224**, 570 (1947).
11. Anglaret, Palfray, C. r., **223**, 205 (1946).
12. Schöpf, Göttmann, Meisel, Neuroth, Ann., **563**, 88 (1949).
13. Palfray, Anglaret, C. r., **224**, 404 (1947).
14. Blinoff, пат. США 2460969, 1949 г.
15. Bamberger, Lodter, Ber., **20**, 3075 (1887).
16. Bamberger, Müller, Ber., **21**, 850 (1888).
17. Ladenburg, Ann., **247**, 51 (1888).
18. Wohl, Maag, Ber., **43**, 461 (1910).
19. Suida, Drahowzal, Ber., **75**, 995 (1942).
20. Meyer, Ann., **379**, 55 (1911).
21. Mendius, Ann., **121**, 129 (1862).
22. Thiele, Dimroth, Ann., **305**, 114 (1899).
23. Dimroth, Ber., **40**, 2377 (1907).
24. Wandscheidt, Moldawski, Ber., **64**, 917 (1931).
25. Stephen, J. Chem. Soc., **127**, 1874 (1925); **1930**, 2786.
26. Лукашевич, Усп. хим., **17**, 692 (1948).
27. Ruhoff, Reid, J. Am. Chem. Soc., **55**, 3827 (1933).
28. Jacobs, Heidelberger, J. Am. Chem. Soc., **39**, 1435 (1917).
29. Bamberger, Demuth, Ber., **34**, 1330 (1901).
30. Anschütz, Heusler, Ber., **19**, 2161 (1886).
31. Kunz, герм. пат. 144809.

32. Beard, Hodgson, J. Chem. Soc., **1944**, 4.
33. В. В. Марковников, Ann., **138**, 364 (1866).
34. Clemmensen, Ber., **46**, 1837 (1913).
35. Martin, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1438 (1936).
36. Fahim, Mustafa, J. Chem. Soc., **1949**, 519.
37. Auwers, Saurwein, Ber., **55**, 2372 (1922).
38. Bradlow, Van der Werf, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1254 (1947).
39. Н. М. Кижнер, ЖРФХО, **43**, 582 (1911).
40. Н. М. Кижнер, ЖРФХО, **44**, 1754 (1912).
41. Wolff, Ann., **394**, 86 (1912).
42. Ruzicka, Goldberg, Helv. Chim. Acta, **18**, 668 (1935).
43. Eisenlohr, Polenske, Ber., **57**, 1639 (1924).
44. Staudinger, Kupfer, Ber., **44**, 2204, 2212 (1911).
45. Straus, Ann., **342**, 238 (1905).
46. Clarke, J. Am. Chem. Soc., **31**, 107 (1909).
47. A. Baeyer, Ber., **19**, 1805 (1886); Ann., **245**, 159 (1888).
48. Richard, Langlais, Bull. soc. chim., [4], **7**, 454 (1910).
49. Holleman, Rec. trav. chim., **25**, 206 (1906).
50. King, Stewart, C., **1931**, I, 1897.
51. L. Bouveault, G. Blanc, C. r., **136**, 1676 (1903); **137**, 60 (1903).
52. C. S. Leonard, J. Am. Chem. Soc., **47**, 1774 (1925).
53. Герм. пат. 164294; C., **1905**, II, 1701.
54. Ittner, Chem. and Ind., **20**, 139 (1942).
55. Radziszewski, Ber., **9**, 372 (1876).
56. J. Braun, G. Kochendörfer, Ber., **56**, 2176 (1923)
57. G. Darzens, C. r., **205**, 684 (1937).
58. V. Grignard, C. r., **141**, 44 (1905).
59. M. S. Carpenter, пат. США 2013710.
60. Blanksma, Rec. trav. chim., **25**, 369 (1906).
61. Elbs, Chem. Ztg., **17**, 210 (1893).
62. Letheby, Chem. News, **16**, 55 (1867).
63. Jackson, Wing, Ber., **19**, 403, 902 (1886).
64. Z. Brunck, J. prakt. Chem., **101**, 619 (1867).
65. Mühlhäuser, Ann., **207**, 235 (1881).
66. Vermeulen, Rec. trav. chim., **25**, 20 (1906).
67. Ullmann Enzyklopaedie der technischen Chemie, VIII, 2. Auflage, 1928, S. 342.
68. Blanksma, Rec. trav. chim., **28**, 107 (1909).
69. Физер, Синтезы органических препаратов, т. **2**, Издатинлит, 1949, стр 43.
70. C. Liebermann, P. Jacobson, Ann., **49**, 211 (1882).
71. I. Groves, J. Chem. Soc., **45**, 294 (1884).
72. Vogel, Textbook of Practical Organic Chemistry, 1948, p. 595.
73. Lunge, Z. anal. Chem., **24**, 459 (1885).
74. Герм. пат. 107505; C., **1900**, I, 1110.
75. Wynne, Greeves, Chem. News, **72**, 58 (1895).
76. Reverdin, Crepieux, Ber., **33**, 2499 (1900).
77. Noelting, Ber., **37**, 1019 (1904).
78. Fierz-David, L. Blangey, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 8 Auflage, Springer Verlag, Wien, 1952.
79. Roussin, C. r., **52**, 790 (1881).
80. Graebe, Ber., **13**, 1850 (1880).
81. Герм. пат. 14612.
82. A. Wohl, Ber., **27**, 1432 (1894).
83. Goldschmidt, Larsen, Z. physik. Chem., **71**, 448 (1910).
84. H. Wislicenus, L. Kaufmann, Ber., **28**, 1326 (1895).
85. Ch. F. Winans, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., **54**, 306 (1932).
86. М. Е. Кац, Авт. свид. СССР 52676, 1937 г. ; C. A., **34**, 1336 (1940).
87. E. Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, Berlin, 1922.
88. Straub, герм. пат. 79731.
89. Aleksiejew, Z. f. Chem., **1867**, 33.
90. Walther, J. prakt. Chem., [2], **52**, 141 (1851); **53**, 463 (1851).
91. Möhlau, Bucherer, Farbenchemisches Practicum, Berlin-Leipzig, 1926, S. 45.
92. Cobenzel, Chem. Ztg., **37**, 299 (1913).
93. Beilstein, Kurbatow, Ann., **176**, 44 (1875).
94. Marie, C. r., **136**, 1331 (1903).
95. Norrins, Cummings, Ind. Eng. Chem., **17**, 305 (1925).
96. Mitchell, Reid, J. Am. Chem. Soc., **53**, 325 (1931).
97. Clemmensen, Ber., **46**, 1837 (1913).
98. Clemmensen, Ber., **47**, 681 (1914).
99. Akabori, Suzuki, C., **1929**, II, 2033.

100. Fittig, Kiesow, Ann., **156**, 249 (1870).
101. Wöhler, Ann., **51**, 151 (1844).
102. J. Meyer, Ber., **30**, 2569 (1897).
103. Cross, Bevan, Heiberg, Ber., **33**, 2017 (1900).
104. Grandmougin, Ber., **39**, 3563 (1906).
105. Sabatier, Mailhe, C. r., **146**, 457 (1908).
106. Windaus, Ber., **49**, 1724 (1916).
107. Covert, Connor, Adkins, J. Am. Chem. Soc., **54**, 1651 (1932).
108. Allisson, Comte, Fierz-David, Helv. Chim. Acta, **34**, 818 (1951).
109. Willstätter, Waldschmidt-Leitz, Ber., **54**, 113 (1921).
110. Адамс, Фоорхиз, Шрайнер, Синтезы органических препаратов, т. I, Издатинлит, 1949, стр. 357.
111. Bruce, J. Am. Chem. Soc., **58**, 687 (1936).
112. Shriner, Adams, J. Am. Chem. Soc., **46**, 1683 (1924).
113. Paal, Ber., **35**, 2197 (1902).
114. Skita, Ber., **44**, 2863 (1911).
115. Skita, Keil, Ber., **65**, 424 (1932).
116. Kaffer, Ber., **57**, 1263 (1924).
117. Mannich, Thiele, Arch. Pharm., **253**, 183 (1915).
118. Mayer, Stamm, Ber., **56**, 1426 (1923).
119. Tucker, J. Chem. Educ., **27**, 489 (1950).
120. Wilkinson, Ferry, The School Science Review, **32**, 220 (1951).
121. Пат. США 1563787, 1925 г.; 1628191, 1927 г.; 1915473, 1933 г., Канад пат. 315299, 1934 г.; франц. пат. 729357, 1932 г.
122. Paul, Hilly, Bull. soc. chim., [5], **6**, 1393 (1939).
123. Ruggli, Helv. Chim. Acta, **22**, 478 (1939).
124. Faucounau, Bull. soc. chim., [5], **4**, 63 (1937).
125. Connor, Folkers, Adkins, J. Am. Chem. Soc., **54**. 1138 (1932).
126. Rosenmund, Ber., **51**, 585 (1918).
127. Schmidt, Ber., **52**, 409 (1919).
128. Weygand, Meusel, Ber., 76, 503 (1943).
129. Rosenmund, Zetsche, Ber., **54**, 425 (1921).
130. F. Straus, H. Grindel, Ann., **439**, 294 (1924).
131. Адамс, Керн, Шрайнер, Синтезы органических препаратов, т. I, Издатинлит, 1949, стр. 87.
132. W. Schneidewind, Ber., **21**, 1325 (1888).
133. E. Bauer, C. r., **154**, 1094 (1912).

ГЛАВА XXV

РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА*

ГИДРОЛИЗ ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Гидролиз галоидопроизводных углеводородов применяют с целью получения спиртов, альдегидов (или кетонов), кислот и фенолов. Степень легкости гидролиза галоидопроизводных изменяется в зависимости прежде всего от строения радикала, связанного с галоидом. С большим трудом гидролизуются галоидопроизводные, в которых галоид находится у углеродного атома, связанного двойной связью, причем в качестве продуктов реакции образуются не спирты, а альдегиды или кетоны. Например, из 2-бромпропена-1 при гидролизе получается ацетон[1]

$$CH_2{=}CBrCH_3 + HOH \longrightarrow CH_3COCH_3 + HBr$$

Как правило, галоидопроизводные ароматических углеводородов гидролизуются труднее, чем галоидопроизводные насыщенных алифатических углеводородов.

Гидролиз галоидопроизводных алифатических углеводородов

Легче всего реагируют с водой иодистые, а труднее—хлористые алкилы. Скорость гидролиза зависит также от характера углеродного атома, при котором находится галоид: легче гидролизуются третичные галоидопроизводные и наиболее устойчивы к действию воды первичные галоидные алкилы.

Первичные и вторичные галоидопроизводные разлагаются водой только при длительном нагревании в запаянных трубках при температуре 100° и выше. Третичные галоидопроизводные гидролизуются уже при нагревании их с водой в колбе с обратным холодильником, причем получаются соответствующие спирты и небольшое количество ненасыщенных углеводородов. Третичные иодистые и бромистые алкилы по сравнению с первичными и вторичными гидролизуются настолько легко, что их можно количественно определять в смеси галоидопроизводных всех трех типов. Для этой цели такую смесь и воду нагревают в колбе с обратным холодильником и затем оттитровывают выделившийся во время гидролиза галоидоводород[2].

На подвижность атома галоида положительно влияет присутствие ароматического радикала при углеродном атоме, связанном с галоидом, например в хлористом бензиле. Особенно сильно это влияние сказывается в трифенилхлорметане, который под действием горячей воды гидролизуется в течение нескольких минут, образуя трифенилкарбинол.

Первичные и вторичные галоидопроизводные обычно гидролизуются либо водными растворами едкого натра (или едкого кали), либо суспензиями окислов и карбонатов кальция, бария или окиси свинца[3]. Иногда

---

* Обработала N. Porowska.

применяют свежеосажденную окись серебра, которая реагирует уже на холоду.

При гидролизе галоидопроизводных, кроме спиртов, образуются также ненасыщенные углеводороды. Поэтому в некоторых случаях, например при получении гликоля из дибромэтана[4], гидролизу подвергаются не сами галоидные алкилы, а соответствующие эфиры уксусной кислоты, которые получаются из галоидных алкилов действием ацетата натрия или ацетата серебра.

$$RCl + CH_3COONa \longrightarrow ROCOCH_3 + NaCl$$
$$ROCOCH_3 + HOH \longrightarrow ROH + CH_3COOH$$

Можно также из галоидных алкилов предварительно получить магнийорганические соединения, которые затем подвергнуть гидролизу.

Галоидопроизводные можно также гидролизовать в присутствии катализаторов, например сульфатов цинка, меди и кадмия или хлористого цинка.

Примеры

1. Этиловый спирт получают с количественным выходом при пропускании смеси из 1 весовой части хлористого этила и 10 весовых частей водяного пара над сульфатом цинка или сульфатом меди (5% соли на активированном угле) при температуре 250°.

2. Четыреххлористый углерод при комнатной температуре и в отсутствие катализаторов устойчив к действию воды, однако легко гидролизуется при высокой температуре в присутствии ионов водорода или ионов гидроксила на медном или железном катализаторе[7].

Значительно легче, чем галоидопроизводные углеводородов, гидролизуются галоидопроизводные кислот. α-Галоидокислоты при нагревании их с растворами углекислого калия и углекислого натрия или с суспензиями карбонатов кальция и бария дают с хорошими выходами α-оксикислоты. Этим способом получают, например, гликолевую кислоту из хлоруксусной кислоты[8] и оксиянтарную кислоту из бромянтарной кислоты[9].

Из галоидопроизводных с двумя атомами галоида, соединенными с различными атомами углерода, получаются двухосновные спирты; в качестве примера можно привести получение гликоля из дибром- и дихлорэтана[10, 11].

Альдегиды и кетоны можно получить гидролизом галоидопроизводных, у которых два атома галоида находятся у одного атома углерода (например, получение бензальдегида из хлористого бензилидена[12]), или гидролизом моногалоидных производных в присутствии окислителей:

$$RCH_2Cl + O \longrightarrow RCHO + HCl$$

Примером может служить получение бензальдегида из хлористого бензила при нагревании его с водным раствором нитрата меди.

При гидролизе галоидопроизводных, содержащих три атома галоида у одного атома углерода, получаются карбоновые кислоты.

Гидролиз галоидопроизводных ароматических углеводородов

Как правило, ароматические галоидопроизводные гидролизуются с большим трудом; например хлорбензол при нагревании с избытком 20%-ного раствора едкого натра при температуре 200° остается неизменным и только при температуре 300° превращается в фенол[13].

Технический метод получения фенола заключается в нагревании хлорбензола с разбавленным раствором едкого натра в автоклавах при температуре 300° и давлении 300 *ати*.

Подвижность атома галоида в ароматическом ядре возрастает, если в орто- или пара-положении к нему находятся группы NO_2, COOH или CN, причем наиболее сильное влияние оказывает нитрогруппа. Орто- и пара-хлорнитробензолы гидролизуются при нагревании с избытком водного раствора едкого натра, образуя соответствующий нитрофенол. При увеличении числа нитрогрупп в ядре подвижность галоида еще более повышается. Например, 2,4,6-тринитрохлор- и тринитробромбензол уже при действии разбавленного раствора едкого кали легко превращаются в пикриновую кислоту.

ГИДРОЛИЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

Гидролиз эфиров карбоновых кислот можно осуществить при помощи воды, водных растворов кислот или щелочей, а также в присутствии специальных катализаторов.

В известной мере скорость гидролиза сложного эфира зависит от строения как кислотного, так и спиртового радикала. Эфиры низших кислот обычно гидролизуются легче, чем эфиры высших кислот. Легко гидролизуются эфиры аминокислот и оксикислот, гидролиз же эфиров таких кислот, как триметилуксусной или 2,6-диалкилбензойной, идет с большим трудом вследствие пространственных затруднений[14].

Скорость гидролиза сложных эфиров в большой степени зависит от природы примененного растворителя; например, гидролиз эфиров α-кетокислот в спиртовом растворе едкого кали проходит с большей скоростью, чем в водном растворе[15].

Наиболее легко гидролизуются сложные эфиры третичных спиртов и наиболее трудно—первичных. Скорость гидролиза фенолов того же порядка, как и эфиров третичных спиртов.

Существует также некоторая зависимость между скоростью гидролиза и молекулярным весом эфира; например, сложные эфиры амилового спирта гидролизуются быстрее, чем соответствующие сложные эфиры метилового и этилового спирта.

Гидролиз сложных эфиров в отсутствие катализатора

Гидролиз сложных эфиров—реакция обратимая:

$$RCOOR' + HOH \rightleftarrows RCOOH + R'OH$$

Однако вследствие малой скорости установления равновесия очень редко гидролиз осуществляется действием только одной воды. Кроме этилового эфира муравьиной кислоты, метилового и этилового эфиров щавелевой кислоты, только эфиры некоторых амино- и оксикислот гидролизуются водой без катализаторов[16—19].

Гидролиз сложных эфиров в присутствии катализаторов

Гидролиз в кислой среде. Гидролиз можно вести в присутствии минеральных кислот (серной или соляной) или в присутствии низших жирных кислот; в лабораторной практике этим методом пользуются редко, так как гидролиз идет значительно медленней, чем в щелочной среде. Однако в тех случаях, когда щелочная среда нежелательна, применяют кислотный гидролиз. При этом продуктами гидролиза являются чистые кислоты, но спирты могут быть загрязнены побочными продуктами (например, галоидными алкилами в случае применения для гидролиза соляной кислоты).

Гидролиз в щелочной среде. Для гидролиза сложных эфиров используют многочисленные основные вещества, однако наиболее часто применяют водные растворы едкого кали, едкого натра, гидроокиси бария и гидроокиси кальция. В тех случаях, когда имеют дело с легко гидролизующимися веществами, стараются вести гидролиз в мягких условиях, лучше всего при комнатной температуре, применяя длительное перемешивание или встряхивание эфира с основанием. Однако часто реакция в мягких условиях не идет, и необходимо повысить температуру реакции или применить более сильнодействующие реагенты, например спиртовой раствор едкого натра или едкого кали. Жиры и воски омыляются с большим трудом, и для их гидролиза применяют очень концентрированные водные или спиртовые растворы едкого натра и едкого кали. В качестве растворителей применяют иногда высшие спирты, например изоамиловый.

Спиртовые растворы едкого кали и едкого натра реагируют очень энергично и могут быть причиной образования побочных продуктов, что всегда нужно учитывать при работе с ними.

Гидролиз сложных эфиров при помощи других катализаторов, например энзимов или реактива Твитчела, применяют обычно только в промышленности, а не в лабораторной практике.

ГИДРОЛИЗ ОРТОЭФИРОВ И АЦЕТАЛЕЙ

Гидролиз ортоэфиров не имеет применения в препаративной практике, так как в результате этого процесса получаются карбоновые кислоты, которые можно легко синтезировать другими методами. В природе ортоэфиры не встречаются.

Большое препаративное значение имеет гидролиз ацеталей, которые получаются при синтезе альдегидов по методу Гриньяра и при синтезе некоторых ненасыщенных альдегидов и кетонов. Дибензоилметан и дибромбензилиденацетон получают через ацетали[20, 21].

Ацетали, так же как и ортоэфиры, устойчивы к действию растворов едких щелочей, но под действием даже очень разбавленной соляной кислоты распадаются на соответствующие альдегиды и спирты. Часто вместо водного раствора хлористого водорода применяют его спиртовой или водно-спиртовой раствор. Иногда для гидролиза ацеталей пользуются органическими кислотами, например ацеталь β-метилкротонового альдегида гидролизуют винной кислотой[22].

Глюкозиды, так же как и другие ацетали, почти всегда гидролизуются в кислой среде. В связи с большим разнообразием в строении глюкозидов трудно рекомендовать общие условия гидролиза; они зависят от строения глюкозида и от характера агликона (неуглеводного компонента глюкозида); наиболее часто для их гидролиза применяют разбавленные водные или спиртовые растворы соляной или серной кислоты.

Щелочной гидролиз глюкозидов применяют в редких случаях, и протекает он иначе, чем кислотный.

Кроме того, глюкозиды можно гидролизовать при помощи энзимов, которые действуют избирательно.

ГИДРОЛИЗ НИТРИЛОВ

Гидролиз нитрилов является одним из важнейших методов получения алифатических, ароматических и гетероциклических карбоновых кислот. Реакция идет в две стадии:

$$RCN \xrightarrow{+H_2O} RCONH_2 \xrightarrow{+H_2O} RCOONH_4$$

В большинстве случаев гидролиз нитрилов в кислоты протекает без выделения амида, но иногда в случае очень трудно гидролизующихся нитрилов выделить их бывает необходимо.

Гидролиз нитрилов можно проводить как в кислой, так и в щелочной среде, причем ароматические нитрилы легче гидролизуются в присутствии кислот. Методы кислотного гидролиза применяют также для получения α-оксикислот из α-циангидринов (например, синтез α-оксифенилкротоновой кислоты из циангидрина коричного альдегида[23]).

α-Кетокислоты можно получить из ацилнитрилов действием концентрированной соляной кислоты при комнатной температуре[24].

Некоторые нитрилы, особенно ароматические, с двумя заместителями в орто-положениях, очень устойчивы к гидролизу. Например, 2,6-дибромбензонитрил превращается в соответствующий амид только под действием 80%-ной серной кислоты при температуре 170°. Так же ведет себя 2,4,6-трихлорбензонитрил и 6-нитро-4-бром-*о*-толунитрил[25]. Некоторые нитрилы этого типа можно превратить в соответствующие кислоты нагреванием их в запаянных трубках с концентрированной соляной кислотой при температуре 200—250° или путем двухступенчатого гидролиза (нитрил под действием серной кислоты переводится в амид, который затем обрабатывают азотистой кислотой[26]).

ГИДРОЛИЗ АМИДОВ

Обычно амиды $RCONH_2$ легко гидролизуются в соответствующие кислоты при нагревании их с избытком водного раствора едкого кали, едкого натра или с растворами карбонатов щелочных металлов.

Аналогично действуют и горячие водные растворы минеральных кислот. Обычно *о,о*-двузамещенные ароматические амиды гидролизуются так же трудно, как и соответствующие нитрилы.

N-Двузамещенные амиды гидролизуются так же легко, как и незамещенные амиды кислот.

Ацетанилид и его гомологи гидролизуются 20%-ной соляной кислотой, 46%-ной бромистоводородной кислотой или 50%-ной серной кислотой.

202. БЕНЗИЛОВЫЙ СПИРТ*

$$2C_6H_5CH_2Cl + Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow 2C_6H_5CH_2OH + NaCl + CO_2$$

Реактивы

Хлористый бензил (см. работы 5, стр. 185, • 6, стр. 186, и 76, стр. 319)	63,3 *г*
Карбонат натрия, безводный	56 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 500 *мл*
Мешалка с ртутным затвором	
Воронка делительная	емк. 500 *мл*
Холодильник обратный	
Колба Клайзена с дефлегматором	емк. 100 *мл*
2 колбы круглодонные	емк. 100 *мл*
Холодильник Либиха	
Склянка поглотительная	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную мешалкой с ртутным затвором, термометром и обратным холодильником (с трубкой для отвода газа, соединенной с поглотительной склянкой с водой), помещают 250 *мл* воды, 63,3 *г* (0,5 моля) чистого хлористого бензила (примечание 1) и 56 *г* карбоната натрия. Прибор должен быть тщательно герметизирован (примечание 2). Включают мешалку с большим числом оборотов так, чтобы эмульгировать маслянистый слой хлористого

* Проверил M. Russocki.

бензила, и нагревают содержимое колбы до слабого кипения (приблизительно 95°). Через промывную склянку проходит ток пузырьков выделяющейся двуокиси углерода. Признаком окончания реакции является прекращение выделения пузырьков газа.

Реакционную смесь нагревают еще 0,5 часа для завершения гидролиза остатков хлористого бензила, после чего раствор охлаждают и отделяют в делительной воронке слой масла, который промывают несколько раз водой, порциями по 100 *мл*.

Выход—около 54 *г* (почти теоретический).

Сырой бензиловый спирт перегоняют из колбы Клайзена емкостью 100 *мл*, снабженной дефлегматором и термометром (до 250°) и соединенной с холодильником Либиха. Вначале колбу нагревают слегка, а затем—до температуры кипения (204—205°).

Дефлегматор должен возвращать не менее пятикратного объема жидкости по отношению к объему дистиллята (число дефлегмации—5). Предгон содержит воду, остатки хлористого бензила и бензальдегид. После отгонки предгона меняют приемник и перегоняют основную фракцию, кипящую в пределах 1°.

Выход чистого бензилового спирта составляет около 40 *г* (74% от теоретического), если исходный материал был тщательно очищен и применялся исправный дефлегматор.

Примечания

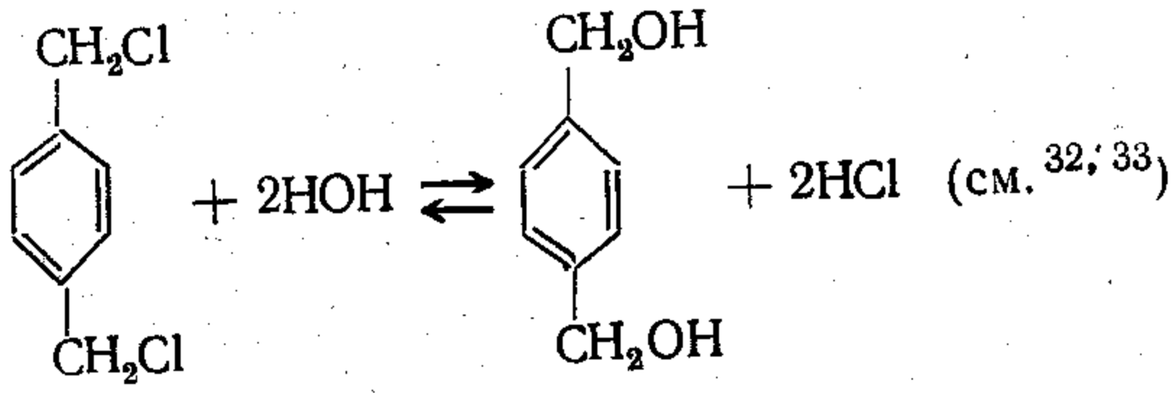
1. Технический хлористый бензил нужно перегнать с применением дефлегматора.

2. Герметизация аппарата необходима в связи с тем, что конец реакции определяют по прекращению выделения пузырьков газа через промывную склянку с водой. Не рекомендуется применять резиновые пробки, так как резина растворяется в хлористом бензиле, что вызывает его осмоление.

Другие методы получения

Бензиловый спирт можно получить нагреванием хлористого бензила с водным раствором карбоната калия[27], нагреванием хлористого бензила с водой в присутствии свинцового глета[28] или в присутствии карбоната кальция[29—31].

203. *n*-КСИЛИЛЕНГЛИКОЛЬ*



(см.[32; 33])

Реактивы

n-Ксилилендихлорид (см. работу 77, стр. 320)	80 *г*
Карбонат натрия, кристаллический	150 *г*
Этиловый спирт	300 *мл*

Аппаратура

Автоклав с мешалкой	емк. 2 *л* на 25 *ати*
Чашка фарфоровая	емк. 1,2 *л*
Воронка с обогревателем	
Воронка Бюхнера	⌀ 8 *см*
Колба Бунзена	емк. 200 *мл*
2 колбы конические	емк. 300 *мл* и 1 *л*
2 колбы перегонные	емк. 50 и 500 *мл*
Холодильник Либиха	

* Проверил J. Tomaszewski.

В автоклав помещают 80 *г* (0,46 моля) *n*-ксилилендихлорида, 150 *г* (0,52 моля) кристаллического карбоната натрия и 1 *л* дистиллированной воды, включают мешалку (30 об/мин.) и нагревают содержимое автоклава до температуры 150°. С момента установления этой температуры каждые 5—10 минут (примечание 1) открывают на несколько секунд вентиль автоклава для удаления выделяющейся двуокиси углерода, причем давление в автоклаве должно быть около 5 *ати* (примечание 2). Реакцию ведут в течение трех часов, поддерживая температуру 150°; затем выключают обогрев, после охлаждения до температуры 80° открывают вентиль автоклава и фильтруют реакционную массу через складчатый фильтр в чашку. Фильтрат упаривают до объема 200 *мл* и оставляют для кристаллизации. Полученные кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и растворяют в 230 *мл* горячего спирта. Нерастворившиеся неорганические соли отфильтровывают на воронке для горячего фильтрования, из фильтрата отгоняют избыток спирта, упаривая его до объема около 130 *мл*, и оставляют в конической колбе для кристаллизации. Полученный кристаллический продукт (около 41 *г*) отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 5 *мл* холодного спирта.

Некоторое дополнительное количество продукта (около 5 *г*) можно получить путем упаривания досуха водного маточного раствора после первой кристаллизации. Сухой остаток извлекают 35—40 *мл* этилового спирта и оставляют для кристаллизации.

Полученный *n*-ксилиленгликоль очищают перекристаллизацией из спирта.

Выход *n*-ксилиленгликоля—около 46 *г* (75—80% от теоретического).

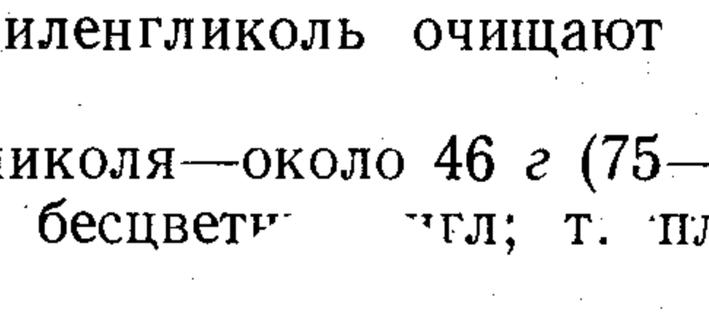
Продукт имеет вид бесцвет[illegible]гл; т. пл. 116°.

Примечания

1. Слишком частое откры[illegible]гиля влечет за собой испарение большого количества воды, что способствует образованию твердых продуктов конденсации.

2. Очень большое давление в автоклаве отрицательно влияет на ход реакции.

204. *n*-НИТРОФЕНОЛ*



(см.[34,35])

Реактивы

n-Нитрохлорбензол (см. работу 29, стр. 224)	62,8 *г*
Едкий натр, 35%-ный раствор	86,5 *г*
Соляная кислота, концентрированная	

Аппаратура

Автоклав стальной, с мешалкой	емк. 1,5 *л*
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Стакан фарфоровый, толстостенный	емк. 500 *мл*

В стальной автоклав емкостью 1,5 *л*, снабженный мешалкой, помещают 600 *мл* воды и 62,8 *г* (0,4 моля) *n*-нитрохлорбензола, затем, при перемешивании, приливают 86,5 *г* (2,13 моля) 35%-ного раствора едкого натра, плотно закрывают автоклав и нагревают в течение 12—13 часов при температуре 140°. Давление повышается до 2,5 *ати*. По окончании реакции оставляют реакционную массу до полного охлаждения. Автоклав

* Проверил M. Marcinkowski.

открывают, отфильтровывают выделившийся осадок и промывают его насыщенным раствором поваренной соли. Затем осадок растворяют в 500 *мл* горячей воды, кипятят до исчезновения запаха нитрохлорбензола, отфильтровывают от содержащихся в нем загрязнений и фильтрат на холоду подкисляют соляной кислотой.

Выделившийся *п*-нитрофенол отфильтровывают и сушат при комнатной температуре.

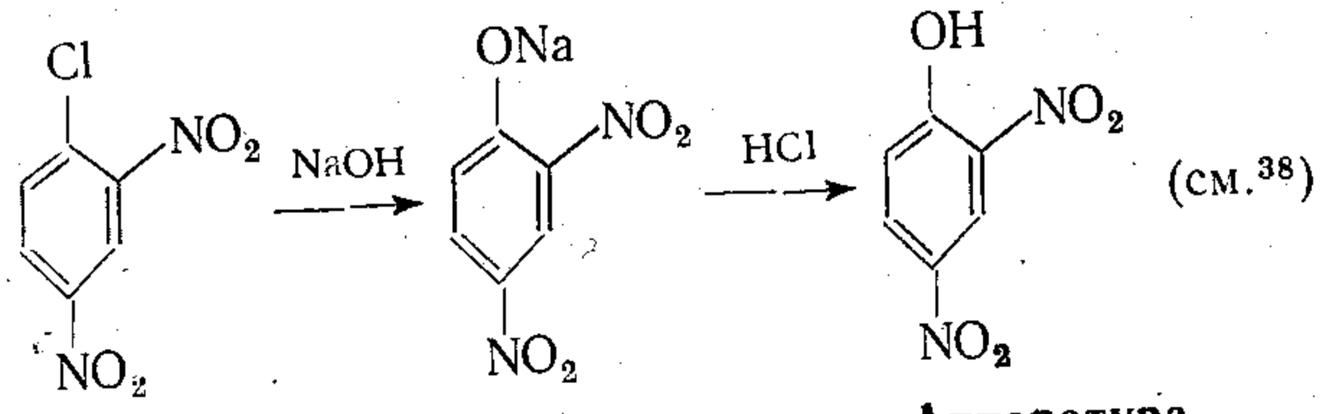
Выход—52,5 *г* (около 87% от теоретического). Хороший выход можно получить только при точном соблюдении данной методики.

п-Нитрофенол кристаллизуется в виде почти бесцветных игл с т. пл. 114°; он не перегоняется с водяным паром; применяют его для получения *п*-аминофенола, сернистых красителей и др.

Другие методы получения

п-Нитрофенол получают действием азотной кислоты на фенол[36], а также действием азотной кислоты на фенол через монооксим хинона[37].

204. 2,4-ДИНИТРОФЕНОЛ*



(см.[38])

Реактивы

2,4-Динитрохлорбензол (см. работу 30, стр. 225)	35 *г*
Едкий натр	14 *г*
Соляная кислота, концентрированная	20 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная, широкогорлая	емк. 250 *мл*
Мешалка механическая	
Воронка капельная	емк. 50 *мл*
Воронка Бюхнера, маленькая	
Баня водяная	

В круглодонную широкогорлую колбу, емкостью 250 *мл*, снабженную мешалкой и капельной воронкой, помещают смесь 35 *г* (0,173 моля) 2,4-динитрохлорбензола и 60 *мл* воды. Смесь нагревают на водяной бане до температуры 90° и при этой температуре, при перемешивании, в течение 2 часов приливают из капельной воронки 40 *г* (0,35 моля) 35%-ного водного раствора едкого натра. При этом реакционная масса не должна быть слишком щелочной. Затем смесь нагревают еще некоторое время и проверяют полноту реакции, признаком чего является полная гомогенность массы. В случае наличия масляного слоя реакционную массу нагревают еще некоторое время, добавив небольшое количество едкого натра.

Если отобранная проба полностью растворяется в воде, реакцию можно считать оконченной. Содержимое колбы переносят в стакан, охлаждают до 0° и отсасывают выделившийся осадок 2,4-динитрофенолята натрия. Осадок растворяют в теплой воде, фильтруют и подкисляют фильтрат соляной кислотой до кислой реакции на лакмус. После охлаждения отсасывают 2,4-динитрофенол, промывают водой и сушат при температуре 60—70° (примечание 1).

Неочищенный продукт плавится при температуре 110—112° (примечание 2).

Выход—30 *г* (94% от теоретического).

---

* Проверил J. Urbański.

Примечания

1. Дополнительное количество продукта (1—2 *г*) выделяют, подкисляя фильтрат после отделения натриевой соли динитрофенола, однако этот продукт сильно загрязнен и его не следует смешивать с основной массой динитрофенола.

2. 2,4-Динитрофенол кристаллизуется из спирта в виде желтых пластинок с т. пл. 114°.

Другие методы получения

2,4-Динитрофенол получается гидролизом 2,4-динитрохлорбензола карбонатом натрия[39], а также нитрованием фенола[40].

206. ГЛИКОЛЬ*

$$\begin{matrix}CH_2OOCCH_3\\|\\CH_2OOCCH_3\end{matrix} + 2HOCH_3 \xrightarrow[3\%\text{-ный раствор HCl в } CH_3OH]{} \begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH_2OH\end{matrix} + 2CH_3COOCH_3 \quad (\text{см.}^{41})$$

Реактивы

Диацетат гликоля (см. работу 119, стр. 382)	60 *г*
Хлористый водород, 3%-ный раствор в абсолютном метиловом спирте	55 *г*
Эфир, абсолютный	100 *мл*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 250 *мл*
Холодильник обратный	
Трубка хлоркальциевая	
Колба для перегонки	емк. 50 *мл*
Воронка делительная	емк. 100—150 *мл*

60 *г* диацетата гликоля и 55 *г* 3%-ного раствора хлористого водорода в абсолютном метиловом спирте (примечание 1) нагревают в течение 45 минут в круглодонной колбе с обратным холодильником, закрытом хлоркальциевой трубкой. Затем отгоняют на водяной бане бо́льшую часть образовавшегося метилацетата, а остаток его отдувают при помощи водоструйного насоса, слегка подогревая колбу на водяной бане (примечание 2). Сырой гликоль переносят в делительную воронку и дважды промывают 50 *мл* абсолютного эфира для удаления остатков диацетата гликоля, а затем перегоняют из перегонной колбы емкостью 50 *мл*, нагревая вначале на водяной бане для удаления эфира, а затем на сетке, и собирая фракцию, кипящую при температуре 185—197°.

Выход составляет 20—23 *г* (80—90% от теоретического).

Гликоль—бесцветная жидкость, т. кип. 197,4°; 138—140°/90 *мм* рт. ст., d_4=1,113; неограниченно растворяется в воде и спирте; в абсолютном эфире растворяется плохо (100 частей эфира растворяют 1 часть гликоля).

Примечания

1. Раствор хлористого водорода в абсолютном метиловом спирте приготовляют следующим образом. Точно взвешенную колбочку со спиртом, защищенную от влаги, помещают в бане со льдом и после охлаждения пропускают в нее ток сухого хлористого водорода. Через 15 минут колбу взвешивают снова и затем продолжают насыщение хлористым водородом или разбавляют спиртом до получения заданной концентрации.

2. Алкоголиз диацетата гликоля можно также провести, применяя 3%-ный раствор хлористого водорода в абсолютном этиловом спирте в соотношении 65 *г* раствора на 60 *г* гликольацетата. Выход—около 80% от теоретического.

* Проверил J. Wróbel.

Можно применять безводный спирт, полученный перегонкой азеотропной смеси с бензолом.

Другие методы получения

Гликоль можно получить также гидролизом диацетата гликоля в щелочной среде[42] или гидролизом дибромэтана[43].

207. МЫЛО*

$$\begin{array}{l}CH_2OCOR\\|\\CHOCOR\\|\\CH_2OCOR\end{array} + 3NaOH \longrightarrow 3RCOONa + \begin{array}{l}CH_2OH\\|\\CHOH\\|\\CH_2OH\end{array}$$ (примечание 1)

Реактивы

Свиной жир	900 *г*
Кокосовое масло	100 *г*
Едкий натр	142 *г*
Поваренная соль	140 *г*

Аппаратура

Котел эмалированный, емк. 5 *л* с крышкой
Лопатка деревянная

В эмалированный котел емкостью 5 *л* (примечание 2) помещают 900 *г* свиного жира и 100 *г* кокосового масла (примечание 3) и нагревают на слабом пламени горелки сперва до полного расплавления, а затем до температуры 80° и, сильно перемешивая деревянной лопаткой, понемногу приливают 430 *мл* 33%-ного раствора едкого натра. По окончании приливания щелочи смесь перемешивают в течение 30 минут, затем закрывают крышкой и варят в течение 3—4 часов (примечание 4) до тех пор, пока при стекании мыла с лопатки не станет образовываться нить, а мыло не будет застывать на лопатке в однородную прозрачную массу. Хорошее мыло должно содержать около 0,35% свободного едкого натра (примечание 5).

Не прекращая нагревания, приступают к высаливанию, добавляя к смеси, при сильном перемешивании, 400 *мл* горячего концентрированного раствора поваренной соли (140 *г* соли в 400 *мл* воды), после чего сосуд закрывают и оставляют на ночь (примечание 6).

Полученное мыло отделяют от подмыльных щелоков, режут на куски требуемой величины и сушат (примечание 7).

Выход—100%.

Мыло представляет собой твердое тело желтого цвета; при нагревании оно размягчается; растворяется в воде и спирте.

Примечания

1. RCO—радикал пальмитиновой, стеариновой или олеиновой кислоты.

2. Объем сосуда должен быть большим, так как при омылении смесь сильно вспенивается.

3. Животный жир с 10%-ной добавкой кокосового масла дает хорошо пенящееся мыло высокого качества, неразмягчающееся в воде. Для приготовления мыла можно применять и другие жиры, но нужно помнить, что число омыления, а следовательно и количество необходимого для омыления едкого натра, при этом меняется. Числом омыления называется количество миллиграммов едкого натра, необходимое для омыления

* Проверил J. Milicki.

1 *г* жира. Определяют это число аналитически. Ниже приведены средние числа омыления ряда жиров:

Жиры	Число омыления
Бараний жир	138—143
Свиной жир	139—140
Кокосовое масло . .	181,4—188,2
Пальмовое масло . .	140—146,8
Касторовое масло . .	125,7—130,7
Арахисовое масло . .	132,5—140,7

4. Испаряющуюся воду необходимо восполнять, доливая соответствующее количество кипящей воды. Мыло легко пригорает, поэтому нагревать раствор нужно осторожно, при сильном перемешивании.

5. При недостатке щелочи происходит неполное омыление жира. Полученное в этом случае мыло плохо пенится и через некоторое время приобретает неприятный запах прогорклого жира. В случае применения избытка щелочи получается хрупкое мыло. Употребление его может вызвать поражения кожи.

Количество свободной щелочи в мыле определяют аналитически, титруя 5—10 *г* мыла, растворенного в 50—100 *мл* спирта, 0,1 н. раствором кислоты в присутствии фенолфталеина. В случае избытка щелочи необходимо добавить соответствующее количество жира. В случае недостатка щелочи необходимо добавить небольшое количество 30%-ного раствора едкого натра и следующую пробу делать после 20—30 минут варки и перемешивания.

На этой стадии мыло должно быть гораздо более щелочным, чем это допустимо для готового продукта. Избыток щелочи удаляют во время высаливания, а оставшиеся следы едкого натра постепенно переходят в карбонат во время сушки мыла. Готовый продукт не должен содержать более чем 0,03% едкого натра и 0,04% карбоната натрия.

6. Через 15 минут однородная масса должна расслоиться. Если расслоение не происходит, нужно добавить еще небольшое количество концентрированного раствора поваренной соли и проварить массу.

7. Полученное таким способом мыло называется ядровым. Глицерин, находящийся в подмыльных щелоках, можно выделить фракционной перегонкой в вакууме.

208. МОЧЕВИНА*

$$CaNC{\equiv}N + H_2SO_4 \longrightarrow H_2NC{\equiv}N + CaSO_4 \quad (\text{см.}^{44-46})$$
$$H_2NC{\equiv}N + H_2O \longrightarrow H_2NCONH_2$$

Реактивы		Аппаратура	
Цианамид кальция	100 *г*	Стакан толстостенный	емк. 2 *л*
Серная кислота, 24%-ная	550 *г*	Колба круглодонная	емк. 150 *мл*
Окись кальция, техническая	15 *г*	Колбы Клайзена	емк. 2,5 и и 1,5 *л*
Этиловый спирт	81,6 *г* (100 *мл*)	Стакан химический	емк. 200 *мл*
Поваренная соль	100 *г*	Мешалка механическая	
Соляная кислота		Воронка Бюхнера	
Лед		Колба Бунзена	
		Прибор для перегонки в вакууме	

В толстостенный стакан емкостью 2 *л* помещают 500 *г* измельченного льда и 300 *мл* воды и к этой смеси, при энергичном перемешивании, медленно добавляют 100 *г* (1,25 моля) измельченного цианамида кальция.

* Проверил J. Ciechanowski.

При этом температура реакционной смеси не должна превышать +8°. Стакан помещают в баню со льдом и солью и постепенно приливают в него около 500 *г* охлажденного до температуры 0° 24%-ного раствора серной кислоты (примечание 1) до исчезновения щелочной реакции на фенолфталеин, выдерживая температуру реакционной массы не выше +10°. Полученный раствор цианамида отделяют на воронке Бюхнера от сульфата кальция и дважды промывают осадок холодной водой. Фильтрат и промывные воды подкисляют 45 *г* 24%-ной серной кислоты и упаривают в вакууме на водяной бане при температуре 80° до объема около 500 *мл*. Полученный раствор охлаждают и нейтрализуют гашеной известью (полученной путем гашения 10—15 *г* окиси кальция). Осадок отсасывают и тщательно промывают водой; фильтрат и промывные воды слегка подкисляют соляной кислотой и упаривают в вакууме на водяной бане при возможно более низкой температуре. Остаток в колбе растворяют в 60 *мл* кипящего спирта, отфильтровывают от нерастворившегося сульфата кальция и осадок тщательно промывают кипящим спиртом. Фильтраты объединяют и охлаждают, причем выделяется мочевина. Путем упаривания маточного раствора можно получить вторую порцию кристаллов.

Выход—около 14 *г* (19% от теоретического).

Мочевина кристаллизуется в виде бесцветных игл с т. пл. 132,7°, хорошо растворима в воде (при 5° в 100 *мл* растворяется 78 *г*, а при 25°—119 *г*); 1 *г* мочевины растворяется в 15 *мл* холодного или в 1 *мл* горячего спирта.

Примечание

1. Для выделения цианамида из цианамида кальция вместо серной кислоты можно пользоваться сульфатом аммония.

Другие методы получения

Мочевину получают из цианамида кальция действием сульфата аммония[47] или муравьиной кислоты[48].

209. ФЕНИЛУКСУСНАЯ КИСЛОТА*

Метод а. Гидролиз в щелочной среде

$$C_6H_5CH_2CN + NaOH + H_2O \longrightarrow C_6H_5CH_2COONa + NH_3$$

$$C_6H_5CH_2COONa + HCl \longrightarrow C_6H_5CH_2COOH + NaCl$$

Реактивы

Цианистый бензил (см. работу 151, стр. 439)	35,1 *г*
Едкий натр	40,0 *г*
Соляная кислота	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Холодильник обратный	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Стакан химический	емк. 500 *мл*

В круглодонную колбу емкостью 500 *мл*, снабженную обратным холодильником, помещают 35,1 *г* (0,3 моля) цианистого бензила и раствор 40 *г* (1 моля) едкого натра в 200 *мл* воды. Смесь нагревают на сетке до легкого кипения в течение 30 минут, пока не исчезнет слой цианистого бензила, а затем еще в течение 1 часа для завершения реакции. Реакционную массу охлаждают, в случае необходимости фильтруют, и фильтрат подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на конго.

Выделившуюся фенилуксусную кислоту отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством холодной воды и сушат

* Проверил J. Ciechanowski.

на фильтровальной бумаге. После упаривания маточного раствора из него можно получить еще небольшое количество фенилуксусной кислоты.

Выход сырого продукта—33,5 *г* (82,0% от теоретического); т. пл. 71—73°.

Фенилуксусная кислота кристаллизуется из воды в виде бесцветных пластинок с характерным резким запахом; т. пл. 76,7°, т. кип. 265,5°; мало растворима в холодной воде, хорошо—в горячей воде, спирте и эфире.

Другие методы получения

См. работу 210.

210. ФЕНИЛУКСУСНАЯ КИСЛОТА*

Метод б. Гидролиз в кислой среде

$$C_6H_5CH_2CN + 2H_2O + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5CH_2COOH + NH_4HSO_4$$ (см.[49,50])

Реактивы

Цианистый бензил (см. работу 151, стр. 439)	117 *г*
Серная кислота, концентрированная	142 *мл*
Уксусная кислота	50 *мл*

Аппаратура

Колба трехгорлая или круглодонная с насадкой Аншютца емк. 750 *мл*
Холодильник обратный
Колба коническая емк. 1 *л*
Колба Клайзена емк. 250 *мл*
Прибор для перегонки в вакууме
Мешалка механическая

В трехгорлую колбу (или круглодонную колбу с насадкой Аншютца) емкостью 750 *мл*, снабженную обратным холодильником и механической мешалкой, помещают 117 *г* (1 моль) цианистого бензила, 150 *мл* воды и 50 *мл* уксусной кислоты. Затем, при перемешивании, приливают 142 *мл* концентрированной серной кислоты и нагревают смесь на асбестовой сетке в течение двух часов. Не прерывая перемешивания, смесь разбавляют 340 *мл* холодной воды и охлаждают до комнатной температуры. Выделившийся осадок сырой фенилуксусной кислоты отсасывают на воронке Бюхнера и несколько раз промывают холодной водой. Осадок переносят в коническую колбу емкостью 1 *л* и промывают, декантируя несколько раз горячей водой. Промывные воды содержат немного фенилуксусной кислоты, которую по охлаждении отсасывают и присоединяют к основной порции. Сырую фенилуксусную кислоту расплавляют, удаляют остатки воды, переносят в колбу Клайзена емкостью 250 *мл* и перегоняют в вакууме. Вначале отгоняется остаток воды и небольшое количество невошедшего в реакцию цианистого бензила, затем собирают фракцию, кипящую при температуре 132—134°/7 *мм* рт. ст., 142—144°/12 *мм* рт. ст.

Выход фенилуксусной кислоты—102 *г* (75% от теоретического); т. пл. 76—77°.

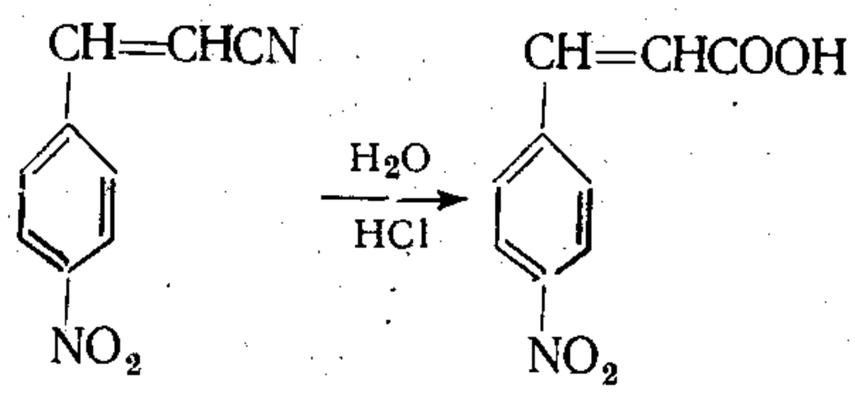
Другие методы получения

Фенилуксусную кислоту получают также и щелочным[51,52] гидролизом цианистого бензила. Однако гидролиз в кислой среде[49,50] проходит более мягко и лучше разработан. Кроме того, фенилуксусную кислоту можно получить из хлористого бензилмагния и двуокиси углерода[53] и каталитическим гидрированием миндальной кислоты[54].

---

* Проверила N. Porowska.

211. *n*-НИТРОКОРИЧНАЯ КИСЛОТА*



Реактивы

Нитрил *n*-нитрокоричной кислоты (см. работу 273, стр. 711)	2 *г*
Соляная кислота, концентрированная	30 *мл*
Едкий натр	6 *г*
Серная кислота, 50%-ная	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 100 *мл*
Колба коническая	емк. 100 *мл*
Воронка Бюхнера	
Холодильник обратный	

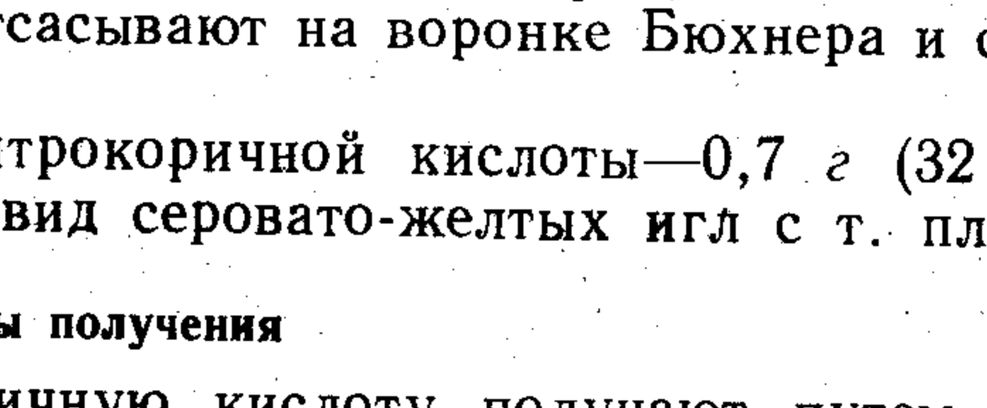
В круглодонную колбу емкостью 100 *мл*, снабженную обратным холодильником, помещают 2 *г* (0,012 моля) нитрила *n*-нитрокоричной кислоты, 30 *мл* концентрированной соляной кислоты и 15 *мл* воды и кипятят смесь в течение 8 часов. После 4-часового кипячения цвет осадка меняется и становится серым. После 8-часового кипячения колбу оставляют при комнатной температуре на 12 часов, выделившийся осадок отсасывают на воронке Бюхнера и растворяют в 20 *мл* горячего 30%-ного раствора едкого натра. При этом часть осадка остается нерастворенной; его отсасывают на воронке Бюхнера и к фильтрату приливают раствор 50%-ной серной кислоты до кислой реакции на конго. Выделившийся серо-белый осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 5 раз водой и сушат при температуре 90°. Полученный осадок растворяют, при нагревании, в 50 *мл* этилового спирта, оставляют на 12 часов для кристаллизации, отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при температуре 100°.

Выход *n*-нитрокоричной кислоты—0,7 *г* (32% от теоретического). Продукт имеет вид серовато-желтых игл с т. пл. 283—284°.

Другие методы получения

n-Нитрокоричную кислоту получают путем конденсации *n*-нитробензойного альдегида с уксусным ангидридом в присутствии ацетата натрия[55], нитрованием коричной кислоты (вместе с орто-изомером)[56] и путем конденсации *n*-нитробензойного альдегида с малоновой кислотой в этиловом спирте в присутствии анилина[57].

212. β-(*n*-ТОЛИЛСУЛЬФОНИЛ)-ПРОПИОНОВАЯ КИСЛОТА**



(см.[58])

Реактивы

Нитрил β-(*n*-толилсульфонил)-пропионовой кислоты (см. работу 228, стр. 588)	2,1 *г*
Соляная кислота, 20%-ная	35 *мл*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 100 *мл*
Холодильник обратный	
Воронка Бюхнера (или воронка с пористым дном)	
Колба Бунзена	

---

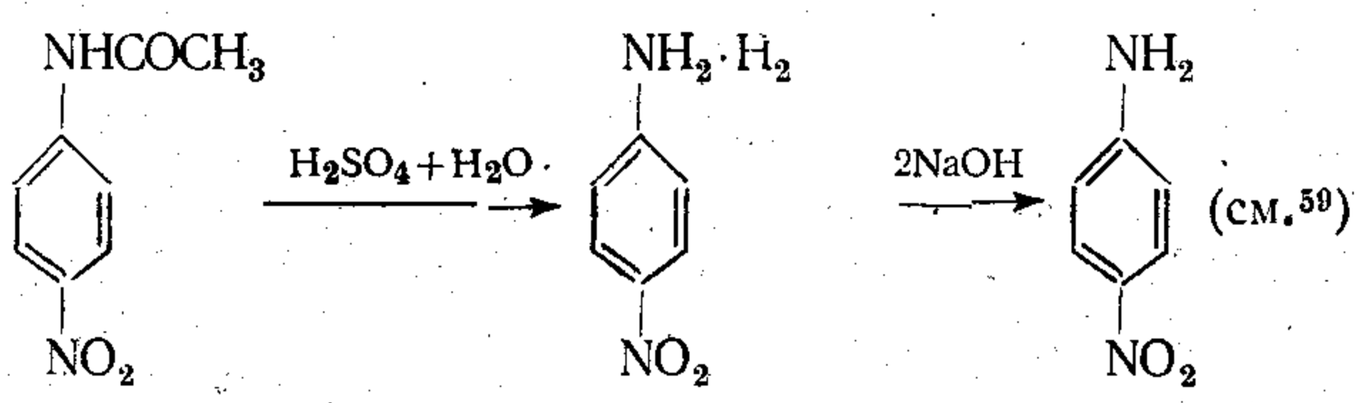
* Проверили St. Benbenek, St. Malinowski.
** Проверил J. Michalski.

В круглодонную колбу емкостью 100 *мл*, снабженную обратным холодильником, помещают, при перемешивании, 2,1 *г* нитрила β-(*n*-толилсульфонил)-пропионовой кислоты и 35 *мл* 20%-ной соляной кислоты. Смесь нагревают до кипения в течение двух часов, а затем оставляют на несколько часов в холодильнике. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают (лучше через воронку с пористым дном) и промывают небольшим количеством 20%-ной соляной кислоты. Сырую β-(*n*-толилсульфонил)-пропионовую кислоту очищают перекристаллизацией из возможно малого количества воды. Полученные кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают несколькими каплями воды и сушат в вакуум-эксикаторе над едким натром.

Выход β-(*n*-толилсульфонил)-пропионовой кислоты—1,9 *г* (82% от теоретического).

Продукт имеет вид бесцветных игл, т. пл. 111—112°.

213. *n*-НИТРОАНИЛИН*



Реактивы

n-Нитроацетанилид (см. работу 33, стр. 228)	20 *г*
Серная кислота, 25%-ная	75 *мл*
Едкий натр, 10%-ный раствор	250 *мл*

Аппаратура

Колба круглодонная емк. 200 *мл*
Баня песочная
Стакан химический емк. 500 *мл*
Колба Бунзена
Воронка Бюхнера

В круглодонной колбе емкостью 200 *мл* нагревают на песочной бане смесь 20 *г* *n*-нитроацетанилида и 75 *мл* 25%-ной серной кислоты, причем раствор приобретает оранжевую окраску. Гидролиз можно считать оконченным, когда весь *n*-нитроацетанилид перейдет в раствор. Раствор фильтруют, переносят в стакан емкостью 500 *мл* и выделяют свободное основание, приливая 10%-ный раствор едкого натра до ясно выраженной щелочной реакции. Осадок отсасывают на воронке Бюхнера, перекристаллизовывают из кипящей воды, отсасывают и сушат в сушильном шкафу при температуре не выше 60°.

Выход *n*-нитроанилина—15 *г* (89% от теоретического).

n-Нитроанилин—желтые иглы, т. пл. 147°; растворим в спирте, эфире и бензоле; легко сублимируется.

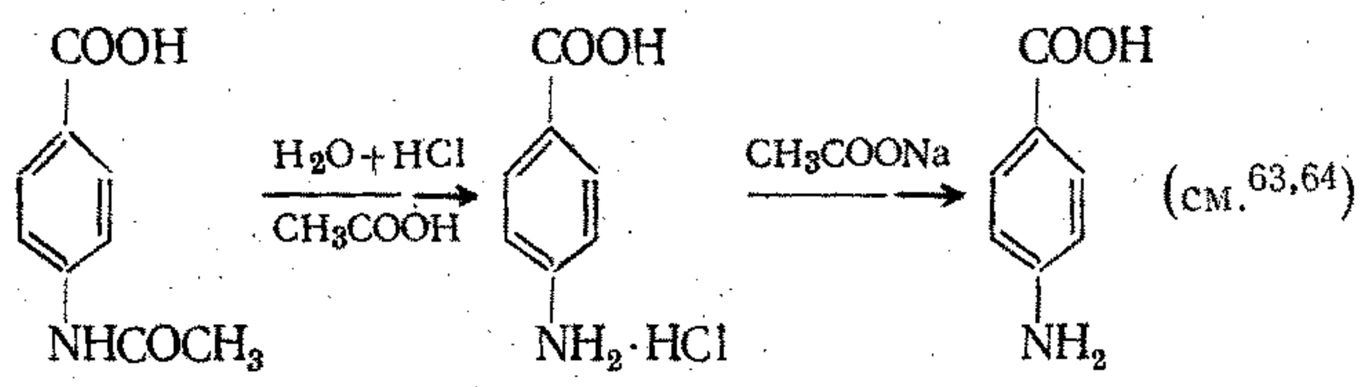
Другие методы получения

n-Нитроанилин получают также из *n*-бромнитробензола действием спиртового раствора аммиака[60], путем частичного восстановления *n*-динитробензола действием сульфида аммония[61] и нитрованием сульфата анилина азотной кислотой[62].

---

* Проверили J. Beer, St. Lewak.

214. *n*-АМИНОБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА*



Реактивы

n-Ацетиламинобензойная кислота (см. работу 127, стр. 393)	134 *г*
Соляная кислота, 15%-ная	500 *мл*
Карбонат натрия, х. ч.	60 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 1 *л*
Холодильник обратный	
Стакан химический	емк. 500 *мл*
Чашка фарфоровая	
Баня водяная	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	

А. Хлоргидрат *n*-аминобензойной кислоты

В круглодонной колбе емкостью 1 *л*, с обратным холодильником, нагревают в течение 1,5 часа 134 *г* (0,75 моля) *n*-ацетиламинобензойной кислоты с 500 *мл* 15%-ной соляной кислоты. Полученный прозрачный раствор охлаждают льдом, выделившийся хлоргидрат *n*-ацетиламинобензойной кислоты быстро отсасывают на воронке Бюхнера и промывают небольшим количеством ледяной воды. Фильтрат упаривают на водяной бане до начала кристаллизации, сильно охлаждают, отсасывают выделившуюся вторую порцию кристаллов, промывают, как и предыдущую (примечание 1), и сушат (примечание 2).

Выход хлоргидрата *n*-аминобензойной кислоты—114 *г* (88% от теоретического).

Продукт имеет вид желтых игл; легко растворяется в воде.

Б. *n*-Аминобензойная кислота

114 *г* (0,66 моля) хлоргидрата *n*-аминобензойной кислоты растворяют в стакане в небольшом количестве воды и к раствору медленно приливают насыщенный раствор ацетата натрия до прекращения выделения осадка. Полученный мелкокристаллический осадок *n*-аминобензойной кислоты отсасывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимают и промывают небольшим количеством ледяной воды (примечание 3). Продукт очищают перекристаллизацией из горячей воды с добавлением активированного угля, отсасывают и сушат (примечание 4).

Выход *n*-аминобензойной кислоты—84 *г* (83% от теоретического).

n-Аминобензойная кислота кристаллизуется в виде длинных игл желтоватого или желтовато-розового цвета, т. пл. 186°; растворяется в воде, спирте и эфире.

Примечания

1. Эту операцию можно повторить еще раз, причем получающуюся третью фракцию нужно перекристаллизовать из горячей воды.

2. Препарат, предназначенный для дальнейшей переработки в *n*-аминобензойную кислоту, сушить не нужно.

---

* Проверил H. Weypa.

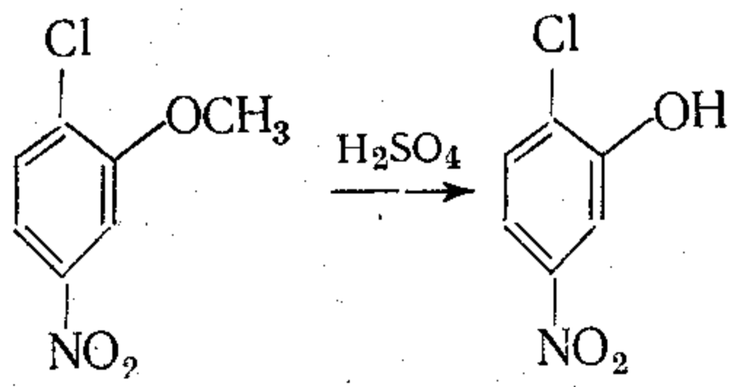
3. Фильтрат нужно проверить на полноту осаждения кислоты.

4. Очень чистый продукт можно получить путем повторного растворения *п*-аминобензойной кислоты в растворе едкого натра с последующим осаждением свободной кислоты, действием ледяной уксусной кислоты.

Другие методы получения

п-Аминобензойную кислоту получают также окислением *п*-нитротолуола хромовой смесью (хромовой кислотой) с последующим восстановлением *п*-нитробензойной кислоты[65].

215. 2-ХЛОР-5-НИТРОФЕНОЛ*



Реактивы

2-Хлор-5-нитроанизол (см. работу 168, стр. 468)	77,5 *г*
Серная кислота, концентрированная	542 *г*
Лед	
Активированный уголь	

Аппаратура

Стакан химический	емк. 3 *л*
Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Баня водяная	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	

В круглодонную колбу емкостью 500 *мл* помещают 77,5 *г* (0,5 моля) 2-хлор-5-нитроанизола, наливают 542 *г* концентрированной серной кислоты и нагревают смесь на кипящей водяной бане, погружая колбу глубоко в баню, так, чтобы температура реакционной смеси была по возможности близка к температуре бани. После 2,5 часов нагревания окрашенную в бронзовый цвет смесь медленно, при энергичном перемешивании, выливают в стакан с 2 *л* воды и толченым льдом, причем выделяется желтый осадок. Смесь оставляют на 0,5 часа, затем отсасывают осадок на воронке Бюхнера и сушат. Полученный светло-желтый кристаллический продукт очищают перекристаллизацией из воды с добавлением активированного угля.

Выход 2-хлор-5-нитрофенола—112 *г* (80% от теоретического).

2-Хлор-5-нитрофенол—ярко-желтые иглы с т. пл. 119°, мало растворимые в горячей воде и нерастворимые в холодной воде.

Другие методы получения

2-Хлор-5-нитрофенол получают из 5-нитро-2-аминоанизола замещением аминогруппы на хлор по методу Зандмейера[66] с последующим деметилированием; можно также получить его по методу Зандмейера из 5-нитро-2-аминофенола[67]. Второй метод менее удобен в связи с легкостью окисления находящихся в орто-положении NH_2 и OH групп, что приводит к понижению выхода.

---

* Проверили E. Borowski, Z. Ledóchowski.

216. БЕНЗАЛЬДЕГИД*

$$C_6H_5CH_3 + 2Cl_2 \longrightarrow C_6H_5CHCl_2 + 2HCl$$

$$C_6H_5CHCl_2 \xrightarrow[CaCO_3]{H_2O} C_6H_5CHO$$

Реактивы		Аппаратура	
Толуол	46 *г*	Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 250 *мл*
Хлор из баллона		4 склянки промывные	
Углекислый кальций, твердый, порошкообразный или мел	150 *г*	Холодильник обратный	
Эфир	200 *мл*	Колба круглодонная с длинным горлом	емк. 1,5 *л*
Карбонат натрия, безводный	75 *г*	Прибор для перегонки с водяным паром	
Хлористый кальций	10 *г*	Аппарат Киппа для получения углекислого газа	
Соляная кислота		Воронка делительная	емк. 1 *л*
Бисульфит натрия	80 *г*	Банка стеклянная с пробкой	емк. 200 *л*
		Воронка Бюхнера	
		Колба Бунзена	
		Колба перегонная	емк. 100 *мл*
		Трубка стеклянная	
		Баня масляная	
		Баня водяная	

В 46 *г* (0,5 моля) кипящего сухого толуола пропускают ток сухого хлора, как это описано при получении хлористого бензилидена (см. работу 8, стр. 188), до тех пор, пока привес реакционной массы не достигнет 39 *г*, а температура кипения не поднимется до 187°. Сырой хлористый бензилиден переносят в колбу емкостью 1,5 *л* с длинным горлом, прибавляют 500 *мл* воды и 150 *г* углекислого кальция (кусочки мрамора) или порошкообразного мела и нагревают с обратным холодильником в течение 4 часов на масляной бане при температуре 130° (термометр в бане), одновременно пропуская через колбу слабый ток двуокиси углерода, для того чтобы предотвратить окисление бензальдегида.

По окончании реакции из колбы отгоняют бензальдегид с водяным паром (примечание 1). Дистиллят извлекают три раза эфиром (порциями по 50 *мл*) и удаляют эфир на водяной бане. Сырой бензальдегид переносят в стеклянную банку и постепенно приливают насыщенный раствор бисульфита натрия (примечание 2). После добавления каждой порции бисульфита склянку закрывают пробкой и сильно встряхивают. Когда образуется кристаллический осадок и исчезнет запах бензальдегида, бисульфитное соединение отсасывают на воронке Бюхнера и промывают небольшим количеством эфира. Для выделения свободного альдегида кристаллический осадок добавляют к избытку раствора карбоната натрия и извлекают тремя порциями эфира по 150 *мл* (используют эфир от предыдущей экстракции). Эфирную вытяжку последовательно промывают раствором карбоната натрия и водой, а затем сушат над небольшим количеством хлористого кальция. Эфир отгоняют на водяной бане, а остаток подвергают фракционной перегонке, собирая бензальдегид в виде фракции, кипящей при температуре 178—180°.

Выход—36 *г* (70% от теоретического, считая на толуол).

Примечания

1. Из остатка в колбе выделяют бензойную кислоту, которая является побочным продуктом реакции. Для этого горячий раствор фильтруют

* Проверил J. Kulesza.

через воронку Бюхнера и подкисляют фильтрат концентрированной соляной кислотой до кислой реакции на конго. После охлаждения выделяется бензойная кислота в виде блестящих пластинок с т. пл. 121°.

2. Рекомендуется применять свежеприготовленный раствор бисульфита натрия, который получают насыщением водного раствора едкого натра сернистым газом в присутствии нескольких капель спиртового раствора фенолфталеина (до обесцвечивания индикатора).

Другие методы получения

Бензальдегид получают окислением толуола двуокисью марганца в присутствии серной кислоты[68], каталитическим окислением паров толуола[69, 70] или каталитическим гидрированием хлористого бензоила[71], а также действием окиси углерода на бензол в присутствии хлористого водорода, хлористой меди и хлористого алюминия[72] или в присутствии хлористого алюминия с добавлением 1% хлористого титана[73].

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Linnemann, Ann., **161**, 66 (1872).
2. A. Michael, H. Leupold, Ann., **379**, 287 (1911).
3. Ф. Флавицкий, Ann., **175**, 380 (1875).
4. K. H. Meyer, герм. пат. 332677; C., **1921**, II, 646.
5. L. Bouveault, Bull. soc. chim. France, [3], **29**, 1053 (1903).
6. M. Müller-Cunradi, герм. пат. 413447; C., **1925**, II, 429.
7. H. W. Doughty, J. Am. Chem. Soc., **39**, 2685 (1917).
8. E. Witzemann, J. Am. Chem. Soc., **39**, 110 (1917).
9. C. Bishoff, P. Walden, Ann., **279**, 102 (1894).
10. Zeller, Hüfner, J. prakt. Chem., [2], **11**, 231 (1875).
11. Matter, герм. пат. 299074.
12. Я. Макаров-Землянский, С. Прокин, J. prakt. Chem., [2], **147**, 319 (1937).
13. K. H. Meyer, Bergius, Ber., **47**, 3155 (1914).
14. V. Meyer, Ber., **28**, 1262 (1895).
15. L. Bouveault, Bull. soc. chim. France, [3], **15**, 1017 (1896).
16. R. Willstätter, Ber., **28**, 3279 (1895).
17. L. Schreiner, Ann., **197**, 7 (1879).
18. E. Fischer, Ber., **34**, 445 (1901).
19. Morsch, Monatsh., **60**, 65, 68 (1932).
20. C. Dufraise, P. Gerald, Bull. soc. chim. France, [4], **31**, 1920 (1922).
21. Аллен, Абелл, Норминггтон, Синтезы органических препаратов, т. I, Издатинлит, 1949, стр. 186.
22. G. Fischer, L. Ertel, K. Löwenberg, Ber., **64**, 33 (1931); Ann., **494**, 272 (1932).
23. R. Fittig, Ber., **28**, 1724 (1895).
24. F. Mauthner, Ber., **42**, 188 (1909).
25. A. Claus, Ann., **266**, 224, 377 (1891); **269**, 212 (1892).
26. Sudborough, J. Chem. Soc., **67**, 62 (1895).
27. Meunier, Bull. soc. chim., [2], **38**, 159 (1882).
28. Laut, Grimaux, Ann., **143**, 81 (1867).
29. Герм. пат. 484622; C., **1930**, V, 1052.
30. Gomberg, J. Am. Chem. Soc., **42**, 2071 (1920).
31. Lorges, Rev. chim. Ind., **34**, 51 (1925).
32. R. Quelet, C. r., **192**, 1391 (1931); **193**, 939 (1931).
33. Grimaux, Ann., **155**, 338 (1870).
34. Герм. пат. 43515.
35. Ullmann Enzyklopedie der technischen Chemie, VIII, S. 341.
36. Friesche, J. prakt. Chem., [i], **75**, 258 (1858); Ann., **110**, 156 (1859).
37. Robertson, J. Chem. Soc., **81**, 1477 (1902).
38. Г. Э. Фирц-Давид, Л. Бланже, Основные процессы синтеза красителей, Издатинлит, 1957, стр. 301.
39. В. М. Родионов, Б. М. Богословский, А. М. Федорова, Лабораторное руководство по химии промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, 1948, стр. 92.
40. M. M. Marqueyrol, Loriette, Bull. soc. chim., [4], **25**, 375 (1915).
41. L. Henry, C., **1907**, I, 1314.

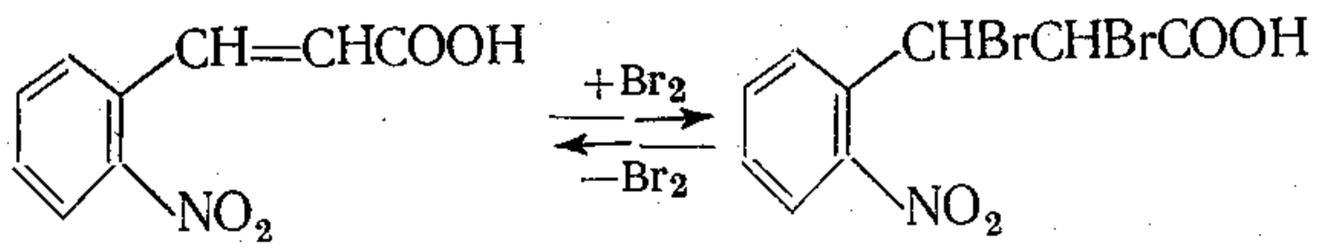
42. L. Henry, Rec. trav. chim., **18**, 225 (1899).
43. Zeller, Hüffner, J. prakt. Chem., [2], **11**, 229 (1875).
44. Герм. пат. 267207; C., **1913**, II, 2014
45. Reis, Biochem. Z., **25**, 460 (1910).
46. Baum, Biochem. Z., **26**, 330 (1910); C., **1911**, II, 1393.
47. Wöhler, Pog. Ann., **12**, 253 (1828); Ann., **15**, 627 (1829).
48. Monnier, Chem. Ztg., **35**, 601 (1911).
49. W. Staedel, Ber., **19**, 1950 (1886).
50. Адамс, Таль, Синтезы органических препаратов, т. I, Издатинлит, 1949, стр. 440.
51. S. Cannizzaro, Ann., **96**, 247 (1855).
52. F. Bodroux, C. r., **151**, 236 (1910).
53. P. Austin, J. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **54**, 655 (1932).
54. Н. Д. Зелинский, К. Г. Пакендорф, Л. С. Леде р-Пакендорф, Ber., **67**, 301 (1934).
55. F. J. Alway, Bonner, Ann., **32**, 392 (1904).
56. A. Mitscherlich, J. prakt. Chem., [1], **22**, 193 (1841).
57. E. Knoevenagel, Ber., **31**, 2596 (1898).
58. Hurd, Gershbein, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2328 (1947).
59. Ф. Ф. Бельштейн, А. Курбатов, ЖРФХО, **11**, 375 (1879).
60. J. F. Walker, T. Zincke, Ber., **5**, 114 (1872).
61. A. Rinne, T. Zincke, Ber., **7**, 871 (1874).
62. H. Hübner, Ber., **10**, 1716 (1877); Ann., **208**, 299 (1881).
63. A. F. Hoffmann, Ber., **9**, 1303 (1876).
64. Keiser, Ber., **18**, 2943 (1885).
65. Камм, Мэтьюс, Синтезы органических препаратов, т. I, Издатинлит, 1949, стр. 296.
66. Van Erp, J. prakt. Chem., **127**, 28 (1930).
67. Meldola, Walcott, Wray, J. Chem. Soc., **69**, 1326 (1896).
68. H. D. Law, F. M. Perkin, J. Chem. Soc., **91**, 261 (1907).
69. Н. А. Орлов, ЖРФХО, **40**, 656 (1908).
70. Ch. Field, G. Owen, англ. пат. 265672, 1925 г.
71. C. Weygand, W. Meusel, Ber., **76**, 503 (1943).
72. А. Н. Реформатский, ЖРФХО, **33**, 155 (1901).
73. F. W. Guthle, пат. США 1939005.

ГЛАВА XXVI

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ*

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОИДОВ К ЭТИЛЕНОВЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

Хлор и **бром** очень легко реагируют с этиленовыми соединениями; при этом образуются продукты присоединения. Однако в некоторых случаях возможна и обратная реакция: отщепление галоида, причем устанавливается равновесие, например при реакции:



Такое равновесие в значительной степени можно сдвинуть в сторону образования галоидопроизводных, если реакцию проводить, применяя освещение, подбирая нужный растворитель, увеличивая концентрацию галоида в растворе, повышая температуру и давление или применяя катализатор, например галоидоводороды или воду.

Лучший метод присоединения хлора и брома к газообразным олефинам заключается в проведении реакции в среде того галоидопроизводного, который должен получаться в результате реакции. Так, например, дихлорэтан получают, пропуская этилен и хлор в охлаждаемый льдом дихлорэтан. При проведении этой реакции необходимо следить за тем, чтобы в реакционной смеси не было избытка галоида, так как, за исключением дигалоидэтанов, многие дигалоидопарафины очень легко подвергаются дальнейшему действию хлора или брома.

Присоединение галоидов к жидким и твердым олефинам проводят в растворе сероуглерода, четыреххлористого углерода, хлороформа, эфира или ледяной уксусной кислоты. Присоединение хлора чаще всего проводят в растворе четыреххлористого углерода. Присоединение брома к терпенам ведут иногда в смеси спирта и эфира[1, 2]. Дозирование брома не представляет трудностей, дозирование хлора в лабораторных условиях немного труднее и заключается в измерении скорости пропускания хлора или в контроле прироста веса реакционной массы. Удобный метод получения небольших, точно вычисленных количеств хлора заключается в действии концентрированной соляной кислоты на отвешенное количество перманганата калия[3].

Реакция присоединения брома к ненасыщенным соединениям находит широкое применение в органическом анализе для открытия и количественного определения этиленовых и ацетиленовых связей. Качественную пробу на наличие ненасыщенного соединения проводят следующим образом: 0,1 *г* исследуемого вещества растворяют в 2 *мл* четыреххлористого углерода и добавляют по каплям 5%-ный раствор брома в четыреххлористом углероде. Обесцвечивание раствора брома без одновременного выделения бромистого водорода свидетельствует о присутствии ненасыщенного соединения.

---

* Обработал St. Bitny-Szlachto.

Для присоединения хлора к ненасыщенным соединениям можно также применять хлористый сульфурил в присутствии небольшого количества ледяной уксусной кислоты[4]. Применение хлористого сульфурила позволяет иногда присоединять хлор к таким этиленовым соединениям, которые в других условиях плохо реагируют с хлором или совсем не реагируют.

Галоидирование соединений с сопряженными двойными связями проводят так же, как и соединений с одинарными этиленовыми связями. Реакция идет в две стадии. Первая молекула галоида присоединяется в положение 1,4, а двойная связь возникает между 2 и 3 атомами углерода. Вторая молекула галоида присоединяется в положение 2,3. В случае присутствия карбоксильных групп и арильных радикалов в положении 1,4 наблюдается отклонение от указанного правила, галоид присоединяется в положение 1,2 или 3,4[5, 6], как это показано в таблице 23.

Таблица 23

Случаи аномального присоединения галоида к соединениям с сопряженной системой двойных связей

R	R′	R″	$R-\overset{4}{C}H=\overset{3}{C}H-\overset{2}{C}H=\overset{1}{C}\begin{matrix}R'\\R''\end{matrix}$	Места присоединения галоида
CH_3	COOH	H	Сорбиновая кислота	1,2
C_6H_5	COOH	H	Циннамилиденуксусная кислота	3,4
H	$COOC_2H_5$	$CO_2C_2H_5$	Этиловый эфир кротонилиденмалоновой кислоты	1,2
C_6H_5	$COOC_2H_5$	$CO_2C_2H_5$	Этиловый эфир циннамилиденмалоновой кислоты	3,4

Присутствие арильного радикала или карбоксильной группы в молекуле этиленового соединения сильно изменяет его способность к присоединению галоидов[7, 8], причем влияние арильного радикала сильнее, чем влияние карбоксильной группы. Присутствие в молекуле этиленового соединения трех или четырех заместителей, таких, как галоид, арильный радикал или группы CN, COOH, COOR, затрудняет и даже делает невозможным присоединение галоидов. Так, например, бром не присоединяется к 4,4,4-трихлоркротоновой кислоте[9], *симм*-дибромдифенилэтилену, 1,1-дифенил-2-бромэтилену, тетрафенилэтилену[10], бензилиденмалоновой кислоте[11], бензилиденциануксусной кислоте и ее эфирам[12, 13].

Реакцию присоединения галоида, которая совершенно не идет в темноте или идет с очень малым выходом, иногда удается проводить под влиянием солнечного света или света кварцевой лампы. Например, α-фенил-*о*-нитрокоричная кислота присоединяет в темноте 4% брома, а на свету—34%[14]. Бензол, обработанный на свету хлором или раствором гипохлорита натрия, присоединяет шесть атомов хлора[15–17]. Напротив, тормозящее действие света на реакцию присоединения галоида было отмечено на примере присоединения брома к *о*-нитрокоричной кислоте[18].

В противоположность хлору и брому, иод обладает малой способностью к реакциям присоединения; только немногочисленные олефиновые соединения, как, например, аллиловый спирт и стирол, относительно легко образуют дииодпроизводные[19]. Однако иодирование идет легко при помощи хлористого иода. Этот способ применяется для определения так называемого иодного числа.

Фтор с ненасыщенными углеводородами реагирует крайне энергично, причем наряду с продуктами присоединения образуется большое количество продуктов замещения[20]. Разбавление фтора инертным газом в значительной мере способствует реакции присоединения. Вместо фтора применяют также фтористый водород, который в присутствии ненасыщенных углеводородов под действием озона или двуокиси марганца окисляется до фтора.

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОИДОВ К АЦЕТИЛЕНОВЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

Реакция присоединения галоидов к ацетиленовым соединениям протекает в две стадии: в первой стадии образуется смесь *цис*- и *транс*-дигалоидопроизводных, во второй—тетрагалоидопроизводные

$$-C\equiv C- \xrightarrow{X_2} -CX=CX- \xrightarrow{X_2} -CX_2-CX_2-$$

(X=Cl или Br)

Легкость протекания реакции зависит от природы применяемого галоида, характера групп, находящихся по соседству с тройной связью, и от условий реакции (освещения, природы растворителя, температуры и давления).

Реакция хлора с ацетиленовыми углеводородами вначале идет с трудом, однако через некоторое время протекает со взрывом. Применение катализаторов облегчает начало присоединения хлора и смягчает условия реакции.

В качестве катализаторов применяют пятихлористую сурьму[21], железо, хлорное железо[22, 23]; аналогично действует и свет. Лучший способ проведения реакции заключается в одновременном введении хлора и газообразного ацетиленового углеводорода в присутствии катализатора в растворитель, которым служит получаемое галоидопроизводное (сравни с хлорированием газообразных этиленовых углеводородов, стр. 559).

Присоединение хлора к жидким и твердым ацетиленовым соединениям проводят в среде таких растворителей, как хлороформ, метиловый спирт, четыреххлористый углерод и даже вода. Хлорирование алкинов в присутствии железных катализаторов при температуре свыше 100°, кроме продуктов присоединения, дает и продукты замещения[24, 25].

Присоединение брома к алкинам происходит очень легко при непосредственном действии брома или его растворов, причем образуется смесь ди- и тетрабромпроизводных[26]. Ацетилен легко бромируется в водном растворе[27].

Присоединение иода к алкинам протекает труднее, чем присоединение хлора и брома, и реакция прекращается после присоединения двух атомов иода. Присоединение иода к ацетилену происходит только при температуре свыше 100° и лучше всего при температуре 140—160°[28]. Относительно легко, уже при комнатной температуре, проходит реакция между ацетиленовыми соединениями и бромистым иодом[29].

Присутствие карбоксильной группы в молекуле ацетиленового соединения затрудняет присоединение галоидов. Ацетилендикарбоновая кислота и фенилпропиоловая кислота присоединяют только два атома брома.

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОИДОВОДОРОДОВ

Иодистый водород и бромистый водород присоединяются к двойным связям легче, чем хлористый водород и фтористый водород. Атом галоида обычно присоединяется к менее гидрогенизованному атому углерода (правило Марковникова)[30, 31]. Однако эта основная реакция всегда сопровождается побочной реакцией обратного присоединения[32, 33]. В при-

сутствии кислорода или перекисей реакция присоединения идет в направлении, противоположном правилу Марковникова[34]. При наличии в молекуле карбонильных и карбоксильных групп в α-положении к двойной связи атом галоида направляется в β-положение, а атом водорода—в α-положение к ней.

Реакции присоединения осуществляют действием концентрированных растворов галоидоводородных кислот в воде или ледяной уксусной кислоте. При комнатной температуре реакции идут слишком медленно и обычно их проводят при нагревании реакционной смеси в автоклаве или в запаянных трубках. Присоединение хлористого водорода к алкенам с небольшим молекулярным весом можно также проводить в газовой фазе в присутствии таких катализаторов, как уголь, хлористый алюминий и др.[35, 36].

Присоединение галоидоводородных кислот к ацетиленовым соединениям проходит ступенчато. В первой стадии реакции присоединяется одна молекула галоидоводородной кислоты (HX) и образуется производное галоидовинила, которое реагирует с другой молекулой HX по правилу Марковникова. Ацетилен с хлористым водородом (или бромистым водородом), в зависимости от условий реакции, образует хлористый (бромистый) винил или хлористый (бромистый) этилиден. Реакцию проводят путем нагревания под давлением ацетиленового соединения с насыщенным при температуре 0° водным раствором галоидоводородной кислоты[37, 38]. Реакция идет лучше в присутствии катализаторов, например сулемы[39] и полухлористой меди[40]. Хлористый и бромистый водород к ацетилену и его низшим гомологам присоединяются также в газовой фазе при температуре 120—350° в присутствии хлоридов или бромидов тяжелых металлов, осажденных на силикагеле, активированном угле или асбесте; особенно активны хлорид и бромид ртути[41].

Фтористый водород присоединяется к ацетилену и его гомологам в газовой фазе при температуре 40—50° в присутствии солей ртути (ацетата, фосфата или сульфида).

ПРИСОЕДИНЕНИЕ КИСЛОТ ТИПА HOX

HOCl, HOBr и HOJ присоединяются к этиленовым соединениям с образованием этиленгалоидогидринов, а к ацетиленовым соединениям—с образованием дигалоидоальдегидов и дигалоидокетонов. Избыток HOX окисляет дигалоидоальдегиды до соответствующих кислот[42, 43]. Эти реакции легко протекают в водных растворах. Иногда реакции присоединения сопровождаются отщеплением молекулы воды и приводят к образованию галоидоолефинов. Так реагирует, например, диметилизопропилэтилен и диизобутилен[44]. Присоединение HOX происходит в соответствии с правилом Марковникова—атом галоида присоединяется к менее гидрогенизированному атому углерода[45].

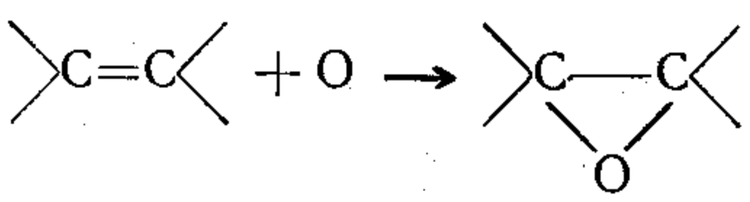
Раствор хлорноватистой кислоты получают, вводя соответствующее количество хлора в охлажденный 8%-ный раствор бикарбоната натрия или 1 н. раствор карбоната натрия. Отсутствие реакции на карбонат с хлористым барием (при нагревании) свидетельствует о достаточном насыщении раствора хлором. Если исходное ненасыщенное соединение нерастворимо в воде, реакцию ведут в водной суспензии при энергичном перемешивании. Газообразные углеводороды обычно вводят под давлением около 73 *мм* рт. ст. (промывная склянка со ртутью) через барботер. Конец реакции определяют по иодкрахмальной бумаге. Полученные хлоргидрины выделяют из реакционной смеси экстракцией эфиром или перегонкой с водяным паром.

Для получения этиленхлоргидрина пользуются также хлорной известью. Смесь этилена и двуокиси углерода в отношении 5 : 3 вводят (со скоростью 40 *л* смеси газов в час) под давлением около 73 *мм* рт. ст. в суспензию хлорной извести в воде (1 : 2). Согласно патентным данным последних лет, этиленхлоргидрин можно также получать, вводя одновременно этилен и хлор при температуре 10—11° в серную кислоту концентрацией 20—80%.

Бромгидрины получают действием брома на непредельные соединения в водной среде в присутствии карбоната натрия[46] или окиси ртути[47]. Для получения этиленбромгидрина можно пользоваться бромной водой[48].

Иодгидрины получают путем постепенного введения иода в раствор ненасыщенного соединения в эфире в присутствии окиси ртути и небольшого количества воды[49].

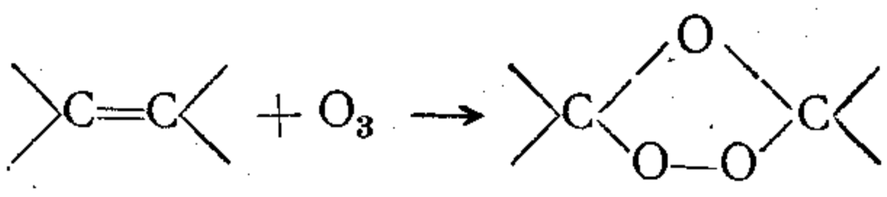
ПРИСОЕДИНЕНИЕ КИСЛОРОДА



Реакция присоединения кислорода к двойным связям непредельных соединений осуществляется преимущественно действием пербензойной кислоты на раствор этих соединений в хлороформе[50,51].

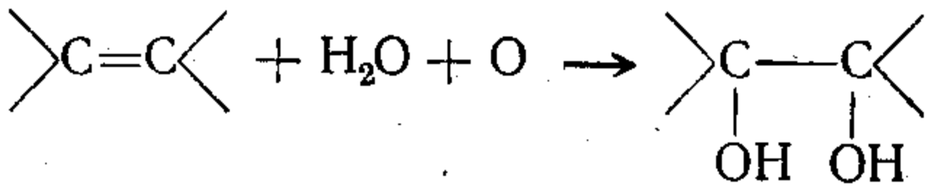
Окись этилена образуется также при действии кислорода на этилен в газовой фазе в присутствии соответствующих катализаторов (серебро).

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ОЗОНА



Для получения озонидов сухой озонированный воздух или озонированный кислород (содержащий 1—15% озона) пропускают через раствор ненасыщенного соединения в безводном органическом растворителе, например уксусной кислоте, гексане, хлороформе, хлористом метиле, четыреххлористом углероде, хлористом этиле. Лабораторный метод получения озона см.[52].

ОДНОВРЕМЕННОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ КИСЛОРОДА И ВОДЫ



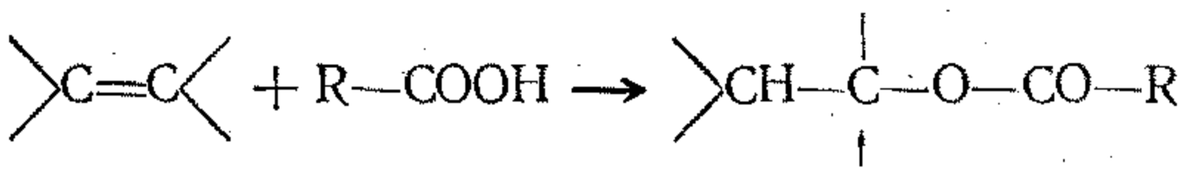
Окисление этиленовых соединений до гликолей можно проводить несколькими способами: 1) действием 1—3%-ного водного раствора перманганата калия на 0,5—2%-ный раствор ненасыщенного соединения в органическом растворителе, например в ацетоне или этиловом спирте[53—55]; 2) действием 30—36%-ной перекиси водорода в растворе уксусной кислоты[56]; 3) действием ацетатом ртути[57], тетраацетатом свинца[58] или хлоратом натрия в водном растворе в присутствии в качестве катализатора OsO_4[59].

ПРИСОЕДИНЕНИЕ КИСЛОТ К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

Присоединение элементов воды к непредельным соединениям по месту этиленовых связей осуществляется действием серной кислоты или органических кислот. С серной кислотой олефины образуют алкилсерные кислоты, которые гидролизуются в соответствующие спирты. Эти-

лен легко реагирует с серной кислотой при температуре 70°, а с дымящей серной кислотой—уже при комнатной температуре; катализатором реакции является Ag_2SO_4[60]. Некоторые алкены (например, изобутилен) вступают в реакцию также и с разбавленной (50—70%-ной) серной кислотой[61].

При взаимодействии хлоролефинов с серной кислотой одновременно протекает реакция присоединения и гидролиза. Трихлорэтилен с 90—93%-ной серной кислотой при температуре 160—180° образует хлоруксусную кислоту[62], а дихлорэтилен—соответствующий хлоруксусный альдегид. Органические кислоты (например, муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, щавелевая, бензойная и салициловая) также присоединяются к непредельным соединениям по двойным связям; при этом образуются эфиры соответствующих кислот:



В случае гомологов этилена эта реакция протекает в течение 20 часов при температуре 20° в присутствии катализатора—хлористого цинка[63].

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ВОДЫ К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ С АЦЕТИЛЕНОВЫМИ СВЯЗЯМИ

Присоединение элементов воды к ацетилену и его гомологам происходит под действием солей ртути; при этом образуются уксусный альдегид (для самого ацетилена) или кетоны (для гомологов ацетилена).

Можно использовать также способность ацетиленовых соединений к присоединению солей тяжелых металлов. Согласно классическому методу Кучерова*, ацетиленовое соединение вводят в концентрированный раствор хлорной ртути (сулемы), а образующийся продукт присоединения гидролизуют горячей водой[64]. На этой реакции основаны многие методы промышленного получения уксусного альдегида. Большинство из них основывается на реакции ацетилена с солями ртути в разбавленной серной кислоте. Делаются также попытки гидратации ацетилена в газовой фазе большим избытком водяного пара[65].

В лаборатории уксусный альдегид получают, пропуская ацетилен через 96%-ную уксусную кислоту в присутствии 3% окиси ртути[66].

Вода относительно легко присоединяется к ацетиленкарбоновым кислотам и к кетонам с тройными связями; реакция протекает без катализаторов, в присутствии разбавленной серной кислоты, причем образуются β-дикетоны или β-кетокислоты[67—69].

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ С АЦЕТИЛЕНОВЫМИ СВЯЗЯМИ

$$CH{\equiv}CH + R{-}COOH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}OCO{-}R \xrightarrow{RCOOH} CH_3{-}CH(OCOR)_2$$

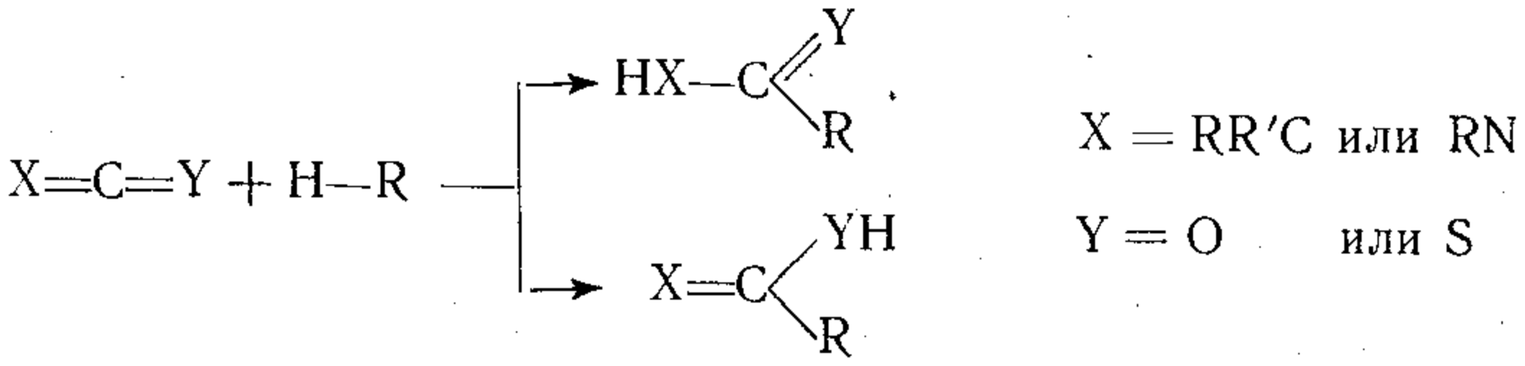
Эта реакция лежит в основе важнейших промышленных методов получения виниловых эфиров, этилиденовых эфиров и ангидридов кислот. Для проведения реакции ацетилен пропускают в безводные органические кислоты в присутствии солей ртути. Особенно хорошим катализатором является ртутная соль сульфоуксусной кислоты ($HO_3S{-}CH_2COOH$), которую можно получить[70] из уксусной кислоты и HgO действием дымящей серной кислоты или SO_3 при температуре 20—60°.

---

* О реакции Кучерова см. А. Д. Петров, Успехи химии, **21**, 250 (1952). (*Примечание редактора.*)

РЕАКЦИЯ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К АКТИВИРОВАННЫМ НЕНАСЫЩЕННЫМ СИСТЕМАМ

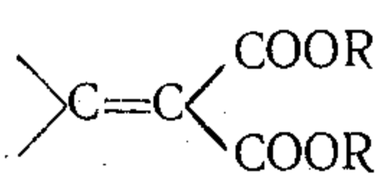
Особенно большую склонность к реакциям присоединения проявляют соединения, содержащие систему кумулированных связей. Такими исключительно активными соединениями являются, например, кетены $>C=C=O$, изоцианаты $R-N=C=O$ и изотиоцианаты $R-N=C=S$. Эти соединения очень легко вступают в реакцию присоединения с веществами, обладающими подвижным атомом водорода. Реакция протекает по схеме:



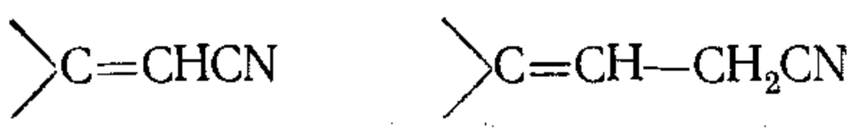
Подобным же образом реагируют ненасыщенные соединения, содержащие двойные или тройные связи, сопряженные с ненасыщенными функциональными группами: C=O, COOH, COOR, CN, CH_2CN и NO_2. Эти соединения менее активны по сравнению с изоцианатами и кетенами, но в соответствующих условиях реагируют так же. К таким соединениям относятся:

1) α,β-ненасыщенные кислоты и их эфиры:

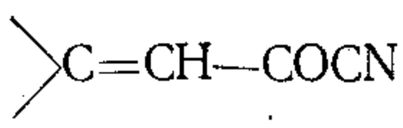
2) эфиры алкилиден-малоновых кислот:



3) нитрилы α,β- и β,γ-ненасыщенных кислот:



4) нитрилы α-кето-β,γ-ненасыщенных кислот



5) α,β-ненасыщенные альдегиды и кетоны;
6) α-нитроолефины:

Вещества, относящиеся к этим классам соединений, обладают пониженной активностью по отношению к галоидам, но легко присоединяют соединения с подвижным атомом водорода, как, например:

1) NH_3, RNH_2, R_2NH, NH_2NH_2, NH_2OH, лактамы, амиды и сульфоамиды;
2) спирты и меркаптаны;
3) цианистый водород, галоидоводороды, бисульфит натрия;
4) хлороформ и бромоформ;
5) бензилсульфоны;
6) первичные и вторичные нитросоединения;
7) кетоны и альдегиды (с водородом у α-углеродного атома);
8) эфиры и амиды малоновой или циануксусной кислоты;
9) бензил- и аллилцианиды;
10) производные циклопентадиена, индена, флюорена и 2-фенилиндола, содержащие метиновые и метиленовые группы.

Особенно следует отметить акрилонитрил (цианэтилен), применяемый для так называемой реакции цианэтилирования (см. главу XXVIII, стр. 586).

Большая часть перечисленных реакций протекает в присутствии различных щелочных катализаторов, таких, как:

1) натрий или калий, их окислы, гидроокиси, алкоголяты, гидриды, цианиды и амиды;

2) вторичные амины (пиперидин, диэтиламин и др.);

3) четвертичные основания аминов [тритон В—гидрат бензилтриметиламмония $C_6H_5CH_2N(CH_3)_3OH$].

Эти катализаторы применяются в количестве 1—5% по отношению к взятому в реакцию веществу. Перечисленные реакции иллюстрируются примерами, приведенными ниже (см. стр. 568—578) и в главе XXVIII (см. стр. 586).

Акриловая и кротоновая кислоты взаимодействуют с аммиаком при температуре 140—150°. При этом образуется β-аминокислота[71—73]; реакция продолжается 20—24 часа. Эту реакцию можно проводить также и при комнатной температуре, при облучении ультрафиолетовым светом[74].

Еще легче—уже при комнатной температуре—присоединяется аммиак к α,β-ненасыщенным кетонам[75].

Акриловая, кротоновая, малеиновая и фумаровая кислоты при нагревании с алкоголятами присоединяют элементы спиртов. Эта реакция протекает также на холоду при облучении ультрафиолетовым светом[76]:

$$\rangle CH{=}CH{-}COOH + R{-}OH \longrightarrow \rangle C(OR){-}CH_2{-}COOH$$

Присоединение соединений, содержащих активную метиленовую группу (эфиров малоновой кислоты, эфиров β-кетокислот, алифатических альдегидов, нитропарафинов), к α,β-ненасыщенным кислотам и α,β-ненасыщенным кетонам протекает в присутствии катализаторов (алкоголятов калия и натрия, пиперидина, диэтиламина и др.[77]), в среде этилового или метилового спирта, бензола или эфира. В зависимости от характера исходного вещества реакционную массу кипятят 10—20 минут или оставляют на 24 часа при комнатной температуре. Иногда необходимо нагревать в течение нескольких часов.

В качестве примеров можно привести следующие реакции:

1) взаимодействие эфиров акриловой кислоты и эфиров ацетоуксусной кислоты[78] с образованием соединения типа:

$$\begin{array}{l} ROOC{-}CH{-}CO{-}CH_3 \\ \quad\quad | \\ \quad CH_2{-}CH_2{-}COOR \end{array}$$

2) взаимодействие эфиров малоновой кислоты и бензилиденацетона[79] с образованием соединения типа:

$$\begin{array}{l} C_6H_5{-}CO{-}CH_2 \qquad\quad COOR \\ \qquad\qquad\quad \diagdown \quad \diagup \\ \qquad\qquad\quad\ CH{-}CH \\ \qquad\qquad\quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad C_6H_5 \qquad\quad COOR \end{array}$$

3) аналогичное взаимодействие эфиров бензилиденмалоновой кислоты и нитропарафинов[80]:

$$C_6H_5CH{=}C(COOR)_2 + RCH_2NO_2 \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5CHCH(COOR)_2 \\ \quad\quad | \\ \quad R{-}CH{-}NO_2 \end{array}$$

4) нитро-алкилирование многих соединений α-нитроолефинами, обладающими большой активностью;

5) присоединение аммиака и аминов к этиленовым соединениям при температуре от 5 до +15° в эфирном растворе[81]:

$$RCH{=}CHNO_2 + RNH_2 \longrightarrow R{-}\underset{\displaystyle NH{-}R}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2NO_2$$

6) присоединение элементов спирта к α-нитрослефинам при нагревании до кипения их спиртовых растворов[82]:

$$RCH{=}CHNO_2 + ROH \longrightarrow RCH(OR){-}CH_2NO_2$$

7) присоединение к α-нитроолефинам соединений, содержащих активные метиленовые группы, в виде их натриевых производных в растворе спирта, диоксана, бензола или эфира[83, 84]:

$$RCH{=}CHNO_2 + CH_2(COOR)_2 \xrightarrow{Na} \underset{\displaystyle CH_2NO_2}{\underset{|}{RCHCH}}(COOR)_2$$

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К СОЕДИНЕНИЯМ С КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

Присоединение воды к соединениям с карбонильной группой, приводящее к образованию соответствующих гидратов, происходит только в исключительных случаях. Устойчивые гидраты дают, например, полигалоидоальдегиды и кетоны, такие, как хлораль, трихлорацетон и др.

Присоединение спиртов часто происходит самопроизвольно (экзотермическая реакция) и приводит к образованию полуацеталей.

Присоединение бисульфита натрия к карбонильной группе является наиболее общей реакцией, применяемой для выделения альдегидов и кетонов из смесей.

Карбонильное соединение встряхивают с 40%-ным раствором $NaHSO_3$, причем уже на холоду выделяется кристаллический продукт присоединения, растворимый в воде и нерастворимый в спирте, эфире и насыщенном растворе $NaHSO_3$. Карбонильное соединение выделяют из его бисульфитного соединения, нагревая его с раствором карбоната натрия или с разбавленной минеральной кислотой. С бисульфитом натрия реагируют все альдегиды. Исключения очень редки (например, фенилдиметилуксусный альдегид, дифенилметилуксусный, альдегидные производные тимола, карвакрола и некоторые другие[85, 86]). Из кетонов легко реагируют с бисульфитом только метилкетоны, особенно те, у которых второй радикал связан с карбонильной группой посредством метиленовой группы (CH_3COCH_2R). Медленнее реагируют кетоны с двумя метиленовыми группами (RCH_2COCH_2R'); исключение составляет только циклогексанон, который легко реагирует[87] с $NaHSO_3$. Кетоны, содержащие третичные группы по соседству с группой CO, не реагируют с $NaHSO_3$ [например, $CH_3COCH(CH_3)_2$].

Присоединение цианистого водорода. Равновесие в реакции между цианистым водородом и кетоном или альдегидом обычно сильно сдвинуто в сторону циангидрина. Реакция протекает при действии жидкого безводного HCN в присутствии щелочного катализатора KCN[88, 89]. Для того чтобы избежать применения сильно ядовитого и летучего HCN, реакцию ведут в водных растворах KCN или NaCN с добавлением минеральной кислоты[90]. Наиболее удобный способ проведения реакции заключается в действии NaCN на бисульфитное производное карбонильного соедине-

ния[91]. Реакция альдегидов с KCN в присутствии аммониевых солей приводит к образованию α-аминонитрилов[92]

$$C_6H_5C(=O)H \xrightarrow{KCN,\ NH_4Cl} C_6H_5CH(NH_2)CN$$

Другие примеры реакций присоединения к карбонильной группе приведены в соответствующих разделах.

217. ДИБРОМЭТАН*

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2{=}CH_2$$

$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2Br{-}CH_2Br \quad (см.^{93})$$

Реактивы

Этиловый спирт	125 *г*
Серная кислота ($d=1{,}84$)	270 *г*
Бром	160 *г*
Песок	60 *г*
Едкий натр	
Хлористый кальций, безводный	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 3 *л*
Воронка капельная	емк. 250 *мл*
3 склянки промывные (на шлифах)	емк. 200 *мл*
Склянка с тремя тубусами	
Воронка делительная	емк. 250 *мл*
Трубка Т-образная	
Колба перегонная	емк. 250 *мл*
Холодильник Либиха	
Колба коническая	емк. 250 *мл*

Дегидратацию этилового спирта до этилена ведут в круглодонной колбе емкостью 3 *л*, плотно закрытой резиновой пробкой, в которую вставлены капельная воронка с длинной трубкой, термометр, погруженный

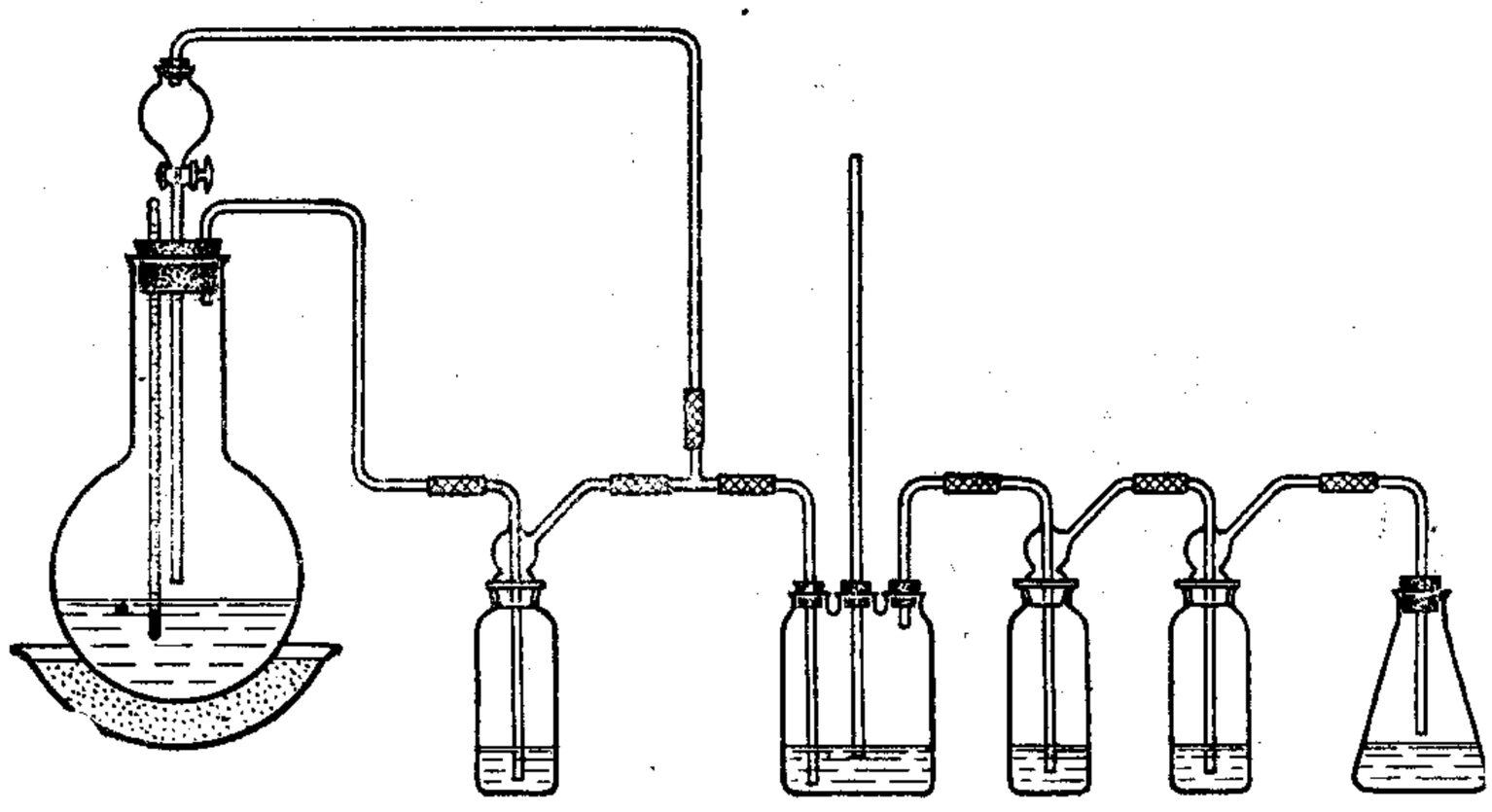


Рис. 178. Прибор для получения дибромэтана.

в жидкость, и согнутая под прямым углом трубка для отвода этилена (см. рис. 178). Отводную трубку соединяют с промывной склянкой (склянкой Дрекселя), содержащей концентрированную серную кислоту, через которую пропускают образующийся этилен для очистки его от паров спирта и эфира, являющихся продуктами побочной реакции. Эту склянку помещают в стакан с холодной водой (примечание 1). Промытый серной кислотой газ проходит через трехтубусную склянку с 4 н. раствором едкого натра, в котором поглощается двуокись серы. В средний тубус склянки, которая одновременно играет роль гидравлического затвора, помещают

* Проверил J. Delesòwna.

стеклянную трубку длиной 50 *см*, нижний конец которой погружен в раствор. Необходимо следить за тем, чтобы во время реакции уровень раствора едкого натра находился в этой трубке на высоте 20—30 *см*. Между промывной склянкой и трехтубусной склянкой помещают Т-образную трубку, третий конец которой при помощи согнутой трубки соединяют с верхним отверстием капельной воронки для выравнивания давления в приборе (примечание 2).

Очищенный этилен пропускают через две склянки Дрекселя, заполненные бромом. Отвешивают 160 *г* (1 моль) брома и разливают его в обе склянки примерно в равных количествах. Для уменьшения потерь брома за счет испарения в каждую склянку поверх брома наливают небольшое количество воды (слоем высотой около 1 *см*). Обе склянки с бромом помещают в стаканы с холодной водой, которую в течение реакции несколько раз меняют. Пары брома, улетучивающиеся из прибора, поглощают 2 н. раствором едкого натра, налитым в коническую колбу, закрытую корковой пробкой. Конец трубки, соединяющей коническую колбу со второй поглотительной склянкой, заполненной бромом, не должен быть погружен в раствор едкого натра. Все части прибора должны быть очень тщательно соединены при помощи плотных толстостенных резиновых трубок; пробки (лучше всего резиновые) также должны быть тщательно подобраны.

В колбу помещают 60 *г* песка (или 60 *г* обезвоженного сульфата алюминия), 25 *г* этилового спирта и 150 *г* концентрированной серной кислоты. В капельную воронку помещают смесь 100 *г* этилового спирта и 200 *г* концентрированной серной кислоты; общее количество спирта—125 *г* (2,7 моля). Колбу нагревают на песчаной бане так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 160°, и постепенно приливают смесь спирта и кислоты из капельной воронки. Скорость прибавления смеси нужно регулировать таким образом, чтобы пузырьки газа быстро проходили через слой жидкости в промывных склянках, но не сливались в сплошной поток. После 2—2,5 часов ведения реакции бром в первой поглотительной склянке полностью присоединяется к этилену, что легко заметить по обесцвечиванию раствора. Вскоре после этого исчезает окраска и во второй склянке. Реакцию прекращают, разъединяя прежде всего стык между колбой и склянкой с серной кислотой.

Сырой дибромэтан переносят в делительную воронку, промывают водой, затем раствором едкого натра до полного обесцвечивания и снова несколько раз водой; продукт сушат над хлористым кальцием и перегоняют.

Выход дибромэтана составляет 125—150 *г* (66—80% от теоретического), т. кип. 130—131°.

Примечания

1. При повышенной температуре этилен взаимодействует с серной кислотой, образуя этилсерную кислоту.

2. Во время реакции этилен проходит через несколько слоев жидкости, поэтому давление в приборе довольно большое. Если давление не выравнять, этилен, выделяющийся из колбы, перестанет проходить через слой серной кислоты, а будет идти через капельную воронку, поскольку вес столба жидкости в воронке меньше, чем суммарный вес столба жидкости в промывных склянках.

Другие методы получения

Дибромэтан получают действием брома на бромистый этил при температуре 65—70° в присутствии бромистого алюминия[94] или при тем-

пературе 100° в присутствии железа[95], а также действием бромистого водорода на ацетилен на свету[96].

218. β-БРОМПРОПИОНИТРИЛ*

$$CH_2{=}CHCN + HBr \longrightarrow CH_2BrCH_2CN \quad (см.^{97})$$

Реактивы		Аппаратура	
Акрилонитрил	21,2 *г*	Склянка с пришлифованной пробкой	емк. 250 *мл*
Бромистый водород, 40%-ный раствор, в ледяной уксусной кислоте	100 *г*	Воронка делительная	емк. 500 *мл*
Бензол	150 *мл*	Прибор для перегонки в вакууме	

В склянку емкостью 250 *мл* помещают смесь 100 *г* охлажденного до 0° 40%-ного раствора бромистого водорода (0,5 моля HBr) в ледяной уксусной кислоте и 21,2 *г* (0,4 моля) акрилонитрила. Закрытую пробкой склянку выдерживают в течение 12 часов в холодильнике при температуре от —3 до 0°.

К смеси добавляют 150 *мл* бензола, выливают ее в 200 *мл* воды, отделяют бензольный слой, содержащий продукт реакции, промывают его раствором бикарбоната натрия и сушат над хлористым кальцием. После удаления бензола остаток, содержащий β-бромпропионитрил, перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при температуре 79°/12 *мм* рт. ст.

Выход β-бромпропионитрила—37 *г* (70% от теоретического, считая на акрилонитрил).

β-Бромпропионитрил—бесцветная маслянистая жидкость.

219. ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР *d,l*-β-БРОММАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ*

$$CH_3CH{=}CHCOOC_2H_5 + HBr \longrightarrow CH_3CHBrCH_2COOC_2H_5$$

Реактивы		Аппаратура	
Этиловый эфир кротоновой кислоты	34 *г*	Склянка с притертой пробкой	емк. 250 *мл*
Бромистый водород, 40%-ный раствор, в ледяной уксусной кислоте	90 *г*	Воронка делительная	емк. 500 *мл*
		Стакан	емк. 500 *мл*

К 90 *г* охлажденного до 0° 40%-ного раствора бромистого водорода (0,45 моля HBr) в ледяной уксусной кислоте, помещенного в склянке емкостью 250 *мл*, с притертой пробкой, приливают 34 *г* (0,3 моля) этилового эфира кротоновой кислоты. Склянку закрывают и выдерживают в течение 24 часов в холодильнике при температуре от —3 до 0°. Затем реакционную смесь выливают в стакан, содержащий 250 *мл* воды, отделяют нижний слой, промывают его раствором карбоната натрия и сушат над хлористым кальцием.

Полученный этиловый эфир β-броммасляной кислоты очищают перегонкой в вакууме, собирая фракцию, кипящую при температуре 74—76°/13 *мм* рт. ст.

Выход этилового эфира β-броммасляной кислоты—52 *г* (90% от теоретического).

Продукт представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с резким запахом.

* Проверил B. Bochwic.

Другие методы получения

Этиловый эфир β-броммасляной кислоты получают путем присоединения HBr к этиловому эфиру кротоновой кислоты[98], насыщением бромистым водородом раствора β-броммасляной кислоты в этиловом спирте[99] и действием хлорангидрида β-броммасляной кислоты на этиловый спирт[100].

220. ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ХЛОРСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ*

$$C_2H_5OH \xrightarrow{-H_2O} C_2H_4 \xrightarrow{+HSO_3Cl} C_2H_5OSO_2Cl \quad (см.^{101})$$

Реактивы

Этиловый спирт	360 *г* (450 *мл*)
Серная кислота, концентрированная	901 *г* (490 *мл*)
Хлорсульфоновая кислота ($d=1,75$)	266 *г* (152 *мл*)
Песок очищенный	100 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная, широкогорлая	емк. 3 *л*
Воронка капельная	емк. 500 *мл*
4 склянки промывные	емк. 250 *мл*
Склянка Вульфа	емк. 1 *л*
Прибор для перегонки в вакууме	
Колба Клайзена с дефлегматором Вигре	емк. 750 *мл*
Стакан химический	емк. 1,5 *л*
Трубка хлоркальциевая	
Баня песочная	

В круглодонную колбу емкостью 3 *л* помещают 100 *г* сухого песка (примечание 1) и 140 *мл* смеси серной кислоты и спирта, состоящей из 450 *мл* (6,8 моля) спирта и 490 *мл* концентрированной серной кислоты (примечание 2). В капельную воронку заливают остаток этой смеси так, чтобы отводная трубка воронки была полностью заполнена жидкостью (примечание 3). Колбу соединяют при помощи Т-образной трубки (примечание 4) с рядом промывных склянок (см. рис. 178, стр. 568) и подогревают на песочной бане до температуры 160° (термометр должен быть погружен в жидкость), выделяющийся этилен после осушки серной кислотой в первой склянке поглощают хлорсульфоновой кислотой. При равномерном подогревании колбы и добавлении смеси из капельной воронки выделяется равномерный ток этилена, который количественно поглощается 266 *г* (2,3 моля) хлорсульфоновой кислоты. Реакция продолжается 3—4 часа и заканчивается, когда из последней склянки начнет выделяться сильный ток этилена (примечание 5). Тогда отключают склянки с эфиром хлорсульфоновой кислоты (примечание 6), переносят их содержимое в колбу Клайзена емкостью 750 *мл* с дефлегматором Вигре и перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при температуре 93—95°/100 *мм* рт. ст. (примечание 7). Этиловый эфир хлорсульфоновой кислоты (примечание 8)—бесцветная жидкость, разлагающаяся под действием влаги, способная причинять сильные ожоги кожи (*обращаться с осторожностью*!).

Выход почти количественный, считая на хлорсульфоновую кислоту.

Примечания

1. Крупнозернистый речной песок просеивают через сито для отделения пыли, промывают соляной кислотой, водой и сушат.

2. Эту смесь готовят отдельно в стакане емкостью 1,5 *л*, помещенном в баню с водой и льдом; к спирту небольшими порциями, при сильном перемешивании, приливают серную кислоту так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 50°.

* Проверили D. Dominiak, Z. Eckstein.

3. Капельную воронку с узкой трубкой наполняют, закрепляя ее в пробке по способу, показанному на рис. 179. Резиновую пробку нужно хорошо пригнать и укрепить в горлышке колбы, привязав ее проволокой, чтобы предотвратить возможность выбивания ее. Для измерения температуры лучше пользоваться термометром с длинной ножкой, так как во время реакции реакционная масса сильно пенится и трудно следить за температурой.

4. В первую склянку, соединенную со склянкой Вульфа, помещают 50 *мл* концентрированной серной кислоты для поглощения паров спирта, в склянку Вульфа—14%-ный раствор едкого натра для поглощения двуокиси серы, образующейся в результате побочной реакции. Пробки и предохранительную трубку склянки Вульфа нужно укрепить проволокой (во время реакции жидкость в этой трубке должна быть на высоте 20—30 *см*). В три следующие склянки, установленные последовательно, наливают по 50 *мл* хлорсульфоновой кислоты. Выходное отверстие последней склянки защищают от влаги хлоркальциевой трубкой.

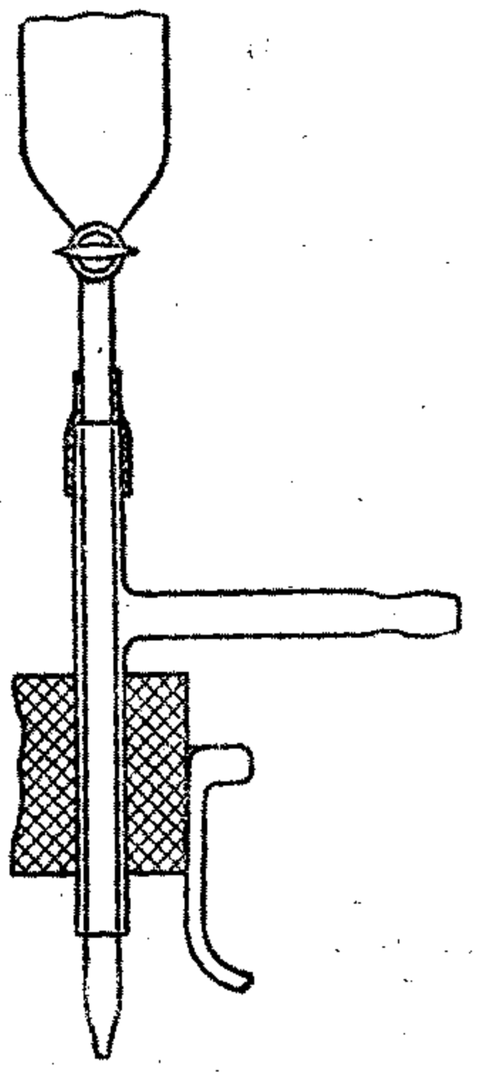


Рис. 179. Способ закрепления капельной воронки в пробке колбы.

5. Поглощение этилена хорсульфоновой кислотой происходит количественно. Эту реакцию можно применять в промышленном масштабе для количественного извлечения этилена из коксовых газов[102, 103].

6. По окончании реакции склянки взвешивают; обычно суммарный вес жидкости составляет 325—329 *г*.

7. Температура кипения этилового эфира хлорсульфоновой кислоты 52°/14 *мм* рт. ст.; 58°/20 *мм* рт. ст. Лучше всего перегонять его при разрежении 100 *мм* рт. ст., чтобы избежать потери эфира. При обычном давлении эфир кипит при температуре 151—154° с разложением.

8. Этиловый эфир хлорсульфоновой кислоты применяется для алкилирования алифатических и ароматических аминов. Горячая соляная кислота количественно разлагает его с образованием хлористого этила. Водный раствор бромистого водорода дает с ним бромистый этил с выходом 50% от теоретического[102].

Другие методы получения

Этиловый эфир хлорсульфоновой кислоты получают действием трехокиси серы на хлористый этил[104] или действием хлористого сульфурила на этиловый спирт[105].

221. 2-(ТРИХЛОРМЕТИЛ)-ПРОПАНОЛ-2*

(ацетонохлороформ, хлорэтон)

$$CH_3COCH_3 + CHCl_3 \xrightarrow{NaNH_2} CH_3-\underset{\displaystyle CCl_3}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$$

* Проверил Z. Eckstein.

Реактивы

Хлороформ безводный (см. работу 3, стр. 183)	150 *г*
Ацетон, безводный	790 *г* (1 *л*)
Амид натрия	50 *г*
Лед	500 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 2 *л*
Стакан толстостенный	емк. 3 *л*
Холодильник обратный	
Прибор для перегонки	
Мешалка с ртутным затвором	
Термометр	от —20 до 100°
Воронка Бюхнера	ø 12 *см*
Эксикатор	
Форштос двурогий	
Котел	емк. 5 *л*
Трубка хлоркальциевая	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 2 *л*, снабженную мешалкой с ртутным затвором (примечание 1), термометром и обратным холодильником, отверстие которого закрыто хлоркальциевой трубкой (примечание 2), помещают 1 *л* безводного ацетона и 150 *г* (1,25 моля) безводного хлороформа. Колбу охлаждают смесью льда с солью до температуры —15—10° и, при интенсивном перемешивании, небольшими порциями в течение 3—4 часов вносят 50 *г* (1,3 моля) тщательно измельченного амида натрия (примечание 3). Температура реакционной смеси не должна превышать 0° (примечание 4).

В результате реакции выделяется аммиак, который следует отводить в вытяжной шкаф. После введения всего количества амида натрия смесь перемешивают в течение 1 часа, затем жидкость сливают в перегонную колбу, а осадок разлагают небольшим количеством (20—50 *г*) льда (примечание 5). Из смеси отгоняют 50—60% взятого для реакции ацетона (примечание 6), а остаток, при энергичном перемешивании, выливают тонкой струей в толстостенный стакан емкостью 3 *л* на смесь 500 *г* льда и 1500 *мл* воды (примечание 7). Выделившийся белый кристаллический продукт отсасывают на воронке Бюхнера, хорошо отжимают и сушат в эксикаторе. Сырой ацетонохлороформ с т. пл. 75—77° можно очистить сублимацией или растворением в возможно малом количестве ацетона с последующим высаживанием водой.

Выход ацетонохлороформа составляет 135—155 *г* (60—70% от теоретического, считая на хлороформ).

Сублимированный продукт образует длинные иглы с запахом, напоминающим запах камфары, и т. пл. 80—81°; он кристаллизуется и сублимируется с 0,5 моля воды (примечание 8).

Примечания

1. Аппаратура и реактивы должны быть сухими. Вместо мешалки с ртутным затвором можно применять мешалку с резиновым уплотнением (см. рис. 85, *а*, стр. 94). Обратный холодильник соединяют с боковым отводом двурогого форштоса, в прямой отвод которого вставляют термометр для низких температур. Форштос соединяют с одним из боковых отверстий колбы. Второе отверстие закрывают резиновой пробкой; оно служит для внесения амида натрия.

2. Хлоркальциевую трубку устанавливают только на время охлаждения реакционной смеси. Во время добавления амида натрия ее заменяют трубкой для отвода аммиака в вытяжной шкаф или в поглотитель.

3. Амид натрия взвешивают в сухом сосуде с узким горлом, плотно закрытым резиновой пробкой.

4. В конце реакции жидкость становится мутной от взвеси хлористого натрия, выделяющегося в качестве продукта побочной реакции в виде нефильтрующегося коллоида.

5. Разложение образовавшегося осадка следует проводить очень осторожно, вдали от горючих веществ. Иногда в колбе остаются малые количества не вошедшего в реакцию амида натрия, при разложении которого пары ацетона, наполняющие колбу, могут воспламениться.

6. Регенерированный ацетон имеет щелочную реакцию из-за присутствия в нем аммиака. Его можно очистить путем нейтрализации серной кислотой и повторной перегонки.

7. Если перемешивание недостаточно энергично или если остаток после перегонки выливать слишком быстро, то ацетонохлороформ выделяется в виде масла, не кристаллизующегося даже спустя длительное время.

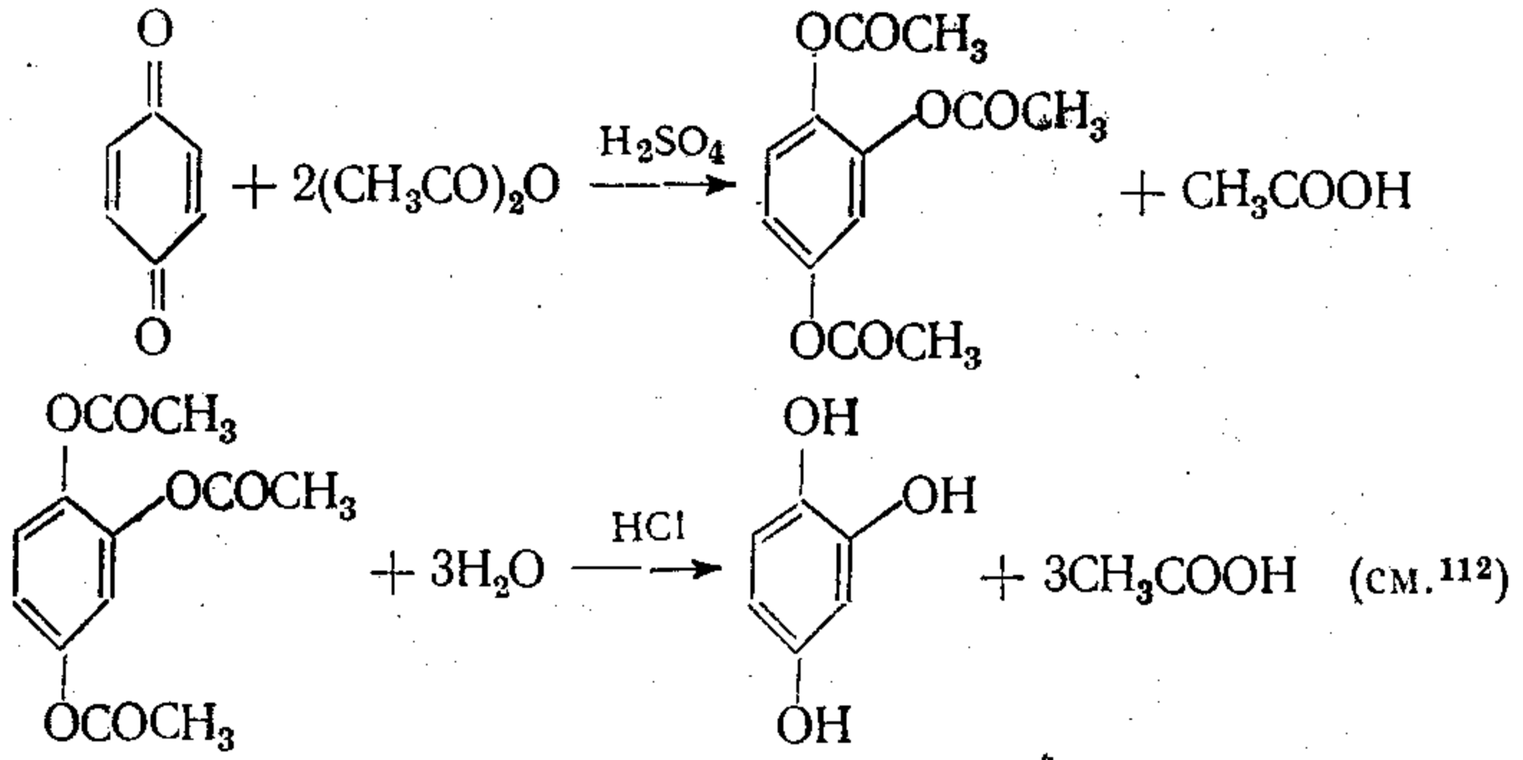
8. Гидрат ацетонохлороформа недостаточно изучен[106]; обычно считают, что он содержит 0,5 моля воды. Безводный продукт имеет т. пл. 99° и кипит при температуре 168,2°, однако он настолько гигроскопичен, что получить его с этой температурой плавления очень трудно.

Ацетонохлороформ (хлорэтон) применяется в качестве исходного продукта для синтеза α-метоксиизомасляной кислоты и сложных эфиров метакриловой кислоты. В медицине применяется в качестве местного обезболивающего и дезинфицирующего средства.

Другие методы получения

Ацетонохлороформ можно получить, применяя в качестве конденсирующего средства измельченное твердое едкое кали[107, 108], иногда применяют различные растворители[109, 110]. Хороший выход дает конденсация в метилале в присутствии порошкообразного едкого кали[111].

222. ОКСИГИДРОХИНОН*



Реактивы

n-Бензохинон, чистый	21,6 *г*
Уксусный ангидрид	60 *г*
Серная кислота, концентрированная	1,5 *мл*
Соляная кислота, 5%-ная	350 *мл*
Карбонат натрия	45 *г*

Аппаратура

2 стакана химических	емк. 800 *мл*
2 колбы Бунзена	
Воронка Бюхнера	
Воронка делительная	емк. 750 *мл*
Колба перегонная	емк. 250 *мл*
Чашка фарфоровая	⌀ 12 *см*
Холодильник Либиха	
Баня водяная	

* Проверила M. Trenkner.

А. Триацетат оксигидрохинона

К смеси 60 *г* (около 0,6 моля) уксусного ангидрида и 1,5 *мл* концентрированной серной кислоты (примечание 1) добавляют в течение 20—22 минут равными частями 21,6 *г* (0,2 моля) сухого чистого *п*-бензохинона. Хинон растворяется в уксусном ангидриде с выделением тепла. Оптимальная температура реакции 40—50° (примечание 2). После введения всего хинона раствор выдерживают в течение 1—3 часов; начинает выделяться обильный бесцветный осадок, и весь раствор превращается в плотную массу мелких кристаллов триацетата оксигидрохинона (примечание 3). К смеси в стакан добавляют холодной воды, перемешивают смесь стеклянной палочкой, отсасывают осадок на воронке Бюхнера, промывают холодной водой, отжимают по возможности тщательно на пористой тарелке и сушат в эксикаторе.

Получают 50 *г* триацетата оксигидрохинона (теоретический выход), который без дальнейшей сушки можно использовать для переработки в оксигидрохинон. Чистый триацетат оксигидрохинона с т. пл. 96,5—97° можно получить путем перекристаллизации сырого продукта из этилового или лучше из метилового спирта.

Выход составляет 40—45 *г* (80—90% от теоретического).

Б. Оксигидрохинон

В стакан емкостью 800 *мл* помещают смесь 350 *мл* 5%-ной соляной кислоты и 50 *г* (0,2 моля) триацетата оксигидрохинона и нагревают на асбестовой сетке до температуры около 90°, перемешивая стеклянной палочкой. Триацетат оксигидрохинона расплавляется и после выдержки при этой температуре в течение 15—20 минут гидролизуется. Когда исчезнет верхний слой масла, стакан охлаждают холодной водой. Охлажденный раствор нейтрализуют 45 *г* карбоната натрия, добавляя его мелкими порциями, так как смесь сильно вспенивается (примечание 4). Затем раствор фильтруют и фильтрат 15 раз извлекают эфиром, каждый раз тщательно отделяя слой эфира от водного слоя.

Из вытяжки отгоняют эфир на водяной бане, оставшееся в колбе темное масло переносят в чашку, колбу ополаскивают эфиром, который также сливают в чашку. Эфир удаляют, нагревая чашку на теплой водяной бане (предварительно погасив все находящиеся поблизости горелки). При потирании палочкой о стенку чашки масло полностью затвердевает, образуя кристаллическую массу телесного цвета. Если реактивы были чистыми и если нейтрализация не была слишком полной, можно получить почти белый оксигидрохинон с т. пл. 139—140°. Выход оксигидрохинона составляет 24—25 *г* (около 75% от теоретического).

Продукт достаточно чист и пригоден для дальнейшего использования, например для переработки в альдегид оксигидрохинона. Оксигидрохинон легко растворим в воде, этиловом и метиловом спирте и эфире, из последнего кристаллизуется с небольшими потерями. Температура плавления после перекристаллизации не изменяется. Оксигидрохинон легко окисляется на воздухе, особенно в присутствии щелочей. На коже рук оставляет коричневые пятна.

Примечания

1. Серная кислота действует как катализатор; в случае применения кислоты в количестве большем, чем указано в методике, реакционная смесь осмоляется.

2. Чтобы избежать повышения температуры выше 50°, следует каждую новую порцию хинона добавлять только после растворения предыдущей порции. Если все-таки температура реакционной смеси поднимется

выше, стакан нужно охладить холодной водой. Однако лучше избегать охлаждения, так как это значительно замедляет реакцию.

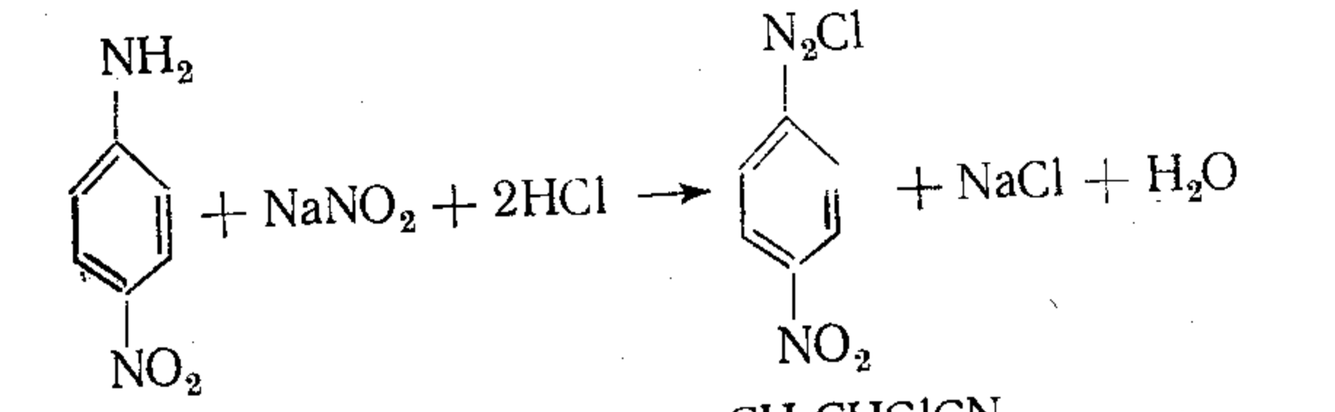
3. Для того чтобы ускорить выделение кристаллов, нужно после истечения 1 часа добавить к реакционной смеси несколько кристаллов триацетата оксигидрохинона или потереть о стенки стеклянной палочкой.

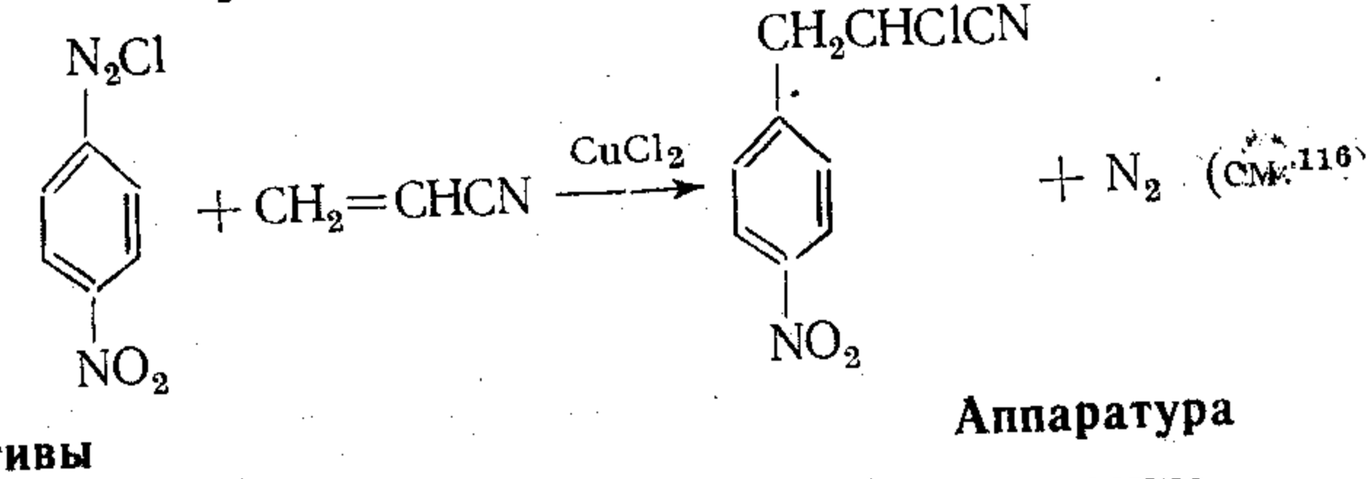
4. После гидролиза к смеси, содержащей соляную и уксусную кислоту, добавляют такое количество карбоната натрия, которое достаточно для нейтрализации всей соляной кислоты и только половины уксусной, так как кислая среда предотвращает окисление оксигидрохинона кислородом воздуха. Оксигидрохинон нужно сохранять в склянках из темного стекла по возможности без доступа воздуха и в особенности влаги.

Другие методы получения

Гидролиз триацетата оксигидрохинона можно проводить также в растворе метилового спирта серной кислотой[113, 114]. В качестве катализатора при получении триацетата вместо серной кислоты можно применять ортофосфорную кислоту[115].

223. НИТРИЛ α-ХЛОР-β-(*n*-НИТРОФЕНИЛ)-ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ*





(см.[116])

Реактивы

n-Нитроанилин (см. работу 213, стр. 553)	46 *г*
Акрилонитрил	17,7 *г*
Ацетон	150 *мл*
Метиловый спирт	330 *мл*
Хлорная медь	7 *г*
Нитрит натрия	22 *г*
Соляная кислота	90 *мл*
Активированный уголь	3 *г*
Лед	200 *г*

Аппаратура

Колбы конические	емк. 100, 250 и 500 *мл*
	емк. 1 *л*
2 стакана	емк. 2 *л*
2 стакана	емк. 1 *л*
Колба круглодонная	
Прибор для перегонки с паром	
Воронка Бюхнера	

А. Хлористый *n*-нитрофенилдиазоний

В коническую колбу емкостью 500 *мл* помещают 46 *г* (0,3 моля) *n*-нитроанилина (примечание 1), приливают 90 *мл* воды, затем 90 *мл* концентрированной соляной кислоты и нагревают до полного растворения хлоргидрата *n*-нитроанилина. Затем колбу охлаждают снаружи струей воды, одновременно сильно встряхивая, до начала кристаллизации. Далее содержимое колбы по возможности быстро, при сильном перемешивании, выливают в толстостенный стакан емкостью 1 *л*, куда предварительно помещают 200 *г* мелко измельченного льда. При этом часть льда расплавляется и выпадает мелкий желтый осадок хлоргидрата *n*-нитроанилина

* Обработал St. Malinowski.

К полученной суспензии, при сильном перемешивании, постепенно приливают 73 *мл* 30%-ного раствора (22 *г*, 0,32 моля) нитрита натрия (примечание 2). Осадок хлоргидрата *п*-нитроанилина растворяется с образованием легко растворимого в воде хлористого *п*-нитрофенилдиазония. Конец реакции определяют по иодкрахмальной бумаге и бумаге конго. Полученный раствор фильтруют через воронку Бюхнера и фильтрат переливают в стакан емкостью 2 *л*.

Б. Нитрил α-хлор-β-(*п*-нитрофенил)-пропионовой кислоты

В коническую колбу емкостью 250 *мл* помещают 17,7 *г* (0,3 моля) нитрила акриловой кислоты (примечание 1), приливают 150 *мл* ацетона, этот раствор выливают в стакан с раствором хлористого *п*-нитрофенилдиазония и добавляют 7 *г* кристаллической хлорной меди. Смесь тщательно перемешивают и оставляют на 24 часа при комнатной температуре.

Через 20 минут после смешения температура реакционной массы повышается до 35°, начинается выделение пузырьков азота и постепенное выделение продукта конденсации в виде желтого аморфного осадка.

Через 24 часа выделившийся осадок отсасывают на воронке Бюхнера, дважды промывают водой и влажный осадок переносят в круглодонную колбу емкостью 1 *л*, снабженную приспособлением для перегонки с водяным паром; в качестве приемника применяют стакан емкостью 2 *л*. Перегонку с паром ведут до тех пор, пока не соберется 1 *л* конденсата. Отгоняющийся с водяным паром *п*-нитрохлорбензол (примечание 3) выделяется на дне приемника в виде желтой кристаллической массы, которую отсасывают на воронке Бюхнера. Получают 4 *г* *п*-нитрохлорбензола.

Остаток после перегонки с паром выливают горячим в стакан емкостью 1 *л* и охлаждают до комнатной температуры. При этом выпадает бурый осадок, который отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при температуре 80°. Получают 56 *г* сырого нитрила α-хлор-β-(*п*-нитрофенил)-пропионовой кислоты (80% от теоретического выхода, считая на *п*-нитроанилин).

Для очистки сырой продукт помещают в коническую колбу емкостью 500 *мл*, приливают 330 *мл* метилового спирта и нагревают на водяной бане до полного растворения осадка. К раствору добавляют 3 *г* активированного угля, нагревают еще 5 минут, фильтруют через большой складчатый фильтр, собирая фильтрат в коническую колбу емкостью 500 *мл*, и оставляют в холодильнике на 24 часа при температуре —5°. Кристаллический осадок в виде желтых пластинок отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при температуре 80°.

Выход нитрила α-хлор-β-(*п*-нитрофенил)-пропионовой кислоты — 48 *г* (68% от теоретического, считая на *п*-нитроанилин).

Продукт представляет собой светло-кремовое сублимирующееся кристаллическое вещество (кристаллы имеют вид пластинок) с т. пл. 110°; растворимо в метиловом спирте, толуоле и нитробензоле, нерастворимо в воде и эфире.

Примечания

1. Можно применять технические реактивы, например *п*-нитроанилин со степенью чистоты, необходимой для препарата, применяемого при производстве красителей, и технический акрилонитрил, содержащий около 90% нитрила и кипящий в интервале температур 78—80°.

2. Раствор нитрита натрия добавляют в течение 2—3 минут. При слишком быстром добавлении выделяются бурые окислы азота, и диазотирование в этом случае проходит не полностью.

3. Наряду с реакцией конденсации, дающей нитрил α-хлор-β-(*n*-нитрофенил)-пропионовой кислоты, происходит распад части хлористого *n*-нитрофенилдиазония (реакция Зандмейера); при этом образуется *n*-нитрохлорбензол, который и отгоняют с водяным паром.

ЛИТЕРАТУРА

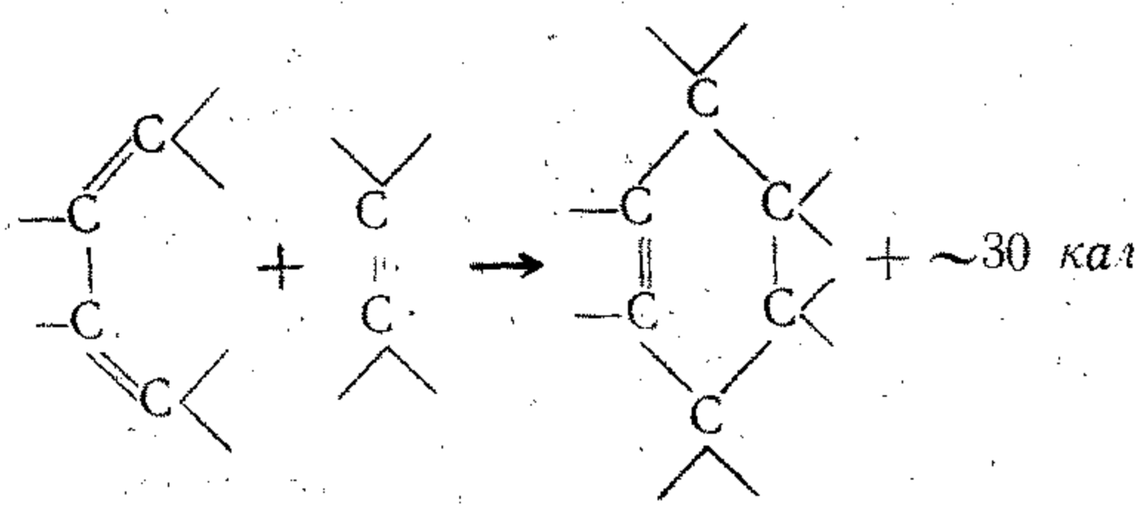
1. Wallach, Ann., **227**, 280 (1885).
2. Godlewski, Ber., **32**, 2304 (1899).
3. Gräbe, Ber., **35**, 2754 (1902).
4. Norris и др., Ber., **43**, 2949 (1910).
5. Auwers, Heyna, Ann., **434**, 140 (1923).
6. Auwers, Müller, Ann., **434**, 165 (1923).
7. Sudborough, J. Chem. Soc., **97**, 715, 2415 (1910).
8. Wiliams, J. Chem. Soc., **1928**, 344.
9. Auwers, Wissebach, Ber., **56**, 732 (1923).
10. Bauer, Ber., **37**, 3317 (1904).
11. Claisen, Ann., **218**, 140 (1883).
12. Carrich, J. prakt. Chem., **45**, 500 (1892).
13. Liebermann, Ber., **28**, 143 (1895).
14. Bauer, Moser, Ber., **40**, 922 (1907).
15. Faraday, Ann. de chim. et de phys., [2], **30**, 274 (1825).
16. Van der Linden, Ber., **45**, 231 (1912).
17. Matthews, J. Chem. Soc., **59**, 166 (1881).
18. Müller, Ann., **212**, 128 (1882).
19. Hübner, Lellmann, Ber., **14**, 207 (1881).
20. Millen, Ind. Eng. Chem., **39**, 401 (1947).
21. Berthelot, Jungfleisch, C. r., **69**, 542 (1869).
22. Япон. пат. 9078, 1931 г.
23. Англ. пат. 25967.
24. И. Ф. Сухневич, М. С. Комутин, Труды Института прикладной химии СССР, т. **24**, 1935, стр. 54.
25. А. Е. Фаворский, Е. З. Маргулес, М. И. Давыдова, Труды Института прикладной химии СССР, т. **24**, 1935, стр. 47.
26. Sabanajew, Ann., **178**, 109 (1879).
27. Павлов, Рязанцев, Авт. свид. СССР 33535, 1933 г.
28. Keiser, J. Am. Chem. Soc., **21**, 261 (1899).
29. Sabanajew, Ann., **216**, 263 (1883).
30. В. В. Марковников, Ann., **153**, 256 (1870).
31. А. М. Бутлеров, Ann., **145**, 274 (1868).
32. В. Н. Ипатьев, Огоневский, Ber., **36**, 1988 (1903).
33. В. Н. Ипатьев, В. Н. Деханов, ЖРФХО, **36**, 659 (1904).
34. Kharasch и др., J. Am. Chem. Soc., **55**, 2468, 2521, 2531 (1933); **56**, 244, 1212, 1642, 1782 (1934).
35. Герм. пат. 369702, 1923 г.
36. Berl, Ritter, Ber., **57**, 95 (1924).
37. Bandrowski, Ber., **15**, 2702 (1882).
38. Otto, Ann., **239**, 267 (1889).
39. Ostromyslenskij, пат. США 1541174, 1925 г.
40. Н. Козлов, ЖПХ, **10**, 116 (1937).
41. Wibaut, Dalfsen, Rec. trav. chim., **50**, 313 (1931); **51**, 636 (1932); **53**, 489 (1934).
42. А. Е. Фаворский, J. prakt. Chem., **51**, 533 (1895).
43. Витторф, ЖРФХО, **32**, 87 (1900).
44. А. Умнова, ЖРФХО, **42**, 1530 (1910).
45. В. В. Марковников, И. А. Каблуков, Ann., **153**, 255 (1870); Ber., **21**, реф. 179 (1888).
46. Riiber, Berner, Ber., **54**, 1954 (1921).
47. Moskiewskij, C., **1899**, I, 591.
48. Read, Williams, J. Chem. Soc., **111**, 240 (1917).
49. Brunel, C. r., **135**, 1055 (1902).
50. С. С. Наметкин, Л. Я. Брюсова, Ber., **56**, 1807 (1923).
51. Hibbert, Burt, J. Am. Chem. Soc., **47**, 2243 (1925).
52. Л. Смит, Ф. Гринвуд, О. Хэдрлик, Синтезы органических препаратов, т. 4, Издатинлит, 1953, стр. 382.
53. Wagner, Ber., **21**, 1230, 3347 (1888); **23**, 2313 (1890); **27**, 1644 (1894).
54. Fairbourne, Foster, J. Chem. Soc., **1926**, 3147.

55. Riiber, Ber., **48**, 827 (1915).
56. Hilditsch, J. Chem. Soc., **1926**, 1833.
57. Paolini, Ber., **35**, 2994 (1902); **36**, 3575 (1903).
58. Dimroth, Schweizer, Ber., **56**, 1384 (1923).
59. Hofman, Ehrhardt, Schneider, Ber., **46**, 1657 (1913).
60. Gluud, Schneider, Ber., **57**, 254 (1924).
61. А. М. Бутлеров, Ann., **180**, 247 (1876).
62. Simon, Chovanne, C. r., **176**, 309 (1923).
63. И. Л. Кондаков, J. prakt. Chem., **48**, 479 (1894).
64. М. Г. Кучеров, Ber., **14**, 1540 (1881); **17**, 13 (1884).
65. Лозовский, Менделева, Природные газы, **8**, 59 (1934).
66. Neunmann, Schneider, Angew. Chem., **33**, 189 (1920).
67. Baeyer, Ber., **15**, 2705 (1882).
68. Holt, Baruch, Ber., **26**, 838 (1893).
69. Nef, Ann., **308**, 277 (1899).
70. Канад. пат. 237664, 1924 г.
71. Engel, C. r., **106**, 1677 (1888).
72. Fischer, Röder, Ber., **34**, 3755 (1901).
73. Scheibler, Ber., **45**, 2272 (1912).
74. Stoermer, Robert, Ber., **55**, 1030 (1922).
75. Н. Соколов, П. Лачинов, Ber., **7**, 1387 (1871).
76. Stoermer, Steckmann, Ber., **47**, 1786 (1914).
77. Knoevenagel, Ber., **27**, 2339 (1894).
78. Vorländer, Knotsch, Ann., **294**, 317 (1897).
79. Vorländer, Ber., **27**, 2054 (1894).
80. Kohler, J. Am. Chem. Soc., **38**, 889 (1916); **41**, 764 (1919).
81. Heath, Rose, J. Chem. Soc., **1947**, 1486.
82. Lambert, Scaife, Wilder-Shmith, J. Chem. Soc., **1947**, 1474.
83. Kohler, Engelbrecht, J. Am. Chem. Soc., **41**, 764 (1919).
84. Buckley, Hint, Lowe, J. Chem. Soc., **1947**, 1054.
85. Tiffeneau, Dorlencourt, C. r., **143**, 1242 (1906).
86. Kobek, Ber., **16**, 2097 (1883).
87. Petrenko, Kriczenko, Ann., **341**, 163 (1905).
88. Ultèe, Rec. trav. chim., **28**, I, 248, 257 (1928).
89. Laoworth, Manske, J. Chem. Soc., **1928**, 2533; **1930**, 1976.
90. Welch, Clemo, J. Chem. Soc., **1928**, 2629.
91. Bucherer, Grolèe, Ber., **39**, 1224 (1906).
92. Н. Д. Зелинский, Г. Стадников, Ber., **39**, 1725 (1906); **41**, 2063 (1908).
F. Erlenmeyer, H. Bunte, Ann., **168**, 64 (1873); **192**, 244 (1878).
93. M. A. Mouneyrat, Bull. soc. chim., [3], **19**, 497 (1898).
94. V. Meyer, Fr. Müller, Ber., **24**, 4249 (1891).
95. Röhm, Hass, герм. пат. 368467; C., **1923**, II, 1218.
96. Moureu, Brown, Bull. soc. chim., [4], **27**, 905 (1920).
97. H. Burton, K. Ingold, J. chem. Soc., **1929**, II, 2030.
98. R. Lespieau, C. r., **139**, 738 (1904).
99. A. Michael, Ber., **34**, 4057 (1901).
100. M. Müller, Ber., **6**, 227 (1873).
101. W. Traube, Brennstoffchemie, **4**, 150 (1923).
102. Герм. пат. 342898; Z. angew. Chem., **38**, 441 (1925).
103. Th. Purgold, Ber., **6**, 502 (1873).
104. J. Behrend, J. prakt. Chem., [2], **15**, 28 (1877).
105. A. Benchetti, Ann. Chem. applicata, **30**, 489 (1940); C., **1941**, I, 1945.
106. C. Willgerodt, Ber., **14**, 2451 (1881).
107. F. C. Carmeren, H. A. Holly, J. Phys. Chem., **2**, 322 (1898); C., **1898**, II, 277.
109. A. G. Fishburn, H. B. Watson, J. Am. Pharm. Assoc., **28**, 491 (1939); C. A., **33**, 9283 (1939).
110. M. Taffe, Roczniki Farmacji, **2**, 99 (1923); C. A., **18**, 2328 (1924).
111. Ch. Weizmann, E. Bergmann, M. Sulzbacher, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1189 (1948).
112. Thiele, Ber., **31**, 1247 (1898).
113. Герм. пат. 101607, 1898 г.
114. Gattermann, Köbner, Ber., **32**, 282 (1889).
115. Герм. пат. 107508, 1900 г.
116. E. Müller, Angew. Chem., **61**, 179 (1949).

ГЛАВА XXVII

ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ*

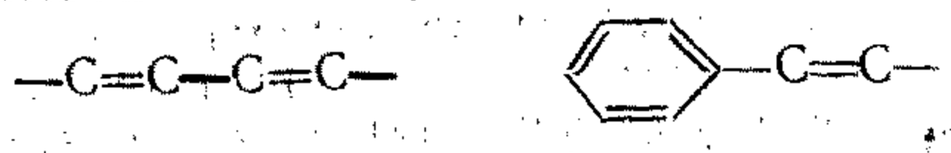
Общим названием «диеновый синтез»** объединяются различные реакции, в которых соединения, содержащие систему сопряженных двойных связей, реагируют с соединениями, содержащими одну или несколько двойных связей, причем образуется шестичленный углеродный или гетероциклический цикл[1, 2]. Чаще всего встречаются реакции следующего типа:



Характерной чертой этой реакции (называемой также реакцией Дильса—Алдера) является обратимость. Это особенно следует иметь в виду, когда реакцию проводят при повышенной температуре.

Соединения, способные участвовать в диеновом синтезе, можно разделить на две основные группы[3]:

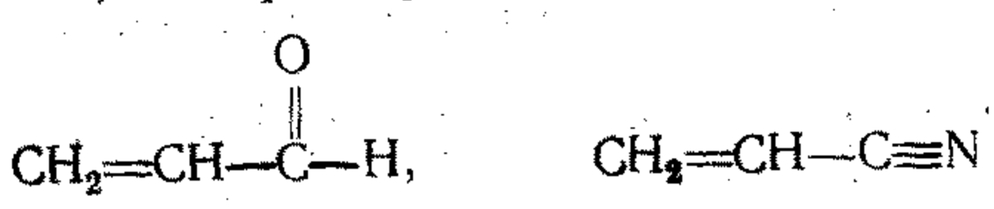
1) диены—соединения, содержащие очень активную сопряженную систему двойных связей:



2) диенофилы—соединения, содержащие двойные связи, активированные такими группами, как CO, CN и др., которые обусловливают сильную поляризацию молекулы.

Диенофилы можно разделить на подгруппы в зависимости от положения двойных связей по отношению к активирующей группе или в зависимости от рода активирующего заместителя:

1) ненасыщенные соединения, в которых активирующие группы содержат кратные связи, например



принадлежащие к наиболее активным диенофилам;

2) соединения, у которых наряду с группировкой —C=C— имеется полярная группа, не содержащая двойных связей, например

$CH_2{=}CHCl$, $CH_2{=}CHSR$

значительно менее активные, чем предыдущие;

---

* Обработал J. Wróbel.

** О диеновом синтезе см. М. Клетцель, Органические реакции, сборник 4. Издатинлит, 1951, стр. 7; Г. Холмс, там же, стр. 86. (*Примечание редактора.*)

3) соединения, у которых двойные связи не находятся в непосредственном соседстве с полярным заместителем, например $CH_2=CHCH_2Cl$;

4) производные этилена с нейтральными заместителями, например $CH_2=CHCH_3$; они реагируют очень медленно и только при повышенной температуре;

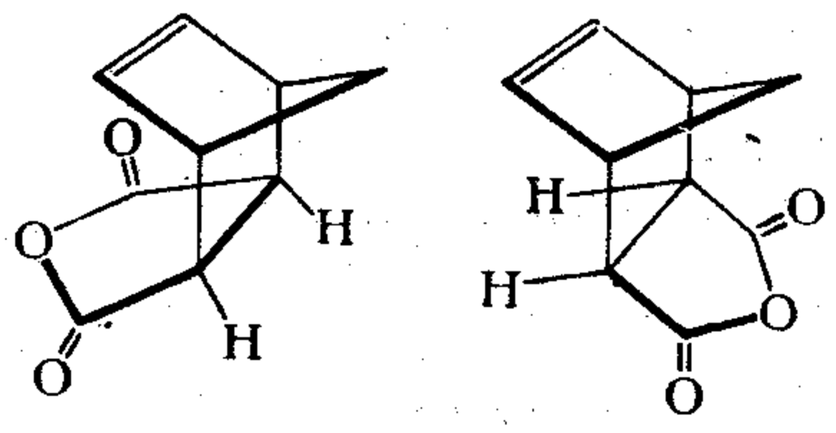
5) последнюю группу составляют относительно мало изученные диенофилы, включающие такие системы, как $>C=N-$, $-N=N-$ и др.

Легкость течения диенового синтеза в большой степени зависит от природы реагирующих веществ; реакция идет в основном самопроизвольно, без применения катализаторов.

Диеновый синтез в зависимости от строения исходных веществ приводит к образованию соединений различного пространственного строения. В наиболее общих чертах конфигурация продуктов реакции диенов определяется так называемым правилом Алдера[4, 5], заключающегося в следующем.

1. Присоединение диенофилов к диенам происходит в *цис*-положение. Во время реакции основная структура диенофила не изменяется.

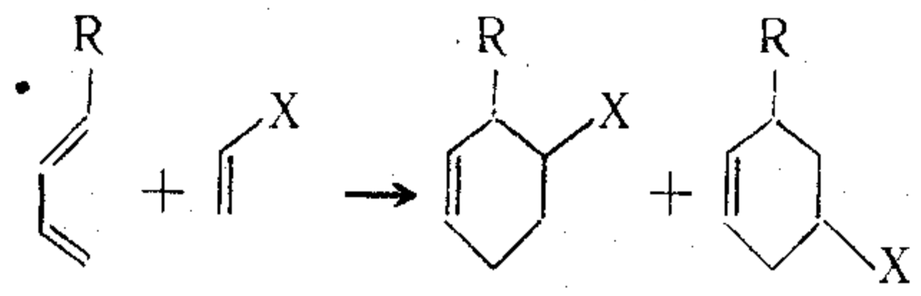
2. В тех случаях, когда возможно образование *эндо*- и *экзо*-изомеров, всегда образуется тот изомер, который обладает наибольшей кумуляцией двойных связей. Например, при конденсации циклопентадиена с малеиновым ангидридом образуется только *эндо*-форма:



эндо

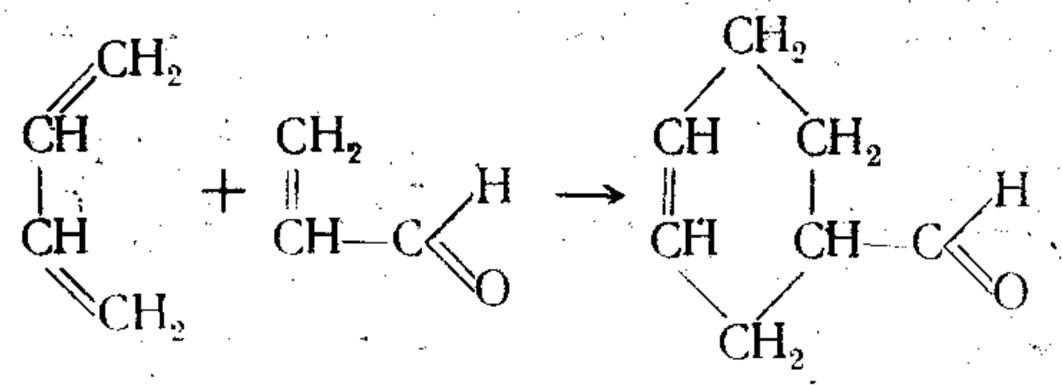
экзо

Если несимметричный диен реагирует с несимметричным диенофилом, могут образоваться два изомера:

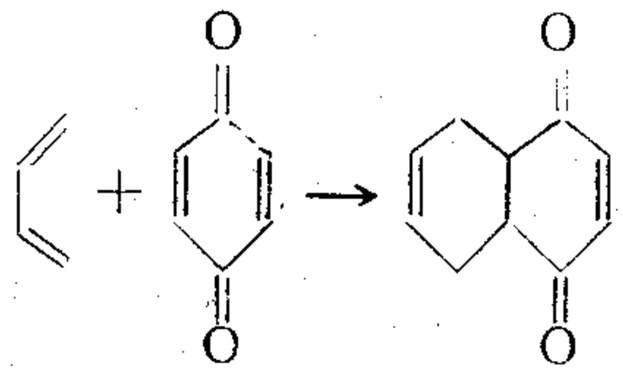


Вероятность того, какой из возможных изомеров образуется во время реакции, тесно связана с механизмом диенового синтеза, и эта проблема до настоящего времени еще недостаточно выяснена.

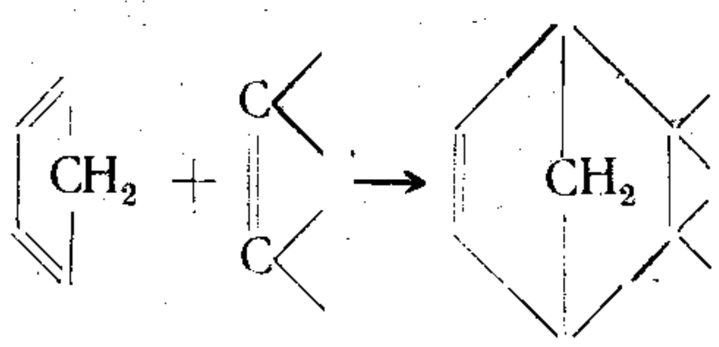
Диеновый синтез делает возможным получение органических соединений различных классов, в особенности соединений с шестичленным циклом. Они образуются при реакции диенов или их производных с производными этилена[6], например:



При реакции хинона с производными бутадиена получаются соединения с конденсированными ядрами[7]:



а при реакциях циклопентадиена и циклогексадиена—циклические соединения с метиленовым мостиком, например:

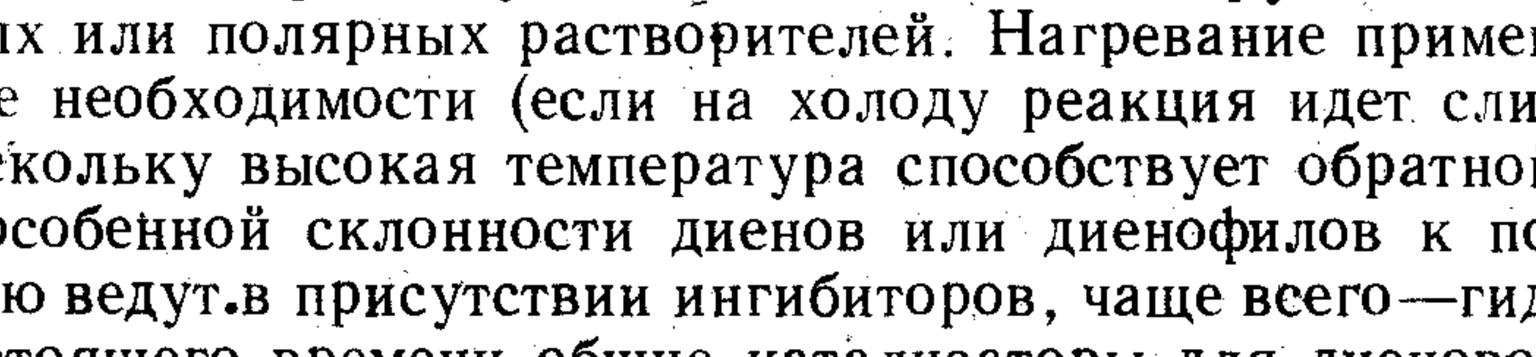


В области гетероциклических соединений были осуществлены интересные синтезы в группе производных пирана, диазина и др.

Препаративное выполнение диенового синтеза не представляет большого труда. Синтез проводят и на холоду, и при нагревании с обратным холодильником, и при нагревании в запаянных трубках в растворах нейтральных или полярных растворителей. Нагревание применяют только в случае необходимости (если на холоду реакция идет слишком медленно), поскольку высокая температура способствует обратной реакции. В случае особенной склонности диенов или диенофилов к полимеризации реакцию ведут в присутствии ингибиторов, чаще всего—гидрохинона.

До настоящего времени общие катализаторы для диенового синтеза не известны; в некоторых случаях отмечалось каталитическое влияние трихлоруксусной кислоты и триметиламина.

224. АНГИДРИД 4,5-ДИМЕТИЛ-1,2,3,6-ТЕТРАГИДРОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ*



(см.[8])

Реактивы		Аппаратура	
2,3-Диметилбутадиен	4 *г*	Колба коническая	емк. 100 *мл*
Малеиновый ангидрид	5,5 *г*	Холодильник обратный	
Бензол	200 *г*		

В коническую колбу емкостью 100 *мл* помещают 5,5 *г* (0,055 моля) измельченного малеинового ангидрида, присоединяют к колбе обратный холодильник и вливают через него 4 *г* (0,05 моля) свежеперегнанного 2,3-диметилбутадиена (примечание 1). Через несколько минут наступает бурная реакция, которая сопровождается обильным выделением тепла.

Смесь оставляют на 4 часа, затем удаляют избыток малеинового ангидрида многократным кипячением с водой до исчезновения кислой реакции.

Полученный осадок сушат на воздухе и перекристаллизовывают из бензола или разбавленного спирта. Получают бесцветные кристаллы

* Проверил J. Woliński.

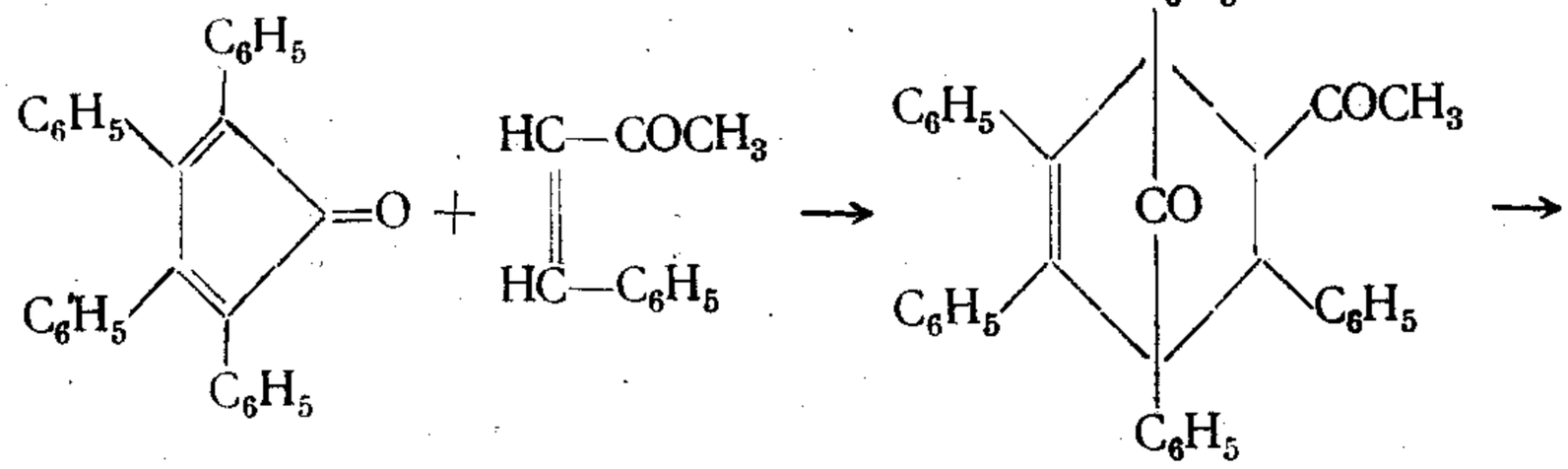
ангидрида 4,5-диметил-1,2,3,6-тетрагидрофталевой кислоты с т. пл. 78—79°.

Выход—около 9 *г* (почти количественный).

Примечание

1. Необходимый для реакции 2,3-диметилбутадиен получают дегидратацией пинакона[9]. Он кипит при температуре 69—70,5°.

225. ПЕНТАФЕНИЛАЦЕТОФЕНОН*



(см.[10])

Реактивы		Аппаратура	
Тетрафенилциклопентадиенон (примечание 1)	19,2 *г*	Колба круглодонная	емк. 50 *мл*
Бензилиденацетон	10,0 *г*	Холодильник воздушный	
Этиловый спирт	150 *мл*	Холодильник обратный	
Уксусная кислота	500 *мл*	Воронка Бюхнера	
		Колба Бунзена	емк. 250 *мл*
		Баня со сплавом Вуда	

В круглодонную колбу емкостью 50 *мл*, снабженную воздушным холодильником, помещают 19,2 *г* (0,05 моля) тетрафенилциклопентадиенона и 10 *г* (0,07 моля) бензилиденацетона. Смесь нагревают на бане со сплавом Вуда до температуры 240—260°. Реакционная масса слегка кипит, выделяя пузырьки окиси углерода и водорода. По истечение 3—3,5 часа интенсивная пурпурная окраска жидкости изменяется в золотисто-бронзовую.

Продукт реакции извлекают 100 *мл* кипящего этилового спирта, а выделившийся после охлаждения кристаллический осадок отфильтровывают и 2 раза промывают 25 *мл* этилового спирта. Сырой кетон несколько раз перекристаллизовывают из уксусной кислоты.

Выход пентафенилацетофенона—16,9 *г* (68,3% от теоретического).

Продукт представляет собой красивые бесцветные кристаллы, с т. пл. 335—336°; легко растворим в бензоле, плохо—в спирте и совсем не растворим в воде.

Примечание

1. Тетрафенилциклопентадиенон получают[11] следующим образом.

В круглодонную колбу емкостью 500 *мл* помещают 21 *г* (0,1 моля) дибензоила, 21 *г* (0,1 моля) дибензилкетона и 150 *мл* этилового спирта. Смесь нагревают до кипения и через холодильник двумя порциями добавляют раствор 3 *г* едкого кали в 15 *мл* этилового спирта. Когда бурная реак-

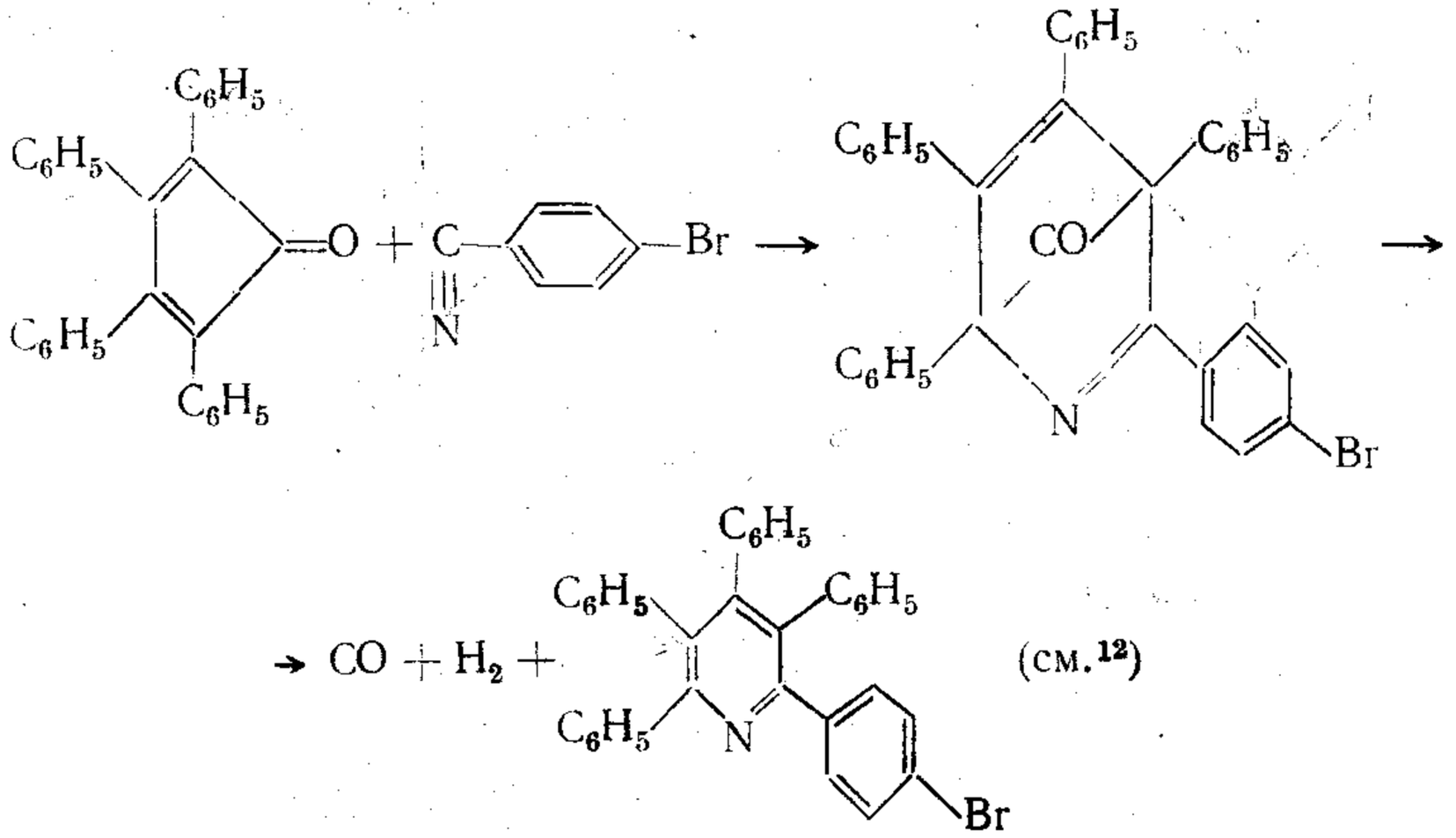
* Проверил J. Woliński.

ция прекратится, массу нагревают до кипения в течение 15 минут и охлаждают до температуры 0°. Черный кристаллический продукт отсасывают, промывают 3 раза этиловым спиртом (порциями по 10 *мл*) и сушат.

Выход составляет 35—37 *г* (91—96% от теоретического). Т. пл. 218—220°.

Вещество—достаточно чистое и пригодно для дальнейшего использования. Его можно перекристаллизовать из смеси этилового спирта и бензола, применяя 155—160 *мл* растворителя на 5 *г* тетрафенилциклопентадиенона. Температура плавления очищенного продукта 219—220°

226. 2-(*n*-БРОМФЕНИЛ)-3,4,5,6-ТЕТРАФЕНИЛПИРИДИН*



Реактивы

Тетрафенилциклопентадиенон	19,2 *г*
n-Бромбензонитрил	18 *г*
Этиловый спирт	250 *г*
Бензол	50 *мл*
Едкий натр	5 *г*
Хлористый кальций	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 50 *мл*
Холодильник воздушный	
Холодильник обратный	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	емк. 300 *мл*
Трубка хлоркальциевая	
Холодильник Либиха	
Баня водяная	
Колба коническая	

Смесь 19,2 *г* (0,05 моля) тетрафенилциклопентадиенона (примечание 1) и 18 *г* (0,1 моля) *n*-бромбензонитрила нагревают до слабого кипения в круглодонной колбе емкостью 50 *мл*, снабженной воздушным холодильником с хлоркальциевой трубкой. Пурпурно-красная окраска реакционной массы исчезает после 34 часов нагревания. Продукт извлекают 50 *мл* кипящего этилового спирта, добавляют 5 *г* едкого натра и 20 *мл* воды. Затем смесь нагревают до кипения в течение 3 часов, для того чтобы гидролизовать остаток непрореагировавшего *n*-бромбензонитрила. Спирт отгоняют на водяной бане, к остатку добавляют 100 *мл* воды, выделившийся осадок производного пиридина отсасывают на воронке Бюхнера, промывают несколько раз водой и сушат при температуре 120°. Для очистки осадок несколько раз перекристаллизовывают из смеси 7 частей этилового спирта и 3 частей бензола.

Выход 2-(*n*-бромфенил)-3,4,5,6-тетрафенилпиридина—23,3 *г* (86,6% от теоретического).

Продукт представляет собой желтоватое вещество с т. пл. 256—257°; хорошо растворяется в ароматических углеводородах и хлороформе, хуже—в спирте и эфире; в воде совершенно не растворяется и солей с кис-

* Проверил J. Wolinski.

лотами не образует, за исключением хлорной кислоты, с которой дает кристаллический перхлорат.

Примечание

См. примечание 1 к работе 225, стр. 583.

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Diels, K. Alder, Ann., **460**, 98 (1928).
2. O. Diels, Z. angew. Chem., **42**, 911 (1929).
3. K. Alder, H. Rickert, Ann., **543**, 1 (1940).
4. K. Alder, Stein, Ann., **514**, 1, 197 (1934); Angew. Chem., **50**, 510 (1937).
5. F. Bergmann, E. Eschinari, J. Am. Chem. Soc., **65**, 1405 (1943).
6. O. Diels, K. Alder, Ann., **470**, 620 (1929).
7. L. F. Fieser, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2206 (1939).
8. O. Diels, K. Alder, Ann., **470**, 62 (1929).
9. Аллен, Белл, Синтезы органических препаратов, т. 3, Издатинлит, 1952, стр. 187.
10. J. Woliński, Roczniki Chem., **26**, 168 (1952).
11. Джонсон, Груммитт, Синтезы органических препаратов, т. 3, Издатинлит, 1952, стр. 415.
12. W. Polaczkowa, J. Woliński, Roczniki Chem., 26, 407 (1952).

ГЛАВА XXVIII

ЦИАНЭТИЛИРОВАНИЕ*

Акрилонитрил (цианистый винил) легко присоединяется к соединениям, содержащим подвижные атомы водорода:

$$R{-}H + CH_2{=}CHCN \longrightarrow RCH_2CH_2CN$$

Акрилонитрил присоединяется к углеводородам и галоидопроизводным определенных типов, воде, спиртам, сероводороду, тиоспиртам, аммиаку, аминам, альдегидам, кетонам, алифатическим нитропроизводным, производным типа ацетоуксусного эфира и малонового эфира и некоторым другим органическим соединениям.

Реакции присоединения акрилонитрила приводят к образованию цианэтильных производных, вследствие чего эти реакции чаще всего называются реакциями цианэтилирования.

Реакция цианэтилирования является частным случаем обширной группы превращений, протекающих в присутствии основных катализаторов. Эти превращения, заключающиеся в присоединении веществ, содержащих подвижные атомы водорода к α,β-ненасыщенным нитрилам, кетонам, сложным эфирам и т. д., в общем виде называются реакцией Михаэля. Особенно легко эти реакции идут с акрилонитрилом. В реакции с акрилонитрилом вступают многочисленные соединения, у которых нуклеофильная активность по отношению к другим ненасыщенным системам ничтожна.

Реакции цианэтилирования за исключением некоторых, немногочисленных случаев идут в присутствии основных катализаторов. Применяют следующие катализаторы: окислы, гидроокиси, гидриды или амиды щелочных металлов, а также сами металлы. Особенно эффективным катализатором, по-видимому, в связи с хорошей растворимостью в органических соединениях является гидроокись бензилтриметиламмония (тритон Б). В исключительных случаях (ароматические амины) применяют кислые катализаторы. Количество катализатора обычно составляет от 1 до 5% по весу от количества реагирующих веществ.

Реакцию ведут без растворителя или в инертных растворителях, как, например, диоксане, бензоле, пиридине и ацетонитриле. Иногда применяется третичный бутиловый спирт. В исключительных случаях реакцию цианэтилирования ведут в водной или спиртовой среде. Реакцию всегда следует вести при температуре, близкой к комнатной.

Присоединение акрилонитрила к соединениям, содержащим активный водород, часто происходит очень бурно, с выделением большого количества тепла. Чтобы обеспечить мягкое течение реакции, акрилонитрил нужно добавлять постепенно, вести реакцию в колбе, снабженной мешалкой и термометром, и в случае необходимости охлаждать колбу с реакционной массой в охладительной бане, которую всегда следует иметь наготове.

---

* Обработал J. Michalski.

В упрощенной схеме цианэтилирования показано только одно направление реакции, однако следует иметь в виду, что эта реакция обратима. По окончании реакции основный катализатор нужно нейтрализовать. Это особенно важно в том случае, если продукт реакции подвергается перегонке; сохранение основного катализатора в этом случае может способствовать разложению продукта присоединения с образованием полимеров акрилонитрила.

Исчерпывающие сведения относительно типичных примеров реакции цианэтилирования можно найти в соответствующих монографиях[1, 2, 3].

В литературе описаны также реакции введения цианэтиловой группы без применения акрилонитрила.

Альдегиды и кетоны, содержащие активный атом водорода в α-положении к карбонильной группе, при нагревании с этиленциангидрином в присутствии основного катализатора и в среде растворителя, с которым может быть отогнана выделяющаяся при реакции вода, реагируют по следующей схеме[4]:

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!CHCHO + CNCH_2CH_2OH \longrightarrow H_2O + \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!C(CH_2CH_2CN)CHO$$

В последнее время в качестве реагента для введения цианэтильной группы применяется 1-циан-2-(N-диэтиламино)-этан, при нагревании которого с солями аминов в присутствии кислых катализаторов образуются производные N-цианэтила.

Следует отметить, что в этом случае реакция легко протекает с ароматическими аминами, которые плохо реагируют с акрилонитрилом.

227. β-АЛАНИН*

$$CH_2{=}CHCN + NH_3 \longrightarrow NH_2CH_2CH_2CN \xrightarrow{HOH} NH_2CH_2CH_2COOH \quad (см.^5)$$

Реактивы		Аппаратура	
Акрилонитрил	16,6 *г*	Автоклав (с рабочим давлением до 50 *ати*)	емк. 1 *л*
Аммиак, 25%-ный раствор	151 *г*	Прибор для перегонки в вакууме	
Дифениламин	0,37 *г*		
Метанол			

В автоклав емкостью 1 *л* помещают 16,6 *г* (0,31 моля) акрилонитрила (свежеперегнанного над гидрохиноном, взятого в количестве 1% от веса акрилонитрила), 151 *г* (2,24 моля) 25%-ного раствора аммиака, 353 *мл* дистиллированной воды и 0,37 *г* дифениламина (служащего катализатором). Автоклав нагревают в течение 8 часов при температуре 150° (давление 14—15 *ати*). По охлаждении содержимое автоклава фильтруют, нагревают фильтрат с небольшим количеством активированного угля в течение 30 минут на водяной бане и снова фильтруют. Фильтрат упаривают в вакууме до консистенции сиропа, добавляют 30—40 *мл* метанола и оставляют на ночь в холодильнике. Выделившиеся кристаллы β-аланина отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при температуре 100°.

Выход—около 6,6 *г* (24% от теоретического); т. пл. 198° (с разложением).

Из маточных растворов после удаления метанола и повторного нагревания в автоклаве с водным раствором аммиака можно получить дополнительное количество β-аланина. Этим путем после нескольких повторений процесса можно повысить выход до ~60%.

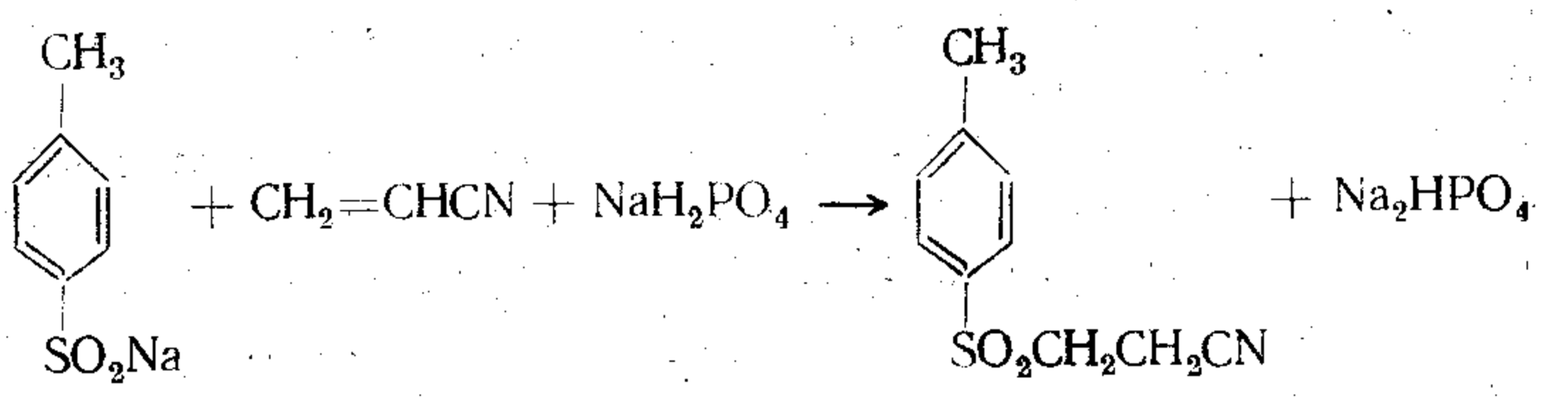
---

* Проверил J. Wolf.

Другие методы получения

β-Аланин можно получить действием аммиака[5] и на этиленциангидрин; кроме того, его можно получить из амида янтарной кислоты действием гипобромида натрия[6]; каталитическим восстановлением эфира или соли циануксусной кислоты[7]; гидролизом β-аминопропионитрила[8] и действием жидкого аммиака на метилакрилат[9].

228. *n*-ТОЛИЛ-β-ЦИАНЭТИЛСУЛЬФОН*
[Нитрил β-(*n*-толилсульфонил)-пропионовой кислоты]



Реактивы

Натриевая соль *n*-толуолсульфиновой кислоты двуводная**	4,31 *г*
Акрилонитрил	1,3 *г*
Фосфат натрия (моно)	3 *г*

Аппаратура

Колба плоскодонная	емк. 100 *мл*
Нагреватель для воронки	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	

В плоскодонную колбу емкостью 100 *мл*, плотно закрытую пробкой, помещают раствор 4,31 *г* (0,02 моля) натриевой соли *n*-толуолсульфиновой кислоты, 1,3 *г* (0,025 моля) акрилонитрила и раствор 3 *г* монофосфата натрия в 50 *мл* воды. Через 15 минут жидкость в колбе мутнеет и начинают выпадать блестящие кристаллы *n*-толил-β-цианэтилсульфона. Колбу оставляют на 3 дня при комнатной температуре. Выделившиеся кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и промывают холодной водой. Полученный этим путем сульфон достаточно чист (т. пл. 93°) и может быть использован для получения (путем гидролиза) β-(*n*-толуолсульфонил)-пропионовой кислоты.

Для дальнейшей очистки полученный продукт кристаллизуют из воды или спирта.

Выход—3,85 *г* (92% от теоретического), считая на натриевую соль *n*-толуолсульфиновой кислоты.

Продукт кристаллизуется из воды в виде бесцветных пластинок с т. пл. 94,5—95°.

Другие методы получения

n-Толил-β-цианэтилсульфон можно также получать путем окисления *n*-толил-β-цианэтилсульфида перекисью водорода[11].

229. ФЕНИЛ-β-ЦИАНЭТИЛСУЛЬФИД*

$$C_6H_5SH + CH_2{=}CHCN \longrightarrow C_6H_5SCH_2CH_2CN \quad (\text{см.}^{11})$$

Реактивы

Тиофенол	22 *г*
Акрилонитрил	16 *г*
Пиперидин (примечание 1)	0,1 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 100 *мл*
Холодильник обратный	
Прибор для перегонки в вакууме	

---

* Проверил J. Michalski.

Приведенная пропись основана на методе цианэтилирования сульфиновых кислот, разработанном Ахматовичем и Михальским (неопубликованная работа).

** Можно применять натриевую соль *n*-толуолсульфиновой кислоты, полученную по методу, описанному в литературе[10].

В круглодонную колбу емкостью 100 *мл*, снабженную обратным холодильником, помещают смесь 22 *г* (0,2 моля) перегнанного тиофенола и 16 *г* (0,3 моля) перегнанного стабилизированного гидрохиноном (примечание 2) акрилонитрила. Затем добавляют 0,1 *г* пиперидина и тщательно перемешивают содержимое колбы. Реакционную смесь, которая незначительно самопроизвольно разогревается, оставляют на 15 минут, а потом нагревают в течение 1 часа на водяной бане. Сырой фенил-β-цианэтилсульфид, содержащий избыток акрилонитрила, перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при температуре 167—168°/14 *мм* рт. ст.

Выход фенил-β-цианэтилсульфида—31,5 *г* (96% от теоретического, считая на тиофенол).

Продукт имеет вид бесцветной маслянистой жидкости (примечание 3).

Примечания

1. Цианэтилирование тиофенола удовлетворительно идет и в присутствии других оснований, например триметиламина, морфолина и т. д.
2. Акрилонитрил стабилизируют добавлением 0,5% гидрохинона.
3. Продукт реакции после первой перегонки еще имеет слабый запах тиофенола.

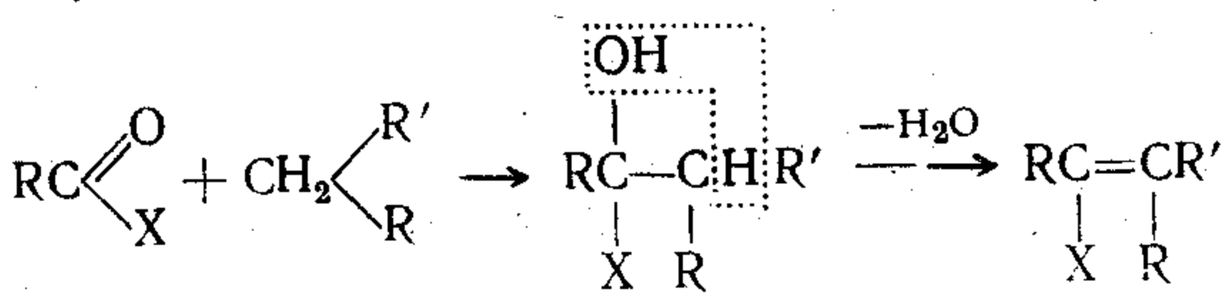
ЛИТЕРАТУРА

1. Bayer, Angew. Chem., **61**, 229 (1949).
2. Bruson, Organic Reactions, vol. 5, New York, 1949, p. 79.
3. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, Реакции и методы исследования органических соединений, т. 2, Госхимиздат, 1952, стр. 47—208.
4. Bruson, Niederhausen, пат. США 2437906; C. A., **42**, 4196 (1948).
5. Пат. США 2364538.
6. Hoogewerff, Dorp, Rec. trav. chim., **10**, 6 (1891).
7. Пат. США 2367436.
8. Форд, Синтезы органических препаратов, т. 4, Издатинлит, 1953, стр. 14.
9. Morsch, Monatsh., **63**, 220 (1933).
10. Уитмор, Гамильтон, Синтезы органических препаратов, т. I, Издатинлит, 1949, стр. 394.
11. Hurd, Gershbein, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2328 (1947).

ГЛАВА XXIX

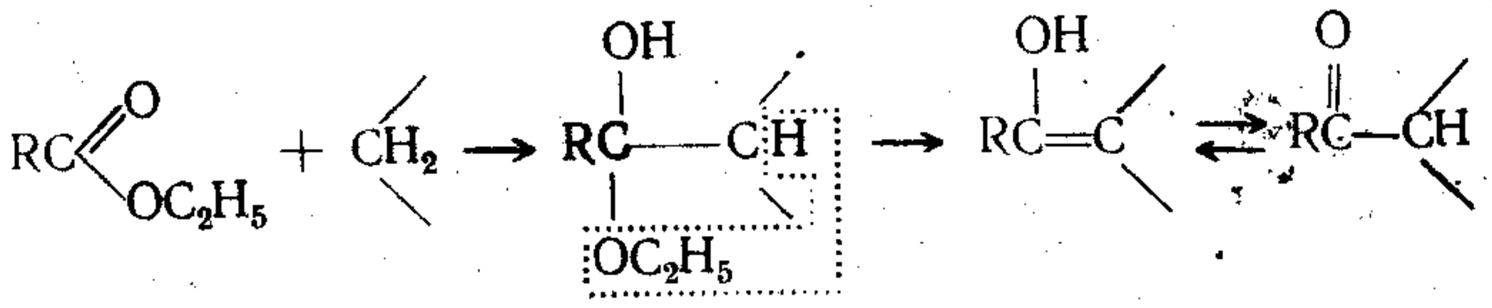
РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ*

Соединения, содержащие карбонильную группу (альдегиды, кетоны и сложные эфиры), в слабощелочной среде реагируют с соединениями, содержащими активную метиленовую группу (группу с подвижными атомами водорода), по общей схеме



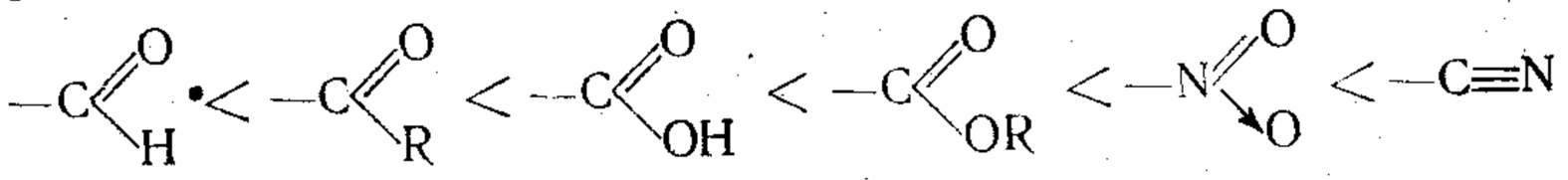
где X=H, алкил, арил или алкоксил.

От продукта конденсации легко отщепляется молекула воды (или, если карбонилсодержащим компонентом реакции был сложный эфир,— молекула спирта); при этом образуется ненасыщенное соединение. В случае отщепления молекулы спирта образуется енол, который в большей или меньшей степени таутомерно превращается в кетон:



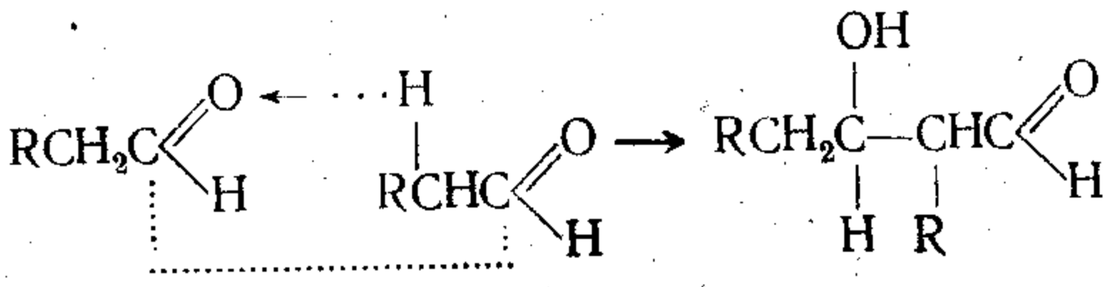
Подвижность водородного атома метиленовой группы обусловливается наличием по соседству с ней электроотрицательной группы.

По своему действию, повышающему активность метиленовой группы, электроотрицательные группы располагаются в следующий ряд:



Особенно большой подвижностью обладает метиленовая группа, связанная с двумя электроотрицательными группами, например в малодинитриле, цианоуксусном эфире и кислоте, малоновом эфире и кислоте, β-дикетонах и др.

Простейшим примером описываемых реакций конденсации является образование альдоля путем конденсации двух молекул алифатического альдегида (реакция альдолизации):



Атом водорода, стоящий при α-углеродном атоме одной молекулы альдегида, отрывается в виде протона и переходит к карбонильному

---

* Обработала J. Delesówna.

кислороду другой молекулы альдегида. Одновременно свободная пара электронов при α-углеродном атоме достраивает октет карбонильного углерода другой молекулы альдегида, разрыхленный вследствие поляризации C=O-связи.

В качестве основных реагентов, катализирующих реакцию альдольной конденсации, чаще всего применяют разбавленный раствор едкого натра, карбонат натрия, карбонат калия, ацетат натрия, цианистый калий и органические основания*.

Простейший альдоль $CH_3CHOHCH_2CHO$ получают следующим образом. В смесь воды, льда и ацетальдегида, охлажденную до —12°, вводят постепенно, так чтобы температура не превышала —8°, раствор цианистого калия. Смесь оставляют в холодильнике на 30 часов и образовавшийся альдоль экстрагируют эфиром[2].

В случае применения карбоната натрия вместо цианистого калия можно проводить реакцию при более высокой температуре (10—30°)[3].

Аналогично получают альдоли высших алифатических альдегидов.

Как видно из приведенных примеров, в большинстве случаев применяют очень мягкие условия реакции; при более жестких условиях происходит дальнейшее превращение альдолей[4—6].

Аналогично реакции альдолизации альдегидов протекает реакция альдольной конденсации двух молекул кетона:

$$RCH_2COCH_2R + RCH_2COCH_2R \longrightarrow (RCH_2)_2C(OH)CRHCOCH_2R$$

Продукты такой конденсации—оксикетоны, называемые кетолами, образуются несколько труднее и со значительно меньшими выходами, чем альдоли. Малый выход кетолов объясняется тем, что конденсация кетонов—обратимая реакция, причем состояние равновесия этой реакции значительно смещено в сторону образования кетона. Например, ацетон лишь в незначительной степени превращается в соответствующий кетол (диацетоновый спирт):

$$CH_3COCH_3 + CH_3COCH_3 \rightleftarrows (CH_3)_2COHCH_2COCH_3$$

Однако поскольку распад кетола с образованием ацетона в нещелочной среде протекает медленно, можно достигнуть хорошего выхода кетола, применяя специальные приемы работы, позволяющие удалять во время конденсации образующийся кетол из сферы реакции[7].

Альдольная конденсация альдегидов с кетонами, также приводящая к образованию оксикетонов, протекает в тех же условиях и в присутствии тех же основных реагентов, что и конденсация двух молекул альдегида:

$$RC\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + RCH_2COR' \longrightarrow \begin{matrix}OH\\|\\RC-CHCOR'\\|\ \ |\\H\ \ R\end{matrix}$$

Одновременной конденсации двух молекул альдегида или двух молекул кетона можно избежать, используя разницу в реакционной способности обоих карбонильных соединений. Учитывая, что альдегид реагирует с метиленовой группой значительно быстрее, чем кетон, сначала приготовляют смесь кетона с основным реагентом в таких условиях, при которых конденсация кетона не происходит, а затем в эту смесь понемногу вводят альдегид. Реакционную смесь охлаждают до температуры значительно ниже 0° (правда, иногда бывает достаточно охладить ее до 5—10°); в противном случае образуются значительные количества ненасыщенного кетона[8].

---

* Альдольная конденсация может также протекать и в кислой среде[1].

Ароматические альдегиды могут реагировать даже с двумя молекулами кетона:

$$ArCHO + 2CH_3COR \longrightarrow RCOCH_2\underset{\displaystyle Ar}{\underset{|}{C}}HCH_2COR$$

Образующиеся при этой реакции Δ-дикетоны при высокой температуре разлагаются по уравнению:

$$RCOCH_2\underset{\displaystyle Ar}{\underset{|}{C}}HCH_2COR \longrightarrow ArCH{=}CHCOR + RCOCH_3$$

В результате реакции образуется ненасыщенный кетон, т. е. конечным продуктом реакции конденсации в данном случае может быть соединение, которое образуется при реакции альдегида с одной молекулой кетона.

Таким образом, несмотря на то, что альдолями называются только продукты конденсации двух молекул альдегида, термином «альдолизация» обычно обозначаются все реакции конденсации, механизм которых одинаков с механизмом образования альдоля.

Альдоли являются большею частью промежуточными продуктами при реакциях образования α,β-ненасыщенных соединений.

ПОЛУЧЕНИЕ α,β-НЕНАСЫЩЕННЫХ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

(кротоновая конденсация)

Дегидратация альдолей с образованием α,β-ненасыщенных соединений происходит в большинстве случаев уже в условиях реакции, если конденсация проводится при комнатной температуре или, особенно, при нагревании. В случае конденсации алифатического альдегида с кетоном реакцию самоконденсации альдегида предупреждают тем же способом, который указан при описании получения оксикетонов (стр. 591). Специальная методика работы делается излишней, если альдегид не способен к образованию альдоля (например, ароматические альдегиды). В особенности это касается конденсации ароматических альдегидов с кетонами, которую проводят преимущественно следующим образом: смешивают эквимолекулярные количества альдегида и кетона, разбавляют смесь этиловым спиртом или метанолом и затем вводят конденсирующее средство.

Повышение температуры реакции конденсации—не единственный способ проведения количественной дегидратации альдоля в ненасыщенный альдегид или кетон. Легкость отщепления молекулы воды от альдоля зависит также от конденсирующего средства. Из основных реагентов чаще всего применяют концентрированные водные или спиртовые растворы едкого натра и метилат или этилат натрия. Кроме соединений основного характера, применяемых в качестве конденсирующих средств, для получения ненасыщенных альдегидов и кетонов применяют хлористый цинк[9] и сильные кислоты (как серная или соляная). Так, окись мезитила получают конденсацией ацетона в присутствии соляной кислоты, хотя конденсация ацетона в кетол лучше протекает в щелочной среде.

При конденсации ацетона, кроме окиси мезитила, образуются также форон (и в небольшом количестве мезитилен):

$$(CH_3)_2C{=}CHCOCH_3 + CH_3COCH_3 \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CHCOCH{=}C(CH_3)_2$$

Другие кетоны также дают продукты конденсации не только двух, но и трех молекул кетона.

В случае, когда требуется получить продукт конденсации только двух молекул, реакцию проводят в таких условиях, чтобы образовался альдоль, который затем дегидратируют перегонкой над малыми количествами иода.

ПОЛУЧЕНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ И НЕНАСЫЩЕННЫХ НИТРИЛОВ

Бензальдегид и другие ароматические альдегиды конденсируются первичными нитропарафинами по общей схеме:

$$C_6H_5CHO + RCH_2NO_2 \longrightarrow C_6H_5CH{=}\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle |}{C}}NO_2 + H_2O$$

В качестве конденсирующего средства применяют хлористый цинк[10] и растворы едкого натра или едкого кали[11]. Хорошие результаты дает также конденсация в присутствии первичных и вторичных алифатических аминов[12].

Для получения ненасыщенных нитрилов конденсируют бензальдегид и его производные, а также фурфурол с цианистым бензилом или его производными:

$$C_6H_5CHO + C_6H_5CH_2CN \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5CH{=}\underset{\displaystyle CN}{\overset{\displaystyle |}{C}}C_6H_5$$

В случае получения α,β-дифенил-α-цианэтилена конденсацию проводят в присутствии этилата натрия[13].

ПОЛУЧЕНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ КИСЛОТ И СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

(реакция Перкина)

Реакция Перкина* позволяет получать α,β-ненасыщенные кислоты (преимущественно коричную кислоту и ее производные) путем нагревания ароматических альдегидов с ангидридами кислот $(RCH_2CO)_2O$ в присутствии солей этих же кислот:

$$C_6H_5CHO + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O \xrightarrow{CH_3COONa} C_6H_5CHOHCH_2CO\!\!>\!O \longrightarrow C_6H_5CH{=}CHCOOH + CH_3COOH$$

$$C_6H_5CHO + \begin{matrix} RCH_2CO \\ RCH_2CO \end{matrix}\!\!>\!O \xrightarrow{RCH_2COONa} C_6H_5CH{=}\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle |}{C}}COOH + RCH_2COOH$$

Если ангидрид, взятый для конденсации, содержит только один атом водорода при α-углеродном атоме, то реакция Перкина не приводит к образованию ненасыщенных кислот. В этом случае продуктом реакции является альдоль, неспособный к дальнейшему отщеплению молекулы воды. Это наблюдение подтверждает правильность приведенного выше механизма реакции Перкина. Примером такого хода реакции может служить конденсация бензальдегида с изомасляным ангидридом[14—16]:

$$C_6H_5CHO + \begin{matrix} (CH_3)_2CHCO \\ (CH_3)_2CHCO \end{matrix}\!\!>\!O \xrightarrow{(CH_3)_2CHCOONa} C_6H_5CH(OH)C(CH_3)_2CO\!\!>\!O \xrightarrow{H_2O} C_6H_5CH(OH)C(CH_3)_2COOH + (CH_3)_2CHCOOH$$

---

* Подробнее о реакции Перкина см. Д. Джонсон, Органические реакции, Сборник 1, Издатинлит, 1948, стр. 267. (*Примечание редактора.*)

В ходе реакции спиртовые группы могут этерифицироваться действием избытка ангидрида.

Вместо солей органических кислот при реакции Перкина можно употреблять другие конденсирующие средства: карбонат калия, триэтиламин и др.[17]; это является бесспорным доказательством того, что конденсация протекает между альдегидом и ангидридом кислоты, а не между альдегидом и солью, как это предполагали раньше. Правда, имеются экспериментальные факты, на основании которых можно было бы заключить, что в конденсации принимают участие альдегид и соль. Так, смесь бензальдегида, уксусного ангидрида и натриевой соли масляной кислоты при 100° дает α-этилкоричную, а не коричную[14] кислоту. Однако установлено, что при температуре около 100° между уксусным ангидридом и натриевыми солями кислот, являющихся гомологами уксусной кислоты, протекает реакция обмена, в результате которой образуется ацетат натрия и ангидрид той кислоты, соль которой была взята в реакцию. При более высоких температурах равновесие этой реакции сдвинуто в сторону образования уксусного ангидрида[18].

Конденсацию ароматических альдегидов с ангидридами обычно проводят при 140—180°, причем время нагревания составляет 8—9 часов. В этих условиях β-фенилакриловые кислоты частично декарбоксилируются, вследствие чего при реакции Перкина в качестве побочных продуктов образуются непредельные углеводороды:

$$C_6H_5CH{=}CHCOOH \longrightarrow C_6H_5CH{=}CH_2 + CO_2$$

При 200° ненасыщенные соединения образуются со значительными выходами. Оптимальную температуру реакции, при которой конденсация протекает довольно быстро, а продукты декарбоксилирования образуются лишь в незначительных количествах, находят экспериментально для каждого сочетания альдегид—ангидрид в отдельности.

Выход при реакции Перкина зависит в большой степени от характера альдегида, взятого для реакции. Незамещенная коричная кислота образуется с выходом 40—50%. Однако выход ее можно увеличить до 80—85%, добавив к реакционной смеси немного пиридина[19]. Если нагревать смесь в течение 24 часов вместо 8, то также можно увеличить выход (до 70—75%)[20].

Галоидо- и нитропроизводные бензальдегида образуют соответствующие производные коричной кислоты с бо́льшими выходами[20]. Наличие оксигруппы в ядре также повышает выход продукта при реакции Перкина[21].

На выход кислоты влияет положение заместителя в молекуле альдегида; например, *о*-метоксикоричная кислота образуется с выходом 55%, а *п*-метоксикоричная—с выходом 30%[21]. Наихудшие выходы при реакции Перкина получаются, если исходными веществами являются гомологи бензальдегида[20]. Поэтому *о*-, *м*- и *п*-метилкоричные и *п*-алкоксикоричные кислоты обычно получают по методу Кневенагеля или Клайзена. Аминокоричные кислоты при помощи реакции Перкина получить нельзя.

С ангидридами кислот конденсируются, кроме бензальдегида и его производных, также и альдегидные производные дифенила и нафталина, а кроме того—фурфурол и 2-формилтиофен, но альдегиды — производные пиридина и хинолина—в реакцию Перкина с ангидридами кислот не вступают. Алифатические альдегиды конденсируются с ангидридами кислот лишь в очень незначительной степени; поэтому β-алкилакриловые кислоты получают преимущественно по методу Кневенагеля.

Все ангидриды кислот типа $(RCH_2CO)_2O$ вступают в реакцию конденсации с альдегидами. Условием для образования α-алкилкоричной кислоты является наличие двух атомов водорода при α-углеродном атоме; R может быть как алифатическим, так и ароматическим радикалом. Пропионовый, масляный и капроновый ангидриды конденсируются с ароматическими альдегидами при более низкой температуре (100°), чем уксусный ангидрид; при этом наблюдается также больший выход соответствующей α-алкилкоричной кислоты.

Выход продукта реакции понижается, если в реагирующей смеси присутствует кислота; поэтому все исходные вещества для реакции Перкина необходимо тщательно высушить, чтобы возможность гидролиза ангидрида свести к минимуму.

РЕАКЦИЯ КНЕВЕНАГЕЛЯ—ДЕБНЕРА

Реакция Кневенагеля заключается в конденсации как алифатических, так и ароматических альдегидов с малоновой кислотой.

Продукт реакции—алкилиден(арилиден)-малоновая кислота—очень легко декарбоксилируется, в результате чего образуется α,β-непредельная одноосновная кислота:

$$RCHO + CH_2(COOH)_2 \longrightarrow RCH{=}C\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + H_2O$$

$$RCH{=}C\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} \longrightarrow RCH{=}CHCOOH + CO_2$$

Конденсирующими средствами, применяемыми при реакции Кневенагеля, являются преимущественно вещества основного характера, а именно аммиак и амины. Иногда, однако, конденсацию проводят в присутствии уксусной кислоты или уксусного ангидрида.

Реакция Кневенагеля осуществляется в столь многих модификациях, что трудно дать общую схему ее проведения. Кневенагель применял на 1 моль ароматического альдегида 1 моль малоновой кислоты и 1 моль аммиака в виде 8%-ного спиртового раствора. После отгонки спирта он нагревал смесь 1 час на водяной бане, а затем осаждал органическую кислоту серной кислотой[22].

Важнейшая модификация этой реакции—реакция Дёбнера—заключается в замене аммиака пиридином, который берут в некотором избытке, чтобы он служил одновременно и растворителем, и конденсирующим средством. Смесь нагревают 3 часа на водяной бане, затем охлаждают и подкисляют. Лучшие результаты получаются в том случае, если в начале реакции конденсации, когда выделение углекислоты идет особенно энергично, смесь нагревают на водяной бане, а затем переносят на песчаную баню и нагревают при 110—120°. Кроме аммиака и пиридина, в качестве конденсирующих средств при синтезе Кневенагеля—Дёбнера применяют пиперидин, а также изохинолин, хинолин и другие третичные основания. По-видимому, наиболее эффективным конденсирующим средством является пиперидин, так как при введении в реакционную смесь даже малого его количества выход значительно повышается. В случае применения для синтеза Кневенагеля некоторых аминов происходит перемещение двойной связи в образующейся непредельной кислоте, в результате чего вместо α,β-ненасыщенной кислоты образуется β,γ-ненасыщенная кислота[23]. Такое действие оказывают в особенности диметиланилин и триэтаноламин.

Уксусную кислоту и уксусный ангидрид при реакции Кневенагеля применяют реже, чем амины, причем исключительно для конденсации алифатических альдегидов с малоновой кислотой.

В тех же условиях, что и малоновая кислота, с альдегидами реагирует цианоуксусная кислота:

$$RCHO + CNCH_2COOH \longrightarrow RCH{=}C(CN)COOH \longrightarrow RCH{=}CHCN + CO_2$$

Продуком реакции является β-алкил(арил)-α-цианоакриловая кислота, от которой при повышенной температуре отщепляется молекула углекислоты, в результате чего образуется ненасыщенный нитрил.

Диэтиловый эфир малоновой кислоты также конденсируется с альдегидами в присутствии аминов или уксусного ангидрида. В результате реакции одного моля алифатического альдегида с двумя молями малонового эфира в присутствии амина в качестве конденсирующего средства образуются главным образом ненасыщенные эфиры тетракарбоновых кислот

$$CH_3CHO + 2CH_2(COOR)_2 \longrightarrow CH_3CH\begin{<}{l}CH(COOR)_2\\CH(COOR)_2\end{.}$$

Ароматические альдегиды, напротив, реагируют с одной молекулой малонового эфира; при этом образуются эфиры ненасыщенных дикарбоновых кислот:

$$C_6H_5CHO + CH_2(COOC_2H_5)_2 \longrightarrow C_6H_5CH{=}C\begin{<}{l}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{.}$$

ПОЛУЧЕНИЕ β-КЕТОЭФИРОВ И β-ДИКЕТОНОВ

(реакция Клайзена)

Кроме реакций Перкина и Кневенагеля—Дёбнера широкое применение для синтеза β-фенилакриловых кислот имеет реакция Клайзена[24], заключающаяся в конденсации ароматических альдегидов со сложными эфирами типа RCH_2COOR в присутствии натрия или алкоголята натрия*. Продуктом реакции является эфир непредельной кислоты, из которого путем гидролиза получают свободную кислоту:

$$ArCHO + RCH_2COOC_2H_5 \longrightarrow ArCH{=}C(R)COOC_2H_5 + H_2O$$

Реакцию проводят следующим образом. В колбе Витта приготовляют порошкованный натрий; затем приливают сухой, охлажденный до 0° сложный эфир и несколько капель безводного спирта. Колбу охлаждают льдом и, при механическом перемешивании, приливают по каплям альдегид. Температура реакции должна быть низкой, во избежание конденсации двух молекул эфира, но такой, чтобы шла конденсация эфира с альдегидом. При этом синтезе применяют большой избыток сложного эфира, служащего одновременно и растворителем.

Кроме рассмотренного метода получения ненасыщенных сложных эфиров, к реакции Клайзена относятся следующие типы реакций конденсации:

---

* О так называемой реакции сложноэфирной конденсации см. Ч. Хаузер, Б. Хадсон, Органические реакции, Сборник 1, Издатинлит, 1948, стр. 345. (*Примечание редактора.*)

1) конденсации двух молекул сложного эфира, в результате которых образуются β-кетоэфиры:

$$CH_3COOC_2H_5 + CH_3COOC_2H_5 \longrightarrow CH_3COCH_2COOC_2H_5 + C_2H_5OH \qquad (1)$$

2) конденсации сложного эфира с алифатическими, жирноароматическими или жирногетероциклическими кетонами, в результате которых образуются β-дикетоны:

$$CH_3COOC_2H_5 + CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_3COCH_2COCH_3 + C_2H_5OH$$

$$CH_3COOC_2H_5 + CH_3COC_6H_5 \longrightarrow CH_3COCH_2COC_6H_5 + C_2H_5OH$$

Эти реакции протекают в безводной среде в присутствии реагентов основного характера: металлического натрия, этилата натрия, амида натрия, трифенилметилнатрия и некоторых магнийорганических соединений, например изопропилмагнийбромида.

Классическим примером реакции Клайзена является синтез ацетоуксусного эфира (см. уравнение 1). Конденсация двух молекул этилацетата осуществляется следующим образом. В тщательно очищенный этилацетат вносят порошкованный натрий или натриевую проволоку, затем реакционную смесь нагревают до легкого кипения и кипятят до полного растворения натрия. Аналогично синтезируют многие β-кетоэфиры.

В результате многочисленных исследований установлено, что конденсирующим средством является не металлический натрий, а его алкоголят, поскольку для того, чтобы реакция началась, требуется наличие небольшого количества спирта[25]. Этилацетат, даже тщательно очищенный, содержит следы спирта; в некоторых случаях специально добавляют небольшое количество абсолютного спирта, достаточное для начала реакции. Выделяющийся во время реакции спирт постепенно растворяет натрий, и таким образом алкоголят натрия все время образуется по мере течения реакции.

Наличие больших количеств спирта в исходном сложном эфире вредно, так как реакция Клайзена обратима: β-кетоэфир под действием спирта и алкоголята натрия распадается на две молекулы сложного эфира. Обратимость реакции Клайзена обусловливает понижение выходов, особенно при конденсации эфиров высших жирных кислот типа RCH_2COOH[26]:

$$CH_3CH_2COOC_2H_5 + CH_3CH_2COOC_2H_5 \overset{NaOC_2H_5}{\rightleftharpoons} CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCOOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

Хорошие выходы α-алкил-β-кетоэфиров можно получить, проводя конденсацию под уменьшенным давлением[27]. Здесь наблюдается улучшение выхода вследствие отгонки этанола во время реакции.

Сложные эфиры, содержащие при α-углеродном атоме только один атом водорода, также конденсируются с образованием β-кетоэфиров, но только в присутствии трифенилметилнатрия.

В реакции Клайзена могут участвовать эфиры двух различных кислот. Но однородный продукт реакции получается лишь в том случае, если один из эфиров не содержит активной α-метиленовой группы и его участие в реакции заключается лишь в ацилировании другого компонента. В противном случае продукт конденсации всегда представляет собой смесь четырех разных β-кетоэфиров.

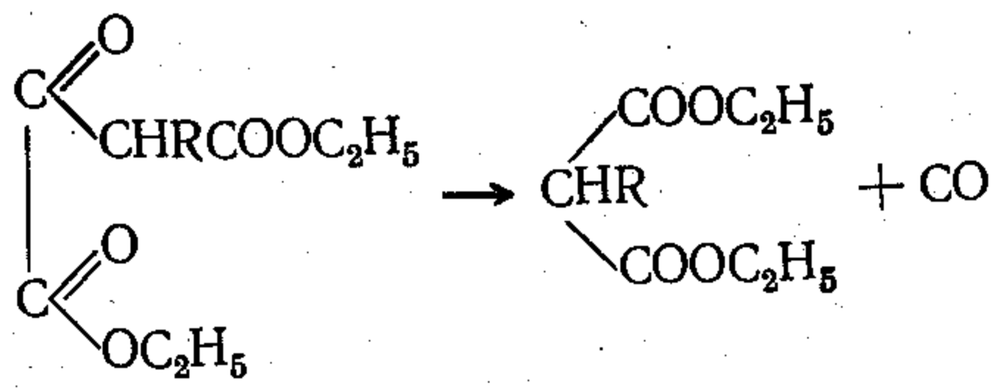
В связи со сказанным практическое значение имеют только смешанные конденсации с применением следующих эфиров, не содержащих активной α-метиленовой группы: этилформиата, этилбензоата и диэтилоксалата.

Диэтилоксалат может реагировать с одной или двумя молекулами другого эфира в зависимости от стехиометрических соотношений обоих реагентов:

$$C_2H_5OOCCOOC_2H_5 + RCH_2COOC_2H_5 \rightarrow C_2H_5OOCCOCHRCOOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

$$C_2H_5OOCCOOC_2H_5 + 2RCH_2COOC_2H_5 \rightarrow C_2H_5OOCCHRCOCOCHRCOOC_2H_5 + 2C_2H_5OH$$

Этоксалиловый эфир при нагревании легко теряет молекулу окиси углерода и переходит в производное малоновой кислоты



Условия получения β-кетоэфиров очень разнообразны. Продолжительность реакции колеблется от нескольких минут до нескольких дней, температура реакции—от 25° до 140°. Но во всех случаях необходимо применять чистые безводные исходные вещества и тщательно высушенную аппаратуру, защищенную от доступа влаги.

Наилучшие результаты получаются в том случае, если в качестве конденсирующего средства применяют алкоголят натрия, не содержащий спирта.

Приготовление этого реактива затруднительно, поэтому часто пользуются методом работы, применяемым для получения этилацетата (конечно, если это не сказывается отрицательно на выходе). Натрий, вводимый в реакцию, постепенно растворяется в спирте, образующемся в процессе реакции, вследствие чего алкоголят получается непосредственно в реакционной смеси. Однако это связано с выделением водорода, что делает невозможным применение метода при наличии в реакционной смеси легко восстанавливающихся веществ.

Натрий вводят в таком виде, чтобы его поверхность соприкосновения со сложным эфиром была как можно больше, т. е. порошкованным или в виде проволоки.

Растворителем при реакции Клайзена большею частью служит избыток сложного эфира, однако в некоторых случаях конденсацию проводят в сухом диэтиловом эфире, бензоле или толуоле. При синтезе ацетоуксусного эфира избыток этилацетата не только служит растворителем, но и препятствует образованию побочных продуктов. Так, установлено, что при конденсации этилацетата в присутствии больших количеств натрия (2 грамм-атома натрия на 1 моль этилацетата) образуется ацетоин $CH_3CHOHCOCH_3$. Другие сложные эфиры также подвергаются в этих условиях ацилоиновой конденсации[28]. Побочным продуктом, образующимся при сложноэфирной конденсации в присутствии больших количеств натрия, является также α-дикетон:

$$2RCH_2COOR + 2Na \rightarrow \underset{|}{RCH_2CO} + 2RONa$$
$$RCH_2CO$$

Избыток сложного эфира по отношению к натрию препятствует течению этих реакций.

Синтез β-дикетонов отличается от синтеза β-кетоэфиров только незначительными частностями проведения реакции. Обычно поступают

следующим образом. В колбу, содержащую конденсирующее средство (в большинстве случаев этилат натрия), при сильном охлаждении вводят сложный эфир, а затем по каплям приливают кетон с такой скоростью, чтобы смесь слегка кипела. Охлаждение содержимого колбы перед приливанием кетона препятствует реакции конденсации двух молекул сложного эфира.

При получении некоторых β-дикетонов сложный эфир приливают к нагретому этилату натрия; при этом, однако, весь кетон вводят в реакцию сразу, непосредственно после введения сложного эфира. Такой способ проведения конденсации дает хорошие выходы β-дикетонов в том случае, когда скорость образования β-кетоэфира мала.

Вследствие большой склонности к енолизации β-дикетоны имеют слабокислый харакер. Это их свойство часто используют для выделения их из смеси продуктов реакции. Присутствующий в смеси β-дикетон осаждают в виде его медной соли, которую затем, после отсасывания и промывания, разлагают серной кислотой[29].

Хорошие выходы β-дикетонов, так же как и β-кетоэфиров, получаются при условии, что исходные вещества тщательно очищены и обезвожены, а приборы предохранены от доступа влаги.

В качестве растворителя при реакции получения β-дикетонов в большинстве случаев служит избыток сложного эфира.

Приготовление порошкованного натрия

Натрий, предварительно очищенный от окиси, помещают в колбу с обратным холодильником и заливают десятикратным (по весу) количеством толуола или ксилола, высушенного над натрием. Смесь нагревают до тех пор, пока весь натрий не расплавится. Тогда нагревание прекращают, колбу закрывают пробкой и, завернув ее в полотенце, энергично встряхивают так, чтобы образовались мельчайшие капельки натрия, быстро затвердевающие по мере остывания. После полного охлаждения ксилола его декантируют, а натрий заливают другим инертным растворителем (например, эфиром) или же непосредственно вводят в реакцию.

Получение алкоголята натрия, не содержащего спирта

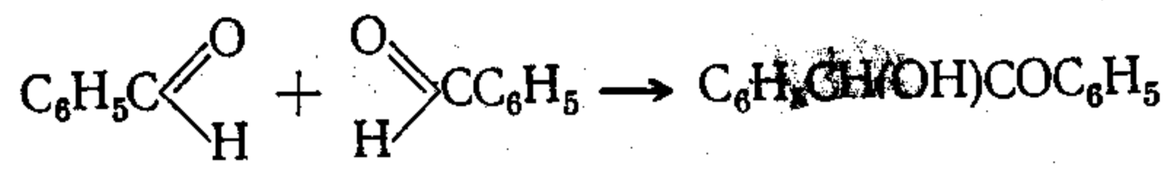
Порошкованный натрий помещают в защищенную от доступа влаги колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, заливают десятикратным (по весу) количеством инертного растворителя (безводный ксилол, бензол, эфир или лигроин), в капельную воронку наливают рассчитанное количество безводного спирта (1 моль спирта на 1 грамм-атом натрия), разбавленного инертным растворителем (2 объема растворителя на 1 объем спирта), содержимое колбы энергично перемешивают и постепенно по каплям приливают спирт. После введения спирта смесь нагревают, продолжая перемешивать, до полного растворения натрия. Затем растворитель отгоняют, а следы его удаляют перегонкой в вакууме.

Этим оспособом можно получить метилат и этилат натрия.

БЕНЗОИНОВАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

Ароматические альдегиды не способны к альдолизации, так как не имеют атомов водорода при α-углеродном атоме. Однако под действием цианистого калия (цианистого натрия или цианистого бария) две

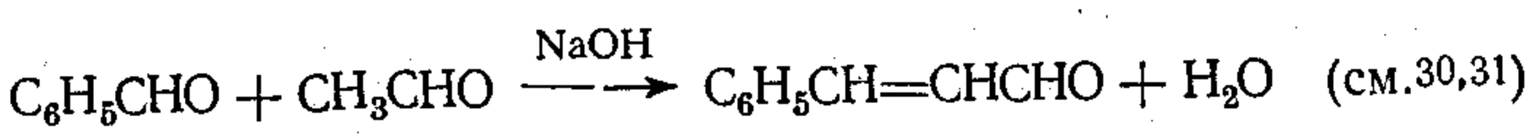
молекулы ароматического альдегида конденсируются и при этом образуются α-оксикетоны (бензоины):



В ароматическом ряду эта реакция называется бензоиновой конденсацией; этот термин происходит от названия первого представителя этого класса соединений—бензоина—продукта, получаемого от двух молекул бензальдегида.

Подобной же конденсации подвергаются алифатические альдегиды, содержащие третичный атом углерода, связанный непосредственно с карбонильной группой. Однако практическое значение этой реакции в жирном ряду весьма мало.

230. КОРИЧНЫЙ АЛЬДЕГИД*



Реактивы

Бензальдегид (см. работу 216, стр. 556)	50 *г*
Ацетальдегид (см. работу 255, стр. 676)	50 *г*
Этиловый спирт	163 *г* (200 *мл*)
Едкий натр, 1%-ный раствор	1200 *мл*
Поваренная соль	100 *г*
Эфир	285 *г* (400 *мл*)
Сульфат натрия, безводный	

Аппаратура

Колба круглодонная, широкогорлая	емк. 2 *л*
Колба Клайзена	емк. 100 *мл*
Воронка капельная	емк. 50 *мл*
Воронка делительная	емк. 2,5 *л*
Баня водяная	
Мешалка с ртутным затвором	
Прибор для перегонки в вакууме	

В круглодонной широкогорлой колбе емкостью 2 *л*, снабженной механической мешалкой с ртутным затвором, перемешивают в течение 5 часов при комнатной температуре 1200 *мл* 1%-ного раствора едкого натра (примечание 1), 200 *мл* этилового спирта, 50 *г* (около 0,5 моля) бензальдегида и 50 *г* (около 1 моля) ацетальдегида (примечание 2).

В реакционную массу вводят 100 *г* поваренной соли и трижды экстрагируют 400 *мл* эфира (примечание 3). Эфирный экстракт сушат прокаленным сульфатом натрия, после чего эфир отгоняют на водяной бане (примечание 4) и остаток перегоняют в вакууме. Сначала перегоняется бензальдегид (т. кип. 62°/10 *мм* рт. ст.; 112,5°/100 *мм* рт. ст.), затем коричный альдегид (т. кип. 130°/20 *мм* рт. ст.).

Выход коричного альдегида—около 20 *г* (32% от теоретического).

Коричный альдегид—желтое масло с характерным запахом корицы. При атмосферном давлении кипит при 252° с частичным разложением; т. кип. 118—120°/10 *мм* рт. ст.; 128—130°/20 *мм* рт. ст.; температура застывания —7,5°; плохо растворим в воде и петролейном эфире, хорошо—в спирте, эфире и бензоле; на воздухе легко окисляется. Содержится в кассиевом масле (75—96%) и в коричном масле (65—75%). Применяется для производства искусственного коричного масла.

Примечания

1. В данной методике этиловый спирт применяют как средство, обеспечивающее гомогенность реакционной массы. Учитывая чувствительность всех трех альдегидов к действию щелочей, для конденсации берут очень разбавленный раствор едкого натра.

* Проверил J. Ciechanowski.

2. Следует иметь в виду, что как бензальдегид, так и коричный альдегид очень легко окисляются на воздухе; поэтому все операции с этими веществами следует выполнять быстро, избегая излишнего контакта с воздухом.

3. Для экстракции вместо эфира можно применять бензол, особенно при получении больших количеств коричного альдегида.

4. Эфир лучше отгонять из той же колбы, из которой затем будет проводиться перегонка в вакууме. Для этого эфирный раствор постепенно приливают в колбу из капельной воронки, по мере отгонки из нее эфира. После отгонки всего эфира капельную воронку заменяют капилляром.

Другие методы получения

Коричный альдегид получают из ω-хлораллилбензола[32—33], его выделяют также из кассиевого масла, содержащего 75—95% коричного альдегида, или из коричного масла, содержащего 65—75% этого альдегида, через бисульфитное соединение.

231. ДИБЕНЗИЛИДЕНАЦЕТОН*

$$2C_6H_5CHO + CH_3COCH_3 \xrightarrow{NaOH} C_6H_5CH{=}CHCOCH{=}CHC_6H_5 + 2H_2O \quad (см.^{34,35})$$

Реактивы		Аппаратура	
Бензальдегид (см. работу 216, стр. 556)	53 *г*	Колба круглодонная, широкогорлая	емк. 1 *л*
Ацетон	14,5 *г*	Мешалка механическая	
Этиловый спирт	400 *мл*	Баня водяная	
Едкий натр	50 *г*	Воронка Бюхнера	
		Колба Бунзена	

В круглодонную широкогорлую колбу емкостью 1 *л*, снабженную механической мешалкой, вливают раствор 50 *г* едкого натра в 500 *мл* воды и 400 *мл* этилового спирта (примечание 1). Колбу помещают на водяной бане и, при энергичном перемешивании, приливают к раствору половину заранее приготовленной смеси 53 *г* (0,5 моля) свежеперегнанного бензальдегида и 14,5 *г* (0,25 моля) ацетона. Через 15 минут приливают вторую половину этой смеси, поддерживая температуру реакционной массы в пределах 20—25°, после чего перемешивают еще 0,5 часа (примечание 2). Светло-желтый хлопьевидный осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают холодной дистиллированной водой до нейтральной реакции фильтрата и сушат на воздухе. Сырой продукт перекристаллизовывают из этилового спирта или из этилацетата (примечание 3). Чистый дибензилиденацетон имеет т. пл. 112°.

Выход дибензилиденацетона—43 *г* (78% от теоретического).

Примечания

1. Меньшая концентрация едкого натра вызывает уменьшение скорости основной реакции и вследствие этого облегчает протекание побочных реакций, что ведет к уменьшению выхода дибензилиденацетона.

2. Если осадок не выпадает, следует перемешивать дольше; иногда это приходится делать в течение нескольких часов.

3. Берут около 2,5 *мл* этилацетата на 1 *г* вещества.

---

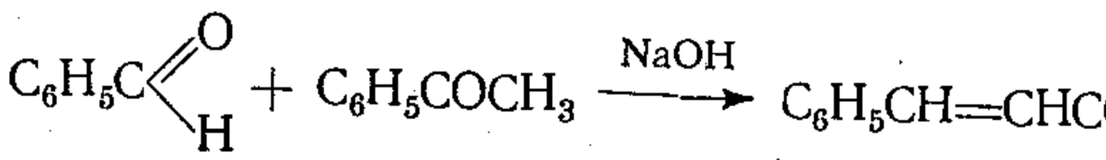
* Проверила St. Janiszewska-Brożkowa.

Другие методы получения

Для получения дибензилиденацетона по описанному методу[34, 35] в качестве конденсирующих средств применяют также хлористый водород[36] и смесь ледяной уксусной кислоты с серной кислотой[35].

232. БЕНЗИЛИДЕНАЦЕТОФЕНОН*

(халкон)



$$C_6H_5C(=O)H + C_6H_5COCH_3 \xrightarrow{NaOH} C_6H_5CH{=}CHCOC_6H_5 + H_2O \quad (см.^{37})$$

Реактивы

Ацетофенон (см. работу 66, стр. 303, и 67, стр. 304)	26 *г*
Бензальдегид (см. работу 216, стр. 556)	23 *г*
Едкий натр	12 *г*
Этиловый спирт	300 *мл*

Аппаратура

Стакан толстостенный	емк. 500 *мл*
Мешалка механическая	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Холодильник воздушный	
Холодильник обратный	

В толстостенном стакане емкостью 500 *мл*, помещенном в бане со льдом, растворяют 12 *г* едкого натра в 98 *мл* воды и приливают 50 *г* (63 *мл*) этилового спирта. При энергичном перемешивании к раствору приливают 26 *г* (0,22 моля) свежеперегнанного ацетофенона (примечание 1), а затем 23 *г* (0,24 моля) также свежеперегнанного бензальдегида. Содержимое стакана перемешивают 2—3 часа, поддерживая температуру 15—30° (примечание 2). По истечении этого времени масса загустевает, так что перемешивание становится затруднительным. Смесь оставляют на ночь в леднике, а затем отсасывают на воронке Бюхнера выделившийся желтый осадок, который тщательно промывают—сперва водой, до нейтральной реакции фильтрата, а затем небольшим количеством (10 *мл*) этилового спирта, охлажденного до 0°. Полученный продукт кристаллизуют из этилового спирта (примечание 3), причем температура спиртового раствора не должна превышать 50° (примечание 4). Чистый бензилиденацетофенон—светло-желтое твердое вещество с т. пл. 56—57° (примечание 5).

Выход сырого бензилиденацетофенона—44 *г*; после кристаллизации—38 *г* (84% от теоретического).

Примечания

1. Ацетофенон—бесцветное масло, застывающее при охлаждении льдом (т. пл. 20°, т. кип. 201°); перегонять его следует из колбы с дефлегматором.

2. Если температура недостаточно низка или перемешивание ведется слишком слабо, бензилиденацетофенон выделяется в виде масла, затвердевающего затем в форме крупных комков. Если температура во время реакции превысит 30°, продукт получается менее чистый и с меньшим выходом.

3. На 1 *г* вещества берут 5 *мл* спирта.

4. Выше этой температуры продукт легко плавится и выделяется в виде масла.

5. *Бензилиденацетофенон вызывает раздражение кожи*; поэтому при работе с ним следует *принимать меры предосторожности*.

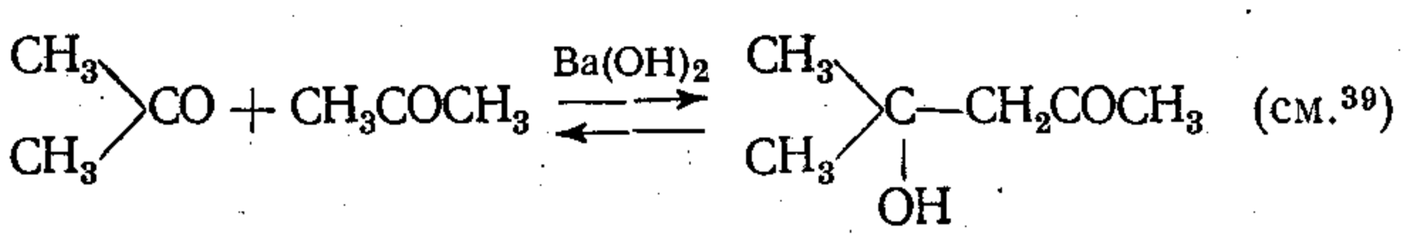
---

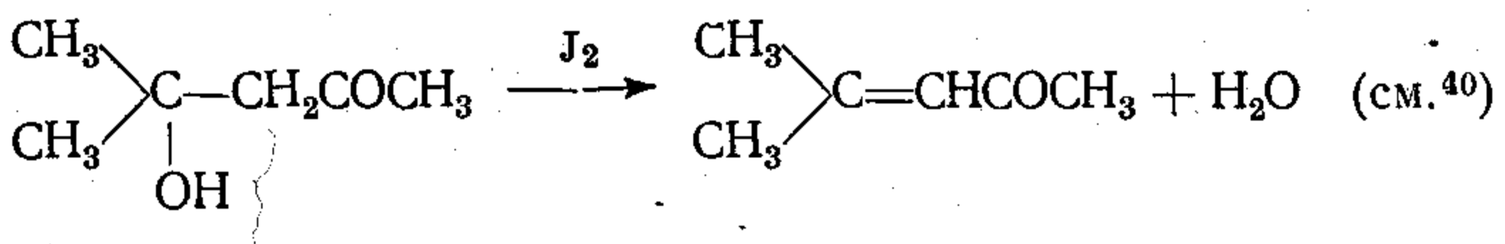
* Проверила St. Janiszewska-Brożkowa.

Другие методы получения

Бензилиденацетофенон получают из фенилмагнийбромида и нитрила коричной кислоты[38].

233. ОКИСЬ МЕЗИТИЛА*





Реактивы

Ацетон	660 *мл*
Иод	0,1 *г*
Гидроокись бария, безводная	
Карбонат калия, безводный	
Вата стеклянная	

Аппаратура

Аппарат Сокслета	емк. 1 *л*
Баня водяная	
Дефлегматор	
Холодильник Либиха	
Колба Клайзена	емк. 1 *л*
Алонж вакуумный, двурогий	
Колбы круглодонные	емк. 250, 500 и 750 *мл*
Баня масляная	
Воронка делительная	емк. 250 *мл*
3 колбы конические	емк. 100 *мл*
3 колбы конические	емк. 250 *мл*

А. Диацетоновый спирт

В круглодонную колбу аппарата Сокслета (примечание 1) емкостью 1 *л* помещают 660 *мл* (552 *г*, 9 молей) сухого ацетона. В экстракционной насадке помещают одну над другой две гильзы с гидроокисью бария, закрытые стеклянной ватой**. Аппарат энергично нагревают на водяной бане, чтобы вызвать возможно более быструю циркуляцию ацетона в аппарате. Реакцию проводят до тех пор, пока ацетон, несмотря на сильное нагревание бани, не перестанет отгоняться, что наступает по истечении 100 часов (примечание 2). После этого колбу переносят на масляную баню, нагревают до 120°, соединяют с дефлегматором и отгоняют остаток ацетона. Остающийся в колбе сырой диацетоновый спирт (примечание 3) переносят в колбу Клайзена емкостью 1 *л* и перегоняют в вакууме, причем сначала еще перегоняется оставшийся ацетон. Диацетоновый спирт собирают при 62—64° /13 *мм* рт. ст. или 71—74°/23 *мм* рт. ст.

Выход диацетонового спирта составляет 370—410 *г* (68—74% от теоретического). Продукт представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом.

Б. Окись мезитила

В круглодонную колбу емкостью 750 *мл*, снабженную дефлегматором, соединенным с холодильником Либиха, помещают 350 *г* (6 молей) диацетонового спирта (примечание 3), 0,1 *г* иода и осторожно нагревают на воздушной бане. Собирают следующие фракции (примечание 4): 1) до 85°, состоящую из ацетона с незначительной примесью окиси мезитила; 2) 85—126°, состоящую из воды и окиси мезитила (эту фракцию собирают

---

* Проверил W. Tuszko.

** Необходимо внимательно следить за тем, чтобы гидроокись бария не попала в колбу экстрактора, так как это резко снижает выход диацетонового спирта, смещая равновесие в сторону образования ацетона. (*Примечание редактора.*)

непосредственно в делительную воронку на 250 *мл*, причем вода образует нижний слой) и 3) 126—130°, состоящую из почти чистой окиси мезитила. Эту фракцию собирают в круглодонную колбу емкостью 500 *мл*. Фракцию 2 после отделения воды сушат безводным карбонатом калия и фильтруют в колбу, содержащую фракцию 3. Соединенные фракции повторно перегоняют, собирая окись мезитила, перегоняющуюся в пределах 127—129°. Предгон сушат безводным карбонатом калия и вновь перегоняют, собирая окись мезитила, в тех же пределах температур.

Выход окиси мезитила составляет 250—280 *г* (85—95% от теоретического). Окись мезитила—бесцветная или светло-желтая летучая жидкость с характерным пряным запахом; т. кип. 128°.

Примечания

1. Аппарат Сокслета должен иметь возможно меньший объем экстракционной насадки, а также возможно больший диаметр выходного отверстия холодильника. Это облегчает быструю циркуляцию ацетона и ускоряет реакцию.

2. Реакцию можно многократно прерывать; перерывы на выход диацетонового спирта не влияют.

3. Сырой продукт, содержащий около 95% диацетонового спирта, можно без очистки применять для дальнейшей переработки в окись мезитила.

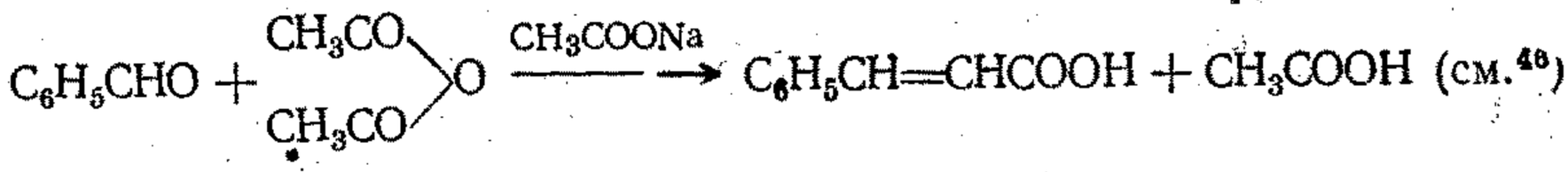
4. Указанные температурные пределы являются приблизительными, поэтому следует ориентироваться на однородность дистиллята и в соответствии с этим менять приемники.

Другие методы получения

Диацетоновый спирт можно получить из ацетона в присутствии едкого натра[41], едкого кали или алкоголята натрия[42].

Окись мезитила можно получить также из изобутилена и хлористого ацетила или уксусного ангидрида[43], из диацетонового спирта действием серной кислоты[44] или фосфорной кислоты[45].

234. КОРИЧНАЯ КИСЛОТА*



Реактивы

Бензальдегид (см. работу 216, стр. 556)	21 *г*
Уксусный ангидрид (см. работу 148, стр. 435)	30 *г*
Ацетат натрия, безводный	10 *г*
Соляная кислота	
Активированный уголь	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 250 *мл*
Холодильник воздушный	
Прибор для перегонки с водяным паром	
Колба круглодонная	емк. 1 *л*
Трубка хлоркальциевая	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Воронка обыкновенная	
Колбы конические	

В сухую круглодонную колбу емкостью 250 *мл* помещают 21 *г* (0,2 моля) перегнанного бензальдегида (примечание 1), 30 *г* (около 0,3 моля) перегнанного уксусного ангидрида и 10 *г* (0,12 моля) безводного порошкообразного ацетата натрия (примечание 2). Колбу соединяют с длинным воздушным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой, и нагревают смесь в течение 8 часов на масляной бане при 180°, вре-

* Проверила J. Delesówna

мя от времени встряхивая колбу. Охлажденную до 80—100° смесь выливают в круглодонную колбу емкостью 1 *л*, содержащую 100 *мл* воды; осадок, оставшийся в реакционном сосуде, тщательно споласкивают небольшими порциями горячей воды. Из разбавленной водой реакционной массы отгоняют с водяным паром непрореагировавший бензальдегид. Остаток в колбе постепенно разбавляют таким количеством воды, чтобы кристаллы коричной кислоты перешли в раствор и в твердом осадке остались только продукты осмоления. К раствору добавляют 0,5—1 *г* активированного угля и фильтруют через обогреваемую воронку. По охлаждении фильтрата коричная кислота выпадает лишь частично (примечание 3); чтобы выделить ее полностью, раствор подкисляют концентрированной соляной кислотой (на конго). Коричную кислоту в виде бесцветных пластинок отсасывают на воронке Бюхнера и кристаллизуют из воды; т. пл. 133°.

Выход составляет 15—18 *г* (38—45% от теоретического).

Примечания

1. Бензальдегид следует перегонять из колбы с хорошо действующим дефлегматором, так как в противном случае в дистилляте остается некоторое количество бензойной кислоты.

2. Получение безводного ацетата натрия см. главу IV Б, стр. 172.

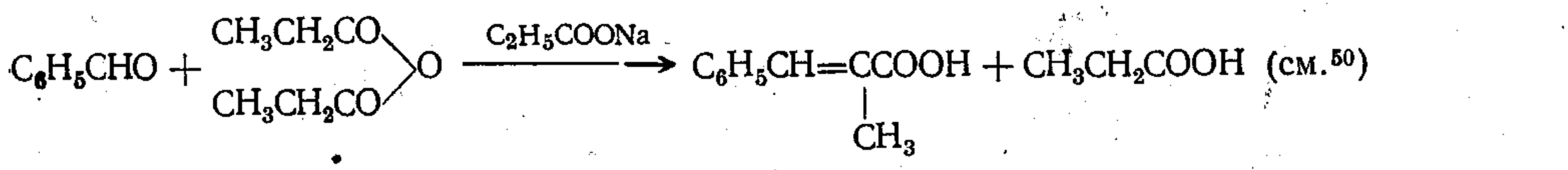
3. Устанавливается равновесие:

уксусная кислота + натриевая соль коричной кислоты ⇄ коричная кислота + ацетат натрия.

Другие методы получения

Более высокие выходы коричной кислоты получаются, если ацетат натрия заменить ацетатом калия[47]. Можно также получить коричную кислоту нагреванием до 160° смеси бензальдегида, хлористого ацетила и ацетата натрия[48], а также из бензальдегида и малоновой кислоты в присутствии аммиака или аминов[49].

235. α-МЕТИЛКОРИЧНАЯ КИСЛОТА*



Реактивы

Бензальдегид (см. работу 216, стр. 556)	21 *г*
Пропионовый ангидрид	32 *г*
Пропионат натрия	20 *г*
Бикарбонат натрия	45 *г*
Соляная кислота	
Бензин (т. кип. 90—100°)	
Активированный уголь	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 100 *мл*
Холодильник обратный	
Прибор для перегонки с водяным паром	
Колба круглодонная	емк. 2 *л*
Трубка хлоркальциевая	
Холодильник обратный	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Колбы конические	

В круглодонной колбе емкостью 100 *мл*, снабженной обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, нагревают смесь 21 *г* (0,2 моля) свежеперегнанного бензальдегида (примечание 1), 32 *г* (0,25 моля) пропионового ангидрида и 20 *г* (0,2 моля) безводного пропионата натрия (примечание 2). Нагревание ведут на масляной бане при 130—135° в течение 30 часов, время от времени встряхивая колбу. Горячую смесь вы-

* Проверила J. Delesówna.

ливают в 400 *мл* холодной воды, колбу ополаскивают несколько раз горячей водой и, при перемешивании палочкой, к жидкости прибавляют раствор бикарбоната натрия до нейтральной реакции.

После удаления непрореагировавшего бензальдегида отгонкой его с водяным паром (или экстракцией эфиром) раствор соли кипятят с 3—4 *г* активированного угля и фильтруют через складчатый фильтр. Горячий фильтрат, при энергичном перемешивании, выливают в рассчитанное количество (взятое с некоторым избытком) концентрированной соляной кислоты, смешанной со льдом. Выпавшую кислоту отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат. Сырой продукт, полученный в количестве 21—25 *г*, кристаллизуют из бензина.

Выход α-метилкоричной кислоты составляет 19—23 *г* (60—70% от теоретического).

α-Метилкоричная кислота имеет т. пл. 81° или 74° в зависимости от кристаллической модификации (примечание 3). Иногда образуется смесь обеих модификаций с т. пл. 77—78°.

Примечания

1. См. примечание 1 к работе 234, стр. 605.

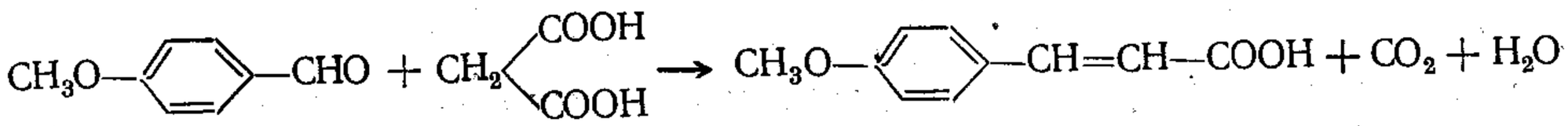
2. Пропионат натрия следует нагреть в никелевом тигле до расплавления, охладить в эксикаторе и истолочь в порошок в ступке.

3. Обе модификации имеют ту же *транс*-конфигурацию и дают идентичные эфиры. *Цис*-α-метилкоричная кислота плавится при 91°.

Другие методы получения

α-Метилкоричную кислоту получают также из хлористого бензилидена и пропионата натрия[51].

236. *n*-МЕТОКСИКОРИЧНАЯ КИСЛОТА*



Реактивы

Анисовый альдегид	68 *г*
Малоновая кислота	52 *г*
Пиридин	118,5 *г*
Пиперидин	0,1 *г*
Соляная кислота, концентрированная	100 *мл*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Стакан химический	емк. 1 *л*
Колбы конические	
Колба Бунзена	
Воронка Бюхнера	

В круглодонной колбе емкостью 500 *мл*, снабженной обратным холодильником, в течение 8 часов на водяной бане, а затем в течение 2 часов на песочной бане при 120—125° нагревают 68 *г* (0,5 моля) анисового альдегида, 52 *г* (0,5 моля) малоновой кислоты, 118,5 *г* (1,5 моля) пиридина и несколько капель пиперидина[52].

Продукт реакции выливают в стакан емкостью 1 *л*, содержащий 100 *мл* концентрированной соляной кислоты и 300 *мл* воды. Выпавшую кислоту отсасывают на воронке Бюхнера и промывают несколько раз холодной водой. Сырую кислоту перекристаллизовывают из этилового спирта.

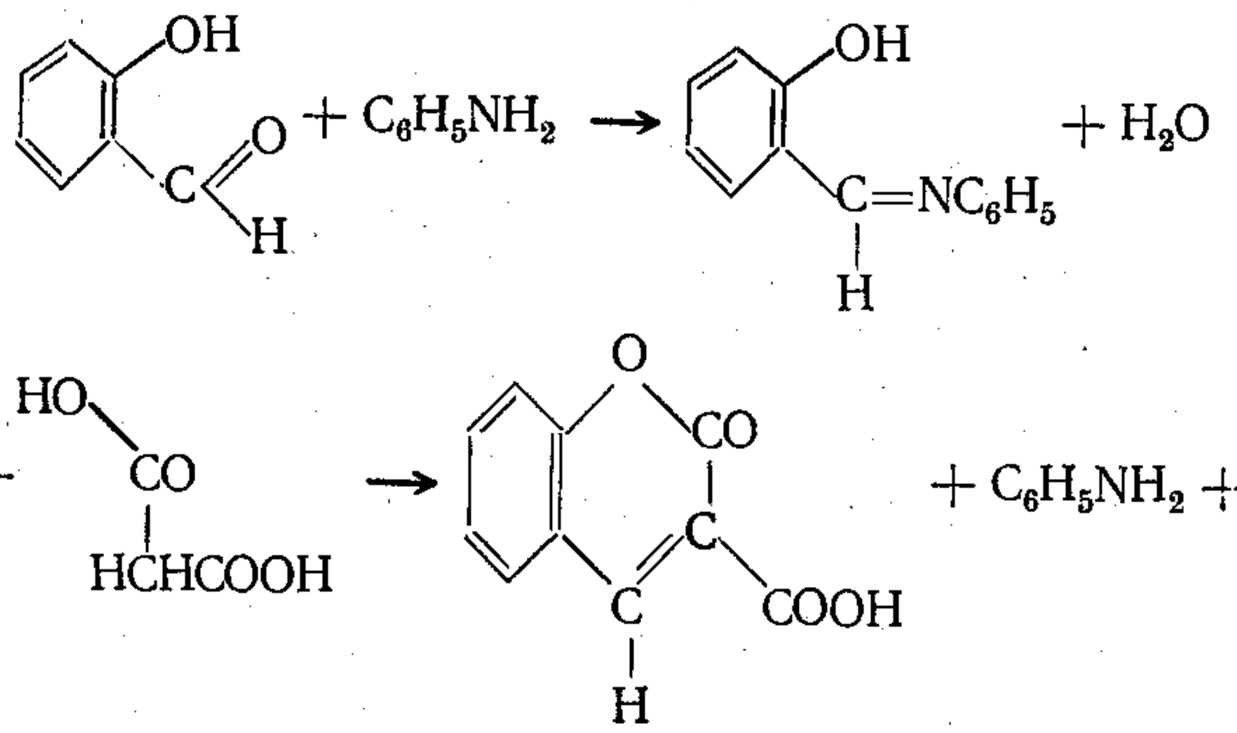
Выход *n*-метоксикоричной кислоты—62,3 *г* (70% от теоретического), т. пл. 173—175°.

* Проверила Danuta Kożłowska.

Другие методы получения

n-Метоксикоричную кислоту получают из тех же исходных веществ, что и в описанном выше случае, но в присутствии изохинолина[53] или пиридина с акридином[54].

237. КУМАРИНКАРБОНОВАЯ-3 КИСЛОТА*



Реактивы

Салициловый альдегид, свежеперегнанный	12,2 *г*
Малоновая кислота	10,9 *г*
Анилин, свежеперегнанный (см. работу 184, стр. 507)	12,3 *г*
Этиловый спирт для реакции	15 *мл*
для кристаллизации	100 *мл*
Соляная кислота, концентрированная	20 *мл*

Аппаратура

Колба коническая	емк. 50 *мл*
Баня водяная	
Ступка фарфоровая	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	

В конической колбе емкостью 50 *мл* растворяют при нагревании на водяной бане 12,2 *г* (0,1 моля) салицилового альдегида и 10,9 *г* (около 0,105 моля) малоновой кислоты в 15 *мл* этилового спирта. К теплому раствору добавляют 12,3 *г* (0,125 моля) свежеперегнанного анилина. В течение 15 минут раствор затвердевает в кристаллическую массу. Для доведения реакции до конца реакционную массу оставляют на 24 часа. Затем отгоняют спирт, нагревая смесь на водяной бане 1 час. Оставшуюся бесцветную (или серую) анилиновую соль кумаринкарбоновой кислоты растирают в ступке со 100 *мл* воды, затем переносят в коническую колбу емкостью 50 *мл*, обливают 20 *мл* концентрированной соляной кислоты (0,13 моля) и нагревают 15 минут на водяной бане. По охлаждении отсасывают сырую кислоту, промывают ее водой и сушат на фарфоровой тарелке. После перекристаллизации из спирта получают бесцветные кристаллы, которые плавятся при 187° с разложением (примечание 1).

Выход кумаринкарбоновой-3 кислоты (после кристаллизации)—около 16 *г* (84% от теоретического).

Примечание

1. Кумаринкарбоновая-3 кислота при температуре плавления теряет молекулу углекислоты, превращаясь в кумарин.

Другие методы получения

Кумаринкарбоновую-3 кислоту получают из салицилового альдегида и малоновой кислоты также и в присутствии аммиака[56] или безводной уксусной кислоты[57].

---

* Проверила M. Trenkner.

238. АЦЕТОУКСУСНЫЙ ЭФИР*

$$2CH_3COOC_2H_5 + Na \longrightarrow (CH_3C(O^-)=CHCOOC_2H_5)\,Na^+ + C_2H_5OH + {}^1/_2H_2 \quad (\text{см.}^{58})$$

$$(CH_3C(O^-)=CHCOOC_2H_5)Na^+ + CH_3COOH \longrightarrow CH_3COCH_2COOC_2H_5 + CH_3COONa$$

Реактивы

Этилацетат (см. работу 95, стр. 359)	250 *г*
Натрий	25 *г*
Уксусная кислота, ледяная	70 *мл*
Хлористый натрий	
Бикарбонат натрия	
Хлористый кальций, безводный	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 1 *л*
Колба перегонная	емк. 250 *мл*
Колба Клайзена	емк. 250 *мл*
Холодильник обратный	
Хлоркальциевая трубка	
Воронка делительная	емк. 1 *л*
Прибор для перегонки в вакууме	

В сухую круглодонную колбу емкостью 1 *л*, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 250 *г* (277 *мл*, 2,8 моля) этилацетата (примечание 1), затем добавляют 25 *г* (1,1 грамм-атома) натрия в виде проволоки. Для начала реакции колбу нагревают на масляной бане до 100°; в дальнейшем теплоты, выделяющейся при реакции, должно быть достаточно, чтобы поддерживать содержимое колбы в состоянии легкого кипения. В случае слишком бурного течения реакции масляную баню удаляют. Полное растворение натрия заканчивается обычно в течение двух часов. Небольшой остаток непрореагировавшего натрия не мешает дальнейшим операциям.

К теплому раствору приливают 140 *мл* 50%-ной уксусной кислоты (до кислой реакции на лакмус). Затем добавляют насыщенный раствор хлористого натрия в количестве, равном объему реакционной смеси. Если после введения раствора соли выпадает осадок, приливают немного воды и перемешивают до растворения осадка; после этого в делительной воронке отделяют верхний слой, содержащий ацетоуксусный эфир, и встряхивают с небольшим количеством насыщенного раствора бикарбоната натрия. Отделенный раствор ацетоуксусного эфира сушат над хлористым кальцием, а затем отгоняют избыток этилацетата, заканчивая перегонку после того, как будет достигнута температура 95°. Остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 86—90°/30 *мм* рт. ст., 76—80°/18 *мм* рт. ст. или 69—73°/12 *мм* рт. ст.

Выход ацетоуксусного эфира—55 *г* (30% от теоретического).

Примечание

1. Этилацетат, применяемый для этой реакции, не должен содержать воды, но может содержать 2—3% спирта. Его сушат над хлористым кальцием, а затем перегоняют.

Другие методы получения

Ацетоуксусный эфир получают действием на этилацетат этилата натрия[59] или амида натрия[60].

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Wurtz, J. prakt. Chem., **5**, 457 (1872).
2. L. Claisen, Ann., **306**, 323 (1899).
3. Z. Grignard, J. Reif, Bull. soc. chim., [4], **1**, 114 (1907).

* Проверил K. Belniak.

4. A. Lieben, Monatsh., **22**, 289 (1901).
5. V. Neuständer, Monatsh., **27**, 903 (1906).
6. H. S. Raper, J. Chem. Soc., **91**, 1831 (1907).
7. Конант, Тэттл, Синтезы органических препаратов, т. I, Издатинлит, 1949, стр. 184.
8. E. N. Escot, R. P. Linstead, J. Chem. Soc., **1930**, 911.
9. B. Zaar, Ber. Schimmel, **1929**, 309.
10. B. Priebs, Ann., **225**, 321 (1884).
11. J. Thiele, S. Haeckel, Ann., **325**, 7 (1902).
12. E. Knoevenagel, L. Walter, Ber., **37**, 4502 (1904).
13. H. Frost, Ann., **250**, 157 (1889).
14. R. Fittig, H. Jayne, Ann., **216**, 115 (1883).
15. R. Fittig, P. Ott, Ann., **227**, 61 (1885).
16. C. Hauser, D. Breslow, J. Am. Chem. Soc., **61**, 793 (1939).
17. P. Kalnin, Helv. Chim. Acta, **11**, 977 (1928).
18. Michael, Hartman, Ber., **34**, 918 (1901).
19. G. Bacharach, F. Brogau, J. Am. Chem. Soc., **50**, 3333 (1928).
20. F. Böck, G. Lock, O. Schmidt, Monatsh., **64**, 401 (1934).
21. T. Posner, J. prakt. Chem., [2], **82**, 425 (1910).
22. E. Knoevenagel, Ber., **31**, 2606 (1898).
23. S. E. Boxer, R. P. Linstead, J. Chem. Soc., **1931**, 740.
24. L. Claisen, Ber., **23**, 978 (1890).
25. S. M. McElvain, J. Am. Chem. Soc., **51**, 3124 (1924).
26. W. Dieckmann, Ber., **33**, 2670 (1900).
27. R. R. Briese, S. M. McElvain, J. Am. Chem. Soc., **55**, 1697 (1933).
28. L. Bouveault, R. Locquin, Bull. soc. chim., [3], **35**, 629 (1906).
29. G. T. Morgan, H. G. Reeves, J. Chem. Soc., **123**, 447 (1923).
30. Peine, Ber., **17**, 2117 (1884).
31. Bert, Dorier, C. r., **191**, 332 (1930).
32. Bert, Annequin, C. r., **192**, 1315 (1931).
33. Bert, C. r., **215**, 356 (1942).
34. L. Claisen, Ber., **14**, 2470 (1881).
35. L. Claisen, Ponder, Ann., **223**, 141 (1884).
36. L. Claisen, Claparède, Ber., **14**, 350 (1881).
37. St. Kostanecki, G. Rossbach, Ber., **29**, 1492 (1896).
38. Kohler, Am. Chem. J., **35**, 403 (1906).
39. A. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., **31**, 723 (1909).
40. H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc., **37**, 1748 (1915).
41. F. Adamanis, Roczniki Chem., **8**, 349 (1928).
42. C. Cochen, Пат. США 2279020; C. A., **36**, 5187 (1942).
43. И. Кондаков, ЖРФХО, **26**, 12 (1894).
44. Конант, Тэттл, Синтезы органических препаратов, т. I, Издатинлит, 1949, стр. 319.
45. Франц. пат. 687176; C. A., **25**, 716 (1931).
46. H. Perkin, J. Chem. Soc., **31**, 839 (1898).
47. P. Kalnin, Helv. Chim. Acta, **11**, 982 (1928).
48. L. Edeleanu, Budistheanu, Bull. soc. chim., [3], **3**, 192 (1890).
49. E. Knoevenagel, Ber., **31**, 2602 (1898).
50. H. Edeleanu, Ber., **20**, 617 (1887).
51. H. Erdmann, Ann., **227**, 248 (1885).
52. Pandyna, Vahidy, Proc. Ind. Ac. Cei. A, **4**, 134 (1936).
53. Robinson, Shimoda, J. Chem. Soc., **127**, 1977 (1925).
54. Borsche, Ber., **60**, 2112 (1927).
55. E. Knoevenagel, Ber., **31**, 2618 (1898).
56. E. Knoevenagel, Ber., **31**, 2619 (1898).
57. Stuart, J. Chem. Soc., **49**, 366 (1886).
58. J. Wislicenus, Ann., **186**, 214 (1877).
59. L. Claisen, Ber., **38**, 709 (1905).
60. M. Freund, E. Speyer, Ber., **35**, 2321 (1902).

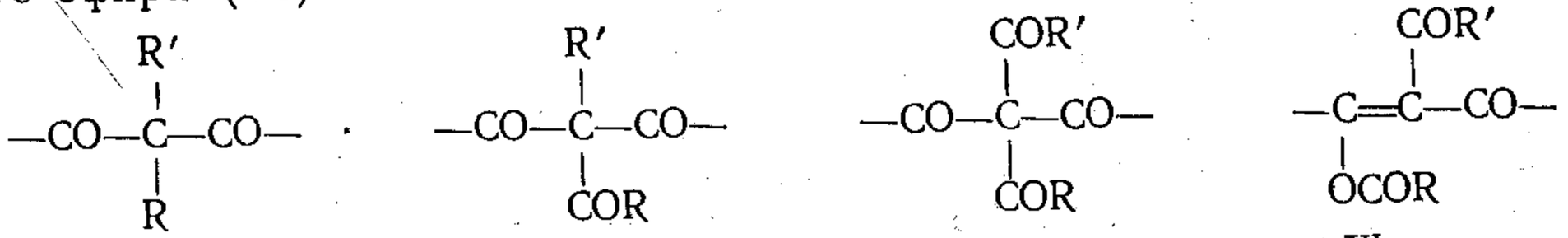
ГЛАВА XXX

АЛКИЛИРОВАНИЕ И АЦИЛИРОВАНИЕ КЕТОЕНОЛОВ*

(малонового эфира, циануксусного эфира, ацетоуксусного эфира и β-дикетонов)

Соединения, в молекуле которых содержатся группировки атомов $-CO-CH_2-CO-$ или $-CO-CH_2-CN$, способны образовывать соли енолов $-C(OMe)=CH-CO-$ или $-C(OMe)=CH-CN$ (еноляты) и иногда соединения типа $-CO-CHMe-CO$ (Me—одновалентный металл, чаще всего щелочной)**.

Алкилирование и ацилирование этих соединений осуществляется действием на их ссли галоидными алкилами RX или ацилами RCOX (X—галоид). Несмотря на то, что в эти реакции, как правило, вступают еноляты, главным продуктом алкилирования и ацилирования в большинстве случаев являются С-производные, т. е. соединения, алкилированные или ацилированные по углеродному атому метиленовой группы, содержащие группировку $-CO-CH(R)-CO$, ($-CO-CH(R)-CN$) (I) или $-CO-CH(COR)-CO-$(II). О-производные, т. е. простые или сложные эфиры енолов $-C(OR)=CH-CO-$ или $-C(OCOR)=CH-CO-$, образуются реже и с меньшими выходами. Препаративное значение имеют только С-производные, и поэтому в дальнейшем описываются прежде всего условия получения С-производных, а также способы их дальнейших превращений. Моноалкильные и моноацильные производные (I) и (II) можно вновь алкилировать или ацилировать, получая при этом диалкильные (III), алкилацильные (IV) или диацильные (V) производные; второй кислотный радикал иногда вступает в молекулу, образуя соединения типа сложного эфира (VI)



III IV V VI

Часто одновременно получают смесь моно- и диалкильных или диацильных производных; это происходит потому, что образовавшееся мо-

---

* Обработала M. Trenkner.

** О двойственной реакционной способности органических соединений см. А. Н. Несмеянов, М. И. Кабачник, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Сборник, Изд. АН СССР, 1955, стр. 644; ЖХО, 25, 41 (1955). *(Примечание редактора.)*

нопроизводное во время реакции легко дает соль енола, которая реагирует со второй молекулой галоидного алкила или ацила.

Вторичными и третичными галоидными алкилами вследствие пространственных затруднений можно заместить только один атом водорода метиленовой группы кетоенолов.

К кетоенолам, реагирующим указанным образом, относятся: малоновый эфир $CH_2(COOC_2H_5)_2$, эфиры β-кетокислот, например ацетоуксусный эфир $CH_3COCH_2COOC_2H_5$, цианоуксусный эфир $CN—CH_2—COOC_2H_5$, этиловый эфир фенилуксусной кислоты, а также β-дикетоны, например ацетилацетон $CH_3COCH_2COCH_3$ и бензоилацетон $C_6H_5COCH_2COCH_3$.

Алкилированию и ацилированию обычно подвергают следующие соли кетоенолов: натриевые (очень редко, калиевые), медные, магнийгалоидные и алкоксимагниевые (этоксимагниевые). Об их получении будет сказано ниже.

Растворители. В качестве среды, в которой протекают реакции алкилирования и ацилирования кетоенолов, применяются безводные инертные растворители: эфир, тетрагидрофуран, бензол, лигроин, хлороформ (для медных солей и хлорангидридов кислот), а также ацетон (для β-дикетонов) и пиридин (при получении простых и сложных эфиров енолов).

Алкилированные или ацилированные кетоенолы при гидролизе ведут себя подобно исходным веществам, а именно: производные малонового эфира после гидролиза могут быть подвергнуты декарбоксилированию; производные или аналоги ацетоуксусного эфира могут быть подвергнуты кетонному, кислотному и эфирному расщеплению; производные β-дикетонов могут быть гидролизованы на кислоту и кетон. В дальнейшем будут приведены примеры указанных реакций для отдельных типов соединений.

Выходы при реакции алкилирования кетоенолов составляют 70—90% от теоретических; выходы при ацилировании—50—80% от теоретических и зависят прежде всего от направления реакции, т. е. от того, в каком соотношении образуются С- и О-производные.

Направление реакции соли кетоенола и галоидного алкила или ацила зависит: 1) от строения самого кетоенола; 2) от характера вводимого радикала, особенно кислотного; 3) от природы солеобразующего металла; 4) от растворителя. Подробности, касающиеся пп. 1 и 2, будут рассмотрены в связи с алкилированием и ацилированием малонового эфира, ацетоуксусного эфира и β-дикетонов.

Наилучшие выходы С-алкилированных и С-ацилированных кетоенолов можно получить, применяя для реакции алкоксимагниевые (лучше всего—этоксимагниевые) соли исходных кетоенолов, затем галоидомагниевые; несколько меньшие выходы получаются в случае применения натриевых солей (ввиду побочного конденсирующего действия натрия); наименьшие выходы дают медные соли кетоенолов. В последнем случае малые выходы объясняются образованием почти исключительно О-производных.

Классический метод синтеза, наиболее распространенный до настоящего времени, разработан для натриевых солей; однако, как уже сказано, новейшие методы, основанные на применении галоидомагниевых солей[1], и особенно этоксимагниевых[2—4], обычно значительно превосходят классический метод как с точки зрения выхода, так и чистоты продуктов. Кроме того, в случае применения галоидомагниевых енолятов вместо енолятов натрия делается возможным ацилирование эфиров таких β-кетокислот, которые содержат в молекуле группы, чувствительные к действию натрия, и для которых получение натриевых солей затруднительно или вообще невозможно. Так, при синтезе нитропроизводных дициннамоилметана введение второго нитроциннамоильного радикала оказа-

лось возможным только после переведения этих соединений в иодмагний-еноляты[1]. Этот же метод может служить для получения 2,2′-диоксипроизводных и 2,2′,4,4′-тетраоксипроизводных дициннамоилметана[5].

При применении некоторых растворителей, например безводного пиридина, образуются исключительно О-производные (смотри реакции ацетоуксусного эфира), в безводном же эфире и бензоле преимущественно образуются С-производные.

Алкилирование и ацилирование кетоенолов включает следующие операции:

1) получение галоидного алкила или галоидного ацила;
2) получение соли кетоенола;
3) собственно алкилирование или ацилирование;
4) выделение и очистка продуктов конденсации.

Ввиду легкости гидролиза енолятов и галоидангидридов кислот реакцию следует проводить в безводной среде и употреблять тщательно высушенные реактивы. Как правило, лучше всего работать со стехиометрическими количествами исходных продуктов*, причем не превышающими 0,2 моля**.

Галоидные алкилы следует предварительно сушить хлористым кальцием и перегонять; галоидангидриды кислот лучше применять свежеприготовленные и очищенные перегонкой под атмосферным давлением или в вакууме или кристаллизацией из инертных растворителей.

Натриевые соли кетоенолов получают двумя способами:

1. Растворяют 0,1 грамм-атома натрия в абсолютном спирте и действуют на образовавшийся алкоголят 0,1 моля кетоенола.

2. Если присутствие спирта нежелательно (например, в реакциях ацилирования), то 0,1 грамм-атома натрия (порошкованный или в виде проволоки) вводят малыми порциями в раствор 0,1 моля соответствующего кетоенола в безводном эфире или бензоле. В этом случае для реакции требуется 10—12 часов. Во время реакции выделяется водород. Выделение натриевой соли из образовавшейся взвеси излишне, за исключением тех случаев, когда ее получают в спирте, а соль предназначена для реакции с галоидным ацилом; в этом случае следует удалить спирт и дальнейшую реакцию проводить в безводном эфире или бензоле.

Соли калия ввиду легкости самовоспламенения этого металла употребляются значительно реже.

Медные соли также можно получать двумя способами:

1. Встряхивают в делительной воронке эфирный раствор кетоенола со значительным избытком насыщенного водного раствора уксуснокислой меди

$$2CH_3COCH_2COOR + (CH_3COO)_2Cu \rightleftarrows (CH_3COCHCOOR)_2Cu + 2CH_3COOH$$

---

* Значительно лучшие результаты при ацилировании малонового и циануксусного эфиров получаются при соотношении хлорангидрид кислоты : енолят натрия = 1 : 2. Это объясняется большей кислотностью моноацилированного эфира по сравнению с неацилированным и протеканием вследствие этого реакции обмена, как это видно по схеме:

$$R{-}COCl + 2NaCH \longrightarrow [R{-}CO{-}CH + NaCH + NaCl] \longrightarrow R{-}CO{-}CNa + CH_2$$

При недостаточном количестве енолята натрия легко образуются диацилпроизводные и остается непрореагировавший эфир. См. C. Bischof, C. Rach, Ber., **17**, 2788 (1884); A. Sen, D. Mukerja, J. Ind. Chem. Soc., **28**, 161 (1951); (*Примечание редактора.*)

** С этим утверждением нельзя согласиться, так как многие реакции ацилирования кетоенолов осуществляются в промышленном масштабе. (*Примечание редактора.*)

2. Если медная соль кетоенола трудно растворима в спирте, ее можно получить, фильтруя в горячий спиртовой раствор кетоенола горячий насыщенный спиртовой раствор безводной уксуснокислой меди. Медная соль выпадает сразу или выкристаллизовывается при остывании раствора. Полученные таким образом медные соли в большинстве случаев бывают чисты и лишь в немногих случаях требуют перекристаллизации, лучше всего из смеси хлороформа с метиловым или этиловым спиртом, смеси метилового спирта с петролейным эфиром или хлороформа с эфиром.

Медные соли кетоенолов чаще служат не для реакций с галоидными алкилами или ацилами, а для выделения полученных кетоенолов из смесей с другими соединениями, особенно в тех случаях, когда перегонка по каким-либо причинам нежелательна*. Благодаря малой растворимости этих соединений в воде можно выделить даже очень малые количества сложных кетоенолов. Из медной соли свободный кетоенол легко можно выделить, встряхивая взвесь соли в эфире с 2%-ным раствором серной кислоты. После промывки эфирного раствора водой, сушки сульфатом натрия и отгонки эфира получается чистый кетоенол.

Галоидмагниевые соли образуются по уравнению:

$$RCOCH_2COOC_2H_5 + CH_3MgJ \longrightarrow RC(OMgJ)=CHCOOC_2H_5 + CH_4$$

Весьма вероятно, что при образовании этих солей реакция протекает только в одном направлении. Присоединения алкилмагнийиодида (или бромида) к кетогруппе или к двойной связи не наблюдается. Если прибавлять разбавленную взвесь магнийгалоидалкила в эфире к эквивалентному количеству кетоенола, растворенного в абсолютном эфире, галоидмагниевая соль образуется очень быстро и, будучи нерастворима в эфире, выпадает в виде осадка. Выход продуктов конденсации полученных таким образом солей с галоидацилами близок к теоретическому. Так как продукт конденсации галоидмагнийенолята с галоидацилом всегда содержит магний, то его для выделения свободного продукта конденсации подвергают гидролизу разбавленной (например, 2%-ной) серной кислотой и экстрагируют эфиром.

Этоксимагниевые соли. Например, этоксимагниевая соль малонового эфира $C_2H_5OMgCH(COOC_2H_5)_2$ образуется при действии 0,11 грамм-атома магния на 0,1 моля малонового эфира в абсолютном спирте в присутствии 0,5—2 *мл* сухого четыреххлористого углерода, добавляемого в качестве активатора. Активаторами могут служить также иод или хлороформ. Присутствие активатора обязательно, особенно в том случае, когда спирт недостаточно тщательно обезвожен[2]. Подобным же способом получают этоксимагниевые соли ацетоуксусного эфира[3, 4]. Эти соли можно легко алкилировать и ацилировать, прибавляя по каплям к их взвеси в абсолютном эфире эфирный раствор галоидалкила или галоидацила. Подробности приведены в разделах, посвященных описанию синтезов с применением малонового и ацетоуксусного эфиров. Цианоуксусный эфир в описанных условиях реагирует с магнием очень медленно.

Алкилирование натриевых солей кетоенолов

К взвеси 0,1 моля натриевой соли кетоенола в абсолютном спирте добавляют рассчитанное количество галоидного алкила, растворенного в абсолютном эфире, и кипятят с обратным холодильником до исчезновения щелочной реакции на лакмус (3—4 часа).

---

* Иногда медные соли используются для методов количественного определения кетоенолов. (*Примечание редактора.*)

Ацилирование натриевых солей кетоенолов

К взвеси 0,1 моля натриевой соли кетоенола, лучше всего приготовленной в абсолютном эфире без применения спирта, прибавляют эквивалентное количество* галоидангидрида кислоты, растворенного в абсолютном эфире (реакция слабо экзотермична), и оставляют стоять 12 часов. На следующий день для завершения реакции смесь кипятят 2 часа с обратным холодильником. По охлаждении реакционную массу переносят в делительную воронку и подкисляют 2%-ным раствором серной кислоты. Продукт ацилирования остается в эфирном слое.

Ацилирование медных солей кетоенолов проводят аналогичным образом в сухом хлороформе[6, 7], галоидангидрид кислоты вводят также в виде хлороформенного раствора. Дальнейшую обработку проводят так же, как в случае натриевых солей.

Алкилирование этоксимагниевых солей кетоенолов

К приготовленной вышеописанным методом взвеси 0,1 моля этоксимагниевой соли кетоенола в абсолютном эфире, при охлаждении и перемешивании, приливают по каплям эфирный раствор галоидалкила (лучше всего иодистого) или диалкилсульфата. По этому методу сразу получают эфиры диалкилмалоновых кислот[2].

Ацилирование алкоксимагниевых (этоксимагниевых) солей кетоенолов

К приготовленной вышеописанным методом взвеси 0,1 моля этоксимагниевой соли кетоенола медленно приливают по каплям эфирный раствор эквивалентного количества (0,1 моля) галоидангидрида кислоты. Реакцию ведут при перемешивании механической мешалкой и охлаждении охлаждающей смесью. После введения всего количества галоидангидрида реакционную смесь перемешивают еще один час при комнатной температуре и оставляют на 12 часов. После этого реакционную массу гидролизуют льдом и разбавленной серной кислотой. Ацилированный кетоенол остается в эфирном слое**.

Выделение и очистка продуктов алкилирования кетоенолов

После высушивания эфирного раствора продукта конденсации безводным сульфатом натрия растворитель отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме или выделяют продукт реакции в виде медной соли.

Выделение и очистка продуктов ацилирования кетоенолов

Продукты ацилирования кетоенолов, находящиеся в эфирном растворе, могут содержать в качестве примесей исходный кетоенол и кислоту, соответствующую взятому для реакции хлорангидриду (кроме того, кетоенол и кислота могут быть продуктами гидролиза побочно образующихся О-производных). Кислоту удаляют, экстрагируя ее насыщенным раствором бикарбоната натрия, затем эфирный раствор промывают водой, сушат безводным сульфатом натрия и эфир отгоняют. Если в продукте присутствует примесь исходного кетоенола, она или уходит с предгоном или (если главный продукт является твердым веществом и очищается кристаллизацией) остается в маточном растворе.

При работе с этоксимагниевыми солями, а также с галоидмагнийенолятами всегда следует помнить о необходимости гидролизовать продукты конденсации для удаления химически связанного магния, а также

---

* См. примечание на стр. 612.

** Незначительная примесь спирта не вредит реакции, так как скорость взаимодействия алкоксимагниевой соли с хлорангидридом кислоты значительно больше, чем скорость реакции между хлорангидридом и спиртом или алкоголятом[2].

об удалении иода из раствора продуктов ацилирования. Для этого лучше всего эфирный раствор продукта встряхивать в делительной воронке со ртутью. Выпавший при этом осадок иодистой ртути отсасывают[1], эфирный раствор промывают последовательно водой, насыщенным раствором бикарбоната натрия, вновь водой и затем сушат сульфатом натрия. Остаток после отгонки эфира перегоняют в вакууме или кристаллизуют.

ВВЕДЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ В МАЛОНОВЫЙ И ЦИАНУКСУСНЫЙ ЭФИРЫ

Алкилирование малонового эфира протекает легко. Реакцию проводят в соответствии с общими положениями, изложенными выше.

До настоящего времени всеобщее распространение имеет способ алкилирования натрмалонового эфира галоидными алкилами. Предварительное выделение натриевой соли из ее спиртовой взвеси излишне. Лучшие выходы получаются в случае применения бромистых или иодистых алкилов. Вместо иодистого метила с успехом можно применить диметилсульфат[8].

При получении моноалкилпроизводных иногда образуются довольно значительные количества диалкилпроизводных; поэтому для увеличения выхода эфиров моноалкилмалоновых кислот применяют большой избыток малонового эфира[9].

Вторую алкильную группу вводят в молекулу моноалкилпроизводного таким же способом, как и первую. Если обе алкильные группы одинаковы, их вводят в один прием, применяя на 1 моль малонового эфира 2 грамм-атома натрия и 2 моля галоидного алкила. Так получают этиловый эфир диэтилмалоновой кислоты и его аналоги[10—13]. Особенно легко в один прием получаются эфиры диалкилмалоновых кислот в том случае, когда в реакцию берут этоксимагниймалоновый эфир[2], так как в этом случае реакция протекает по схеме:

$$RX + C_2H_5OMgCH(COOC_2H_5)_2 \rightarrow C_2H_5OH + RC(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{RX} \rightarrow$$

$$\rightarrow MgX_2 + R_2C(COOC_2H_5)_2$$

Выход при этой реакции достигает 90% теоретического. Однако не все галоидные алкилы реагируют с указанными солями: хлористые и бромистые алкилы не реагируют вообще; но с иодистыми алкилами, диалкилсульфатами и со всеми галоидопроизводными, содержащими группировку

$$-C(=)-CX \quad (X = Cl, Br, J)^*$$

(например, с бромистым аллилом, хлористым бензилом, эфирами хлоруксусной кислоты, ω-бромацетофеноном[2]), реакция протекает хорошо. Установлено, что введение в молекулу малонового эфира этильного радикала наряду с изопропильным не удается, но в случае применения циануксусного эфира это возможно[14].

Введение ненасыщенных радикалов, например получение эфиров аллил- и диаллилмалоновой кислоты[10] или бутилаллилмалоновой кислоты[15, 16], проходит с хорошим выходом.

---

* В подлиннике ошибочно написано $-C(=)-CX$, хотя из приведенных примеров видно, что должно быть $-C-C(=)X$. (*Примечание переводчика.*)

Прямое введение в молекулу малонового эфира ароматических радикалов осуществить не удается. Однако если получить эфир фенилмалоновой кислоты другим методом, то его можно алкилировать обычным способом. Так, из него можно получить эфир метилфенилмалоновой кислоты[17, 18].

Реакция ацилирования малонового эфира является процессом сложным, так как моноацилированные малоновые эфиры обладают более сильными кислыми свойствами, чем сам малоновый эфир. Вследствие этого, например, при реакции натрмалонового эфира с галоидацилом образующийся эфир ацилмалоновой кислоты, как обладающий более кислыми свойствами сравнительно с малоновым эфиром, вытесняет его из его натрпроизводного и сам образует натрпроизводное, которое в свою очередь реагирует со второй молекулой галоидацила. Эта вторичная реакция часто обусловливает низкие выходы моноацилированных малоновых эфиров.

Ацилирование этоксимагниевой соли малонового эфира протекает по схеме:

$$RCOCl + C_2H_5OMgCH(COOC_2H_5)_2 \longrightarrow RCOC(COOC_2H_5)(COOC_2H_5)(MgCl) + C_2H_5OH$$

Полученное магниевое производное гидролизуется, если после реакции к смеси добавить воды со льдом, несколько подкисленной, например, серной кислотой:

$$2RCO-C(COOC_2H_5)(COOC_2H_5)(MgCl) + 6H_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [RCOC(COOC_2H_5)_2]_2\,Mg + MgCl_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} 2RCOCH(COOC_2H_5)_2 + MgSO_4$$

Второй кислотный радикал этим способом ввести не удается, зато эфиры моноалкилмалоновых кислот ацилируются легко.

Описанным выше способом получены с выходами, достигающими 80%, эфиры ацетилмалоновой, дифенацилмалоновой, бензоилмалоновой и нитробензоилмалоновой кислот.

Таким же образом, как и в молекулу малонового эфира, можно ввести алкильные и ацильные радикалы в молекулы следующих соединений: циануксусного эфира, цианистого бензила и глутаконового эфира. В молекулу циануксусного эфира иногда удается последовательно ввести два таких алкильных радикала, которые не удается ввести в молекулу малонового эфира.

Гидролиз и декарбоксилирование эфиров алкилмалоновых кислот

Эфиры моноалкилмалоновых кислот гидролизуются обычным способом. Эфиры диалкилмалоновых кислот гидролизуются с трудом.

Для того чтобы гидролизовать эфир алкилмалоновой кислоты, его кипятят[19] с водным раствором едкого кали в колбе с обратным холодильником по возможности до полного растворения вещества; затем, разбавив в случае надобности водой, подкисляют соляной или серной кислотой. Органическую кислоту экстрагируют эфиром или же превращают в кальциевую соль действием хлористого кальция; если она твердая, ее отсасывают.

Трудно гидролизующиеся эфиры диалкилмалоновых кислот гидролизуют спиртовым раствором едкого кали[20].

Свободные алкил- и диалкилмалоновые кислоты при кратковременном (0,5 часа) нагревании выше температуры плавления отщепляют молекулу углекислоты и превращаются в монокарбоновые кислоты. Таким способом, например, из этилмалоновой кислоты получают масляную кислоту с выходом 80% от теоретического.

Гидролиз и декарбоксилирование можно также проводить одновременно, нагревая эфир в течение более длительного времени с не слишком разбавленной минеральной кислотой, например с 50%-ной серной кислотой. Этим способом из эфира диметилметиленбисциануксусной кислоты была получена β,β-диметилглутаровая кислота[21]. Эфиры ацилмалоновых кислот, будучи эфирами дикарбоновых β-кетокислот, в зависимости от условий реакции могут подвергаться кетонному, кислотному или эфирному расщеплению.

ВВЕДЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ В АЦЕТОУКСУСНЫЙ ЭФИР

Алкилирование

0,1 моля натрацетоуксусного эфира, приготовленного, как описано в работе 242 (стр. 625), не удаляя из него спирта, кипятят с галоидалкилом, взятым в некотором избытке, в колбе с обратным холодильником. Избыток галоидалкила должен быть тем больше, чем более он летуч. Нагревание следует вести до исчезновения щелочной реакции на лакмус. По окончании отгонки спирта добавляют воду до растворения NaCl, NaBr или NaJ, после чего продукт реакции экстрагируют эфиром. Для окончательной очистки продукт перегоняют в вакууме или переводят в медную соль с последующим разложением ее.

Наиболее энергично реагируют иодиды, наиболее медленно—хлориды, которые к тому же неудобны в работе ввиду их большей летучести. Для получения моноалкильных производных лучше всего применять бромистые алкилы, например бромистый этил, так как реакция с иодистым алкилом (слишком быстрая) приводит к одновременному получению диалкильного производного, а разделить моно- и диалкильные производные ацетоуксусного эфира очень трудно. Выход моноалкильных производных ацетоуксусного эфира можно повысить, применяя значительный избыток ацетоуксусного эфира[9].

Избыток непрореагировавшего ацетоуксусного эфира можно удалить действием насыщенного раствора бисульфита натрия[22].

Введение в моноалкильное производное ацетоуксусного эфира второй алкильной группы (одинаковой с первой или отличной от нее) не требует выделения моноалкилированного продукта из реакционной смеси; достаточно ввести вновь такое же количество алкоголята натрия, как и при моноалкилировании, а затем соответствующий галоидный алкил, взятый в избытке. Этим способом получают, например, диэтилацетоуксусный эфир[23], дигептилацетоуксусный эфир[24], метилпропилацетоуксусный эфир[25] и метилбензилацетоуксусный эфир[26].

Если вводимые группы обладают сильнокислым характером (например, нитробензильная группа), то сразу, т. е. после введения 1 грамм-атома натрия, образуется диалкилацетоуксусный эфир[27—29]. Если применять для реакции сразу 2 моля этилата натрия на 1 моль ацетоуксусного эфира и 2 моля галоидного алкила, то можно получить диалкилацетоуксусный эфир. Однако выход в этом случае меньше, чем в случае последовательного введения в ацетоуксусный эфир сначала одной алкильной группы, а затем второй.

Из галоидкетонов и натрацетоуксусного эфира образуются эфиры поликетокислот. Так, например, из ω-бромацетофенона описанным спо-

собом получается с почти количественным выходом эфир α-ацетил-β-бензоилпропионовой кислоты[30, 31].

Натрацетоуксусный эфир может реагировать также с эфирами галоидокислот. Например, с эфиром монохлоруксусной кислоты образуются последовательно эфир кетодикарбоновой (ацетоянтарной) кислоты, а затем эфир кетотрикарбоновой (ацетотрикарбаллиловой) кислоты. Метод проведения реакции аналогичен применяемому для алкилирования ацетоуксусного эфира, причем выходы получаются высокие[32].

$$CH_3COCHNaCOOC_2H_5 + ClCH_2COOC_2H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3COCH(COOC_2H_5)(CH_2COOC_2H_5) \xrightarrow{ClCH_2COOC_2H_5} CH_3CO{-}C(CH_2COOC_2H_5)_2{-}COOC_2H_5$$

диэтиловый эфир ацетоянтарной кислоты

триэтиловый эфир ацетилтрикарбаллиловой кислоты

Ацилирование

В результате ацилирования ацетоуксусного эфира получаются эфиры β,β-дикетокислот. Реакцию металлических производных ацетоуксусного эфира с хлорангидридами кислот нельзя проводить в присутствии спирта. Ввиду этого натрацетоуксусный эфир получают в абсолютном эфире. Реакцию с хлорангидридом проводят в этом же растворителе. Вместо эфира можно применять сухой бензол или лигроин.

Продукт реакции очищают обычным способом или превращают в медную соль.

При реакции натрацетоуксусного эфира с хлорангидридами кислот в качестве побочного продукта образуется также так называемое О-ацильное производное—эфир енола кислоты, соответствующей взятому хлорангидриду. Этот продукт имеет строение

$$CH_3C(OCOR){=}CHCOOC_2H_5$$

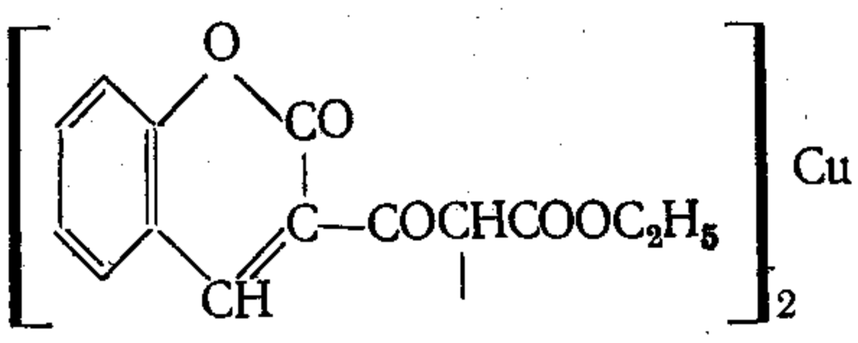
Если реакцию проводить в пиридине, то О-ацильное производное образуется в качестве основного продукта реакции[33]. Из медной соли ацетоуксусного эфира даже в абсолютном эфире при действии хлористого ацетила образуется исключительно эфир β-ацетоксикротоновой кислоты (О-ацильное производное)[34]. Из хлористого бензоила и медной соли ацетоуксусного эфира также образуется О-ацильное производное[35].

Эти соединения нестойки, легко гидролизуются и не имеют практического значения. Однако их можно превратить в С-ацильные производные нагреванием до 240° или же нагреванием до кипения в органических растворителях в присутствии K_2CO_3, $CH_3COCH(Na)COOC_2H_5$ и др. Выходы при этом невелики.

Диацетоуксусный эфир и метилдиацетоуксусный эфир получаются с хорошими выходами из натрацетоуксусного эфира или метилнатрацетоуксусного эфира и хлористого ацетила. Аналогично получается бензоилацетоуксусный эфир[23, 36, 37], а также фенилацетоуксусный эфир.

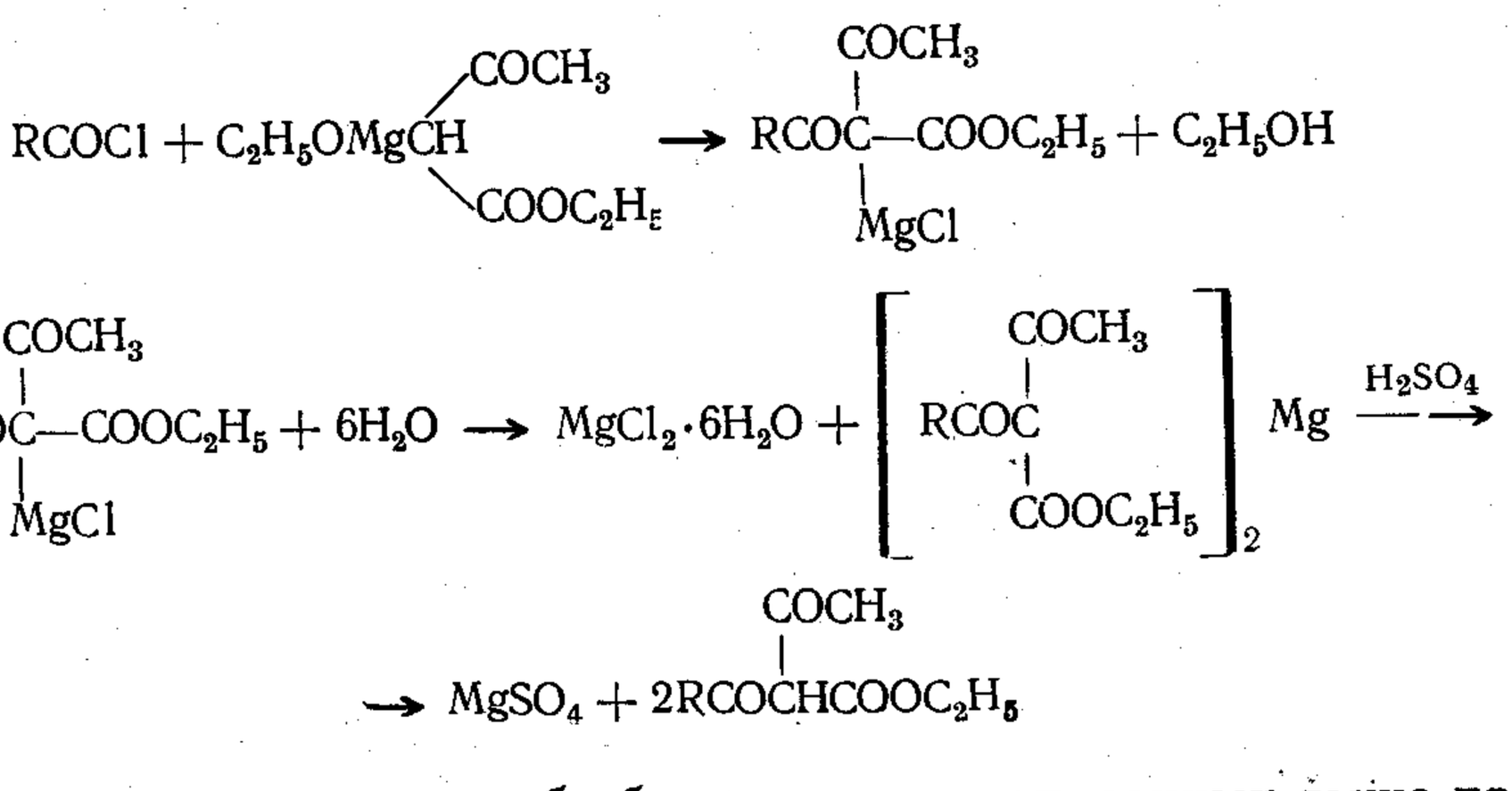
Хотя медная соль ацетоуксусного эфира, реагируя в абсолютном эфире с хлорангидридами кислот, обычно дает нестойкие О-ацильные производные (эфиры енолов), при ее ацилировании хлорангидридом кумаринкарбоновой-3 кислоты в безводном хлороформе образуется соответствующее С-ацильное производное.

Подобным же образом ведут себя медные соли некоторых эфиров β-кетокислот, производных кумарина, например медная соль этилового эфира (кумариноил-3)-уксусной кислоты, строения[6, 7]



Ацилирование галоидомагниевых производных ацетоуксусного эфира хлорангидридами кислот в абсолютном эфире протекает с очень хорошим выходом[5].

Реакция ацилирования этоксимагниевого производного ацетоуксусного эфира протекает, вероятно, так же, как реакция ацилирования малонового эфира, проводимая в тех же условиях:



Ввиду того, что этот способ обладает рядом описанных выше преимуществ, ниже приводится описание проведения реакции по этому способу[4].

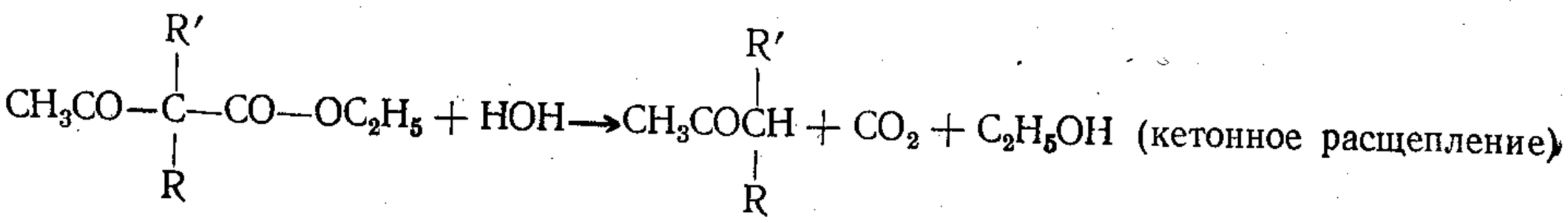
В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, защищенную от доступа влаги, помещают 2,65 *г* (0,11 грамм-атома) магниевой стружки и 15 *мл* абсолютного спирта. Начало реакции вызывают введением 0,5 *мл* четыреххлористого углерода. Как только реакция замедлится, добавляют порциями 100 *мл* абсолютного эфира, причем магний продолжает энергично реагировать со спиртом. Не охлаждая и не нагревая, продолжают перемешивать до тех пор, пока реакция не прекратится совершенно (2—3 часа). Затем по каплям приливают 13 *г* ацетоуксусного эфира, разбавленного 20 *мл* абсолютного эфира. При этом следует смесь хорошо размешивать и охлаждать извне льдом. Образовавшийся бесцветный осадок частично растворяется, и становятся видны остатки непрореагировавшего магния. После этого, при охлаждении охлаждающей смесью и энергичном перемешивании, приливают по каплям раствор хлорангидрида кислсты (0,1 моля) в ~20 *мл* абсолютного эфира. Выпадает продукт реакции, который, в зависимости от примененного хлорангидрида, может представлять собой масло или кристаллическое вещество. После введения раствора хлорангидрида смесь перемешивают еще 1 час и оставляют на ночь. Затем к реагирующей смеси добавляют лед и разбавленную серную кислоту до кислой реакции водного слоя на конго; осадок постепенно растворяется, одновременно отделяется эфирный слой; последний отделяют в делительной воронке, промывают водой до нейтральной реакции, сушат над безводным сульфатом натрия, эфир отгоняют, а остаток в зависимости от его агрегатного состояния перегоняют или перекристаллизовывают.

При получении высокомолекулярных ацильных производных ацетоуксусного эфира (например, стеароилацетоуксусного эфира) при подкислении серной кислотой образуется густая масса, из которой остатки магния следует удалять путем тщательного промывания серной кислотой.

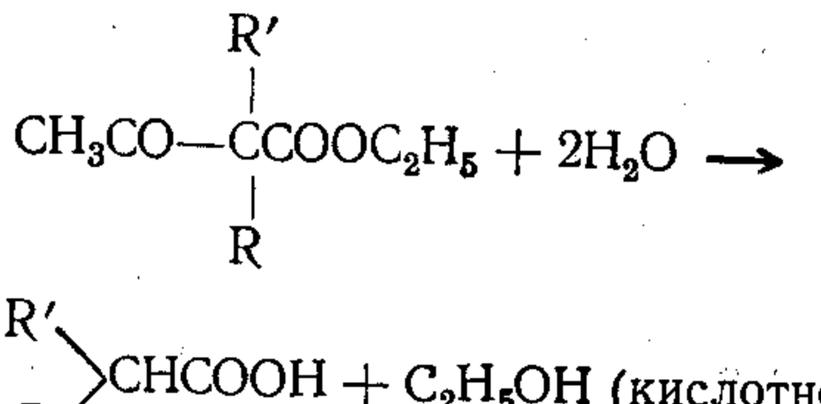
Указанным методом были проведены реакции конденсации ацетоуксусного эфира с хлорангидридами следующих кислот: уксусной, изовалериановой, энантовой, пеларгоновой, ундециленовой, лауриловой, пальмитиновой, стеариновой и фенилуксусной, а также с хлорангидридом монометилового эфира янтарной кислоты, ($CH_3OCOCH_2CH_2COCl$), с этиловым эфиром хлормуравьиной кислоты и с хлористым бензоилом[38].

Гидролиз и расщепление алкильных и ацильных производных ацетоуксусного эфира

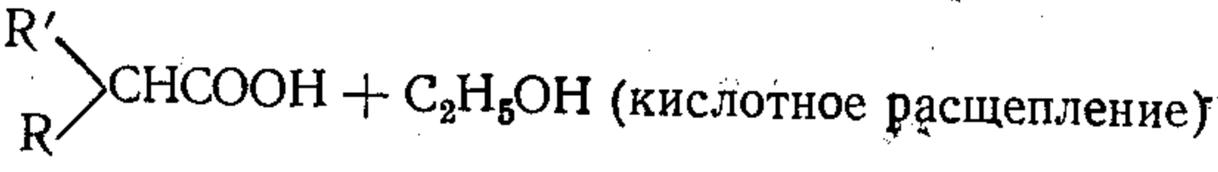
Как сам ацетоуксусный эфир, так и его алкильные производные подвергаются при гидролизе кетонному или кислотному расщеплению по следующим схемам:



$$CH_3CO-\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle R'}{C}}-CO-OC_2H_5 + HOH \longrightarrow CH_3CO\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle R'}{C}}H + CO_2 + C_2H_5OH$$ (кетонное расщепление)



$$CH_3CO-\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle R'}{C}}COOC_2H_5 + 2H_2O \longrightarrow$$



$$\longrightarrow CH_3COOH + \begin{matrix} R' \\ R \end{matrix}\!\!>\!CHCOOH + C_2H_5OH$$ (кислотное расщепление)

Обычно эти процессы протекают одновременно, однако в зависимости от условий, а главным образом от природы и концентрации гидролизующего реагента один из этих процессов преобладает.

Как правило, применение разбавленных кислот способствует кетонному расщеплению, а применение щелочных катализаторов вызывает кислотное расщепление. Таким образом, соответственно подбирая условия, можно получить или кетоны, или гомологи уксусной кислоты. Например, чтобы получить этилизопропилуксусную кислоту, нагревают эфир этилизопропилацетоуксусной кислоты с 2 частями твердого КОН и $^1/_3$ части спирта на асбестовой сетке 4 часа в колбе с обратным холодильником. Дальнейшую обработку ведут обычным путем[39].

Кислотное расщепление моно- и диалкильных производных ацетоуксусного эфира с сохранением неомыленной карбэтоксильной группы ($COOC_2H_5$), или так называемое эфирное расщепление, достигается нагреванием этих соединений со спиртовыми растворами алкоголятов. При этом образуется этилацетат, а также этиловый эфир алкил- или диалкилуксусной кислоты[40, 41].

Особенно легко протекает кислотное расщепление ацильных производных ацетоуксусного эфира, причем всегда отщепляется кислотная группа с меньшим числом углеродных атомов, т. е. чаще всего ацетильная. При эфирном расщеплении образуется эфир новой кетокислоты. Так, из эфира бензоилацетоуксусной кислоты образуется эфир бензоилуксусной кислоты. Еноляты эфиров этого типа можно ацилировать и алкилировать всеми описанными выше методами, но лучше всего в виде галоидомагниевых или этоксимагниевых производных.

Эфирное расщепление ацилированных производных ацетоуксусного эфира ведут или аммиачным методом, т. е. действием водного или спиртового раствора аммиака на ацилированный ацетоуксусный эфир, или же действием спиртового раствора алкоголята (на 1 моль исходного эфира 25 *г* натрия и 700 *мл* метанола в течение 10 часов при комнатной температуре)[42]. Ацильные производные метилового эфира ацетоуксусной кислоты легче отщепляют ацетильную группу под действием метилата натрия, а этиловые эфиры—под действием аммиака. Так, бензоилуксусный эфир образуется из бензоилацетоуксусного эфира в результате реакции, протекающей 12 часов при 0° в присутствии 5%-ного спиртового раствора аммиака с добавкой 1% воды. Выход—68% от теоретического[4].

Следует отметить, что при проведении реакции по методу Хунсдикера[42] этиловый эфир ацилацетоуксусной кислоты не только деацетилируется, но и переэтерифицируется, т. е. обменивает этильную группу на метильную.

Кроме описанных выше методов, эфирное расщепление достигается кипячением исходных веществ с разбавленной уксусной кислотой[1, 5, 7]. Из ароматических ацильных производных ацетоуксусного эфира нагреванием их с водой в автоклаве (3 часа при 3 *ати*) образуются эфиры соответствующих β-кетокислот. При гидролизе и декарбоксилировании циннамоилацетоуксусного эфира образуется циннамоилацетон[43].

АЛКИЛИРОВАНИЕ И АЦИЛИРОВАНИЕ β-ДИКЕТОНОВ

β-Дикетоны алкилируются при нагревании с иодистыми алкилами в безводном ацетоне. Этим способом получен, например, метилбензоилацетон[44].

Ацилирование β-дикетонов проводят так же, как и ацилирование β-кетокислот, действуя на их натрпроизводные хлорангидридами кислот. Однако выходы моноацилированных продуктов довольно малы. Например, при взаимодействии натриевого производного бензоилацетона с хлористым бензоилом образуется ацетилдибензоилметан, но это соединение, будучи более кислым, чем бензоилацетон, разлагает натриевое производное последнего и образует натриевый енолят. При реакции енолята с еще одной молекулой хлористого бензоила образуется главным образом нестойкий бензоат енольной формы дибензоилацетона (О-ацильное производное), которое в процессе выделения гидролизуется с образованием енола и кислоты.

При гидролизе алкилированных β-дикетонов получаются кислоты и кетоны:

$$RCOCH(R'')COR' + HOH \longrightarrow \begin{cases} RCOOH + R''CH_2COR' \\ RCOCH_2R'' + R'COOH \end{cases}$$

Так же, как при гидролизе ацильных производных ацетоуксусного эфира, и в этом случае легче всего отщепляется наиболее кислая группа, следовательно, прежде всего—ацетильная.

От ацилированных β-дикетонов, т. е. триацилметанов, можно также отщепить наиболее кислую группу, в результате чего образуется диацилметан. Известны случаи ацилирования медных солей β-дикетонов или эфиров β-кетокислот в высококипящем растворителе, которое протекает с одновременным отщеплением ацетильной группы или группы $COOC_2H_5$. Этим способом из кумарино-3-ацетона и хлорангидрида кумаринкарбоновой-3 кислоты получен дикумариноил-3-метан[7].

239. АЦЕТОНИЛАЦЕТОН*

$$CH_3COCH_2COOC_2H_5 + Na \longrightarrow [CH_3COCHCOOC_2H_5]Na$$

$$2[CH_3COCHCOOC_2H_5]Na + J_2 \longrightarrow \underset{\displaystyle CH_3COCHCOOC_2H_5}{\overset{\displaystyle CH_3COCHCOOC_2H_5}{|}} + 2NaJ$$

$$\underset{\displaystyle CH_3COCHCOOC_2H_5}{\overset{\displaystyle CH_3COCHCOOC_2H_5}{|}} + 4NaOH \longrightarrow CH_3COCH_2CH_2COCH_3 + 2C_2H_5OH + 2Na_2CO_3$$ (см.[45])

Реактивы

Ацетоуксусный эфир (см. работу 238, стр. 608)	26 *г*
Эфир, абсолютный	435 *мл*
Натрий	4,5 *г*
Иод	25 *г*
Едкий натр, 10%-ный раствор	165 *мл*
Эфир	150 *мл*

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 1 *л*
Колба круглодонная	емк. 250 *мл*
Холодильник обратный	
Воронка капельная	емк. 100 *мл*
Трубка хлоркальциевая	
Трубка с натронной известью	
Воронка делительная	емк. 500 *мл*
Колба перегонная	
Холодильник воздушный	
2 приемника	емк. 100 *мл*
Мешалка механическая со ртутным затвором	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 1 *л*, с механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой, помещают 300 *мл* абсолютного эфира и 4,5 *г* (0,2 грамм-атома) натрия в виде проволоки. Затем медленно, по каплям, приливают 26 *г* (0,2 моля) ацетоуксусного эфира так, чтобы водород не выделялся слишком бурно и чтобы эфир не кипел (примечание 1).

После введения всего количества ацетоуксусного эфира реакционную смесь оставляют на ночь. Натрацетоуксусный эфир выпадает в виде творожистого белого осадка.

Затем к натрацетоуксусному эфиру, при размешивании, по каплям приливают раствор 25 *г* (0,1 моля) мелко растертого чистого иода в 75 *мл* абсолютного эфира, приливая его до тех пор, пока раствор не перестанет обесцвечиваться (примечание 2). Полученный раствор должен быть лишь слабо окрашен следами иода. Выпавший иодистый натрий отфильтровывают. В фильтрате после отгонки эфира остается сырой эфир диацетилянтарной кислоты. Его очищают перекристаллизацией из ледяной уксусной кислоты. Чистый продукт выпадает в виде бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 78°.

Выход диэтилового эфира диацетилянтарной кислоты—16,5 *г* (65% от теоретического).

В круглодонной колбе емкостью 250 *мл* с обратным холодильником, закрытым трубкой с натронной известью, нагревают 3—4 часа на водяной бане 16,5 *г* диэтилового эфира диацетилянтарной кислоты со 165 *мл* 10%-ного раствора едкого натра (примечание 3). По окончании гидролиза смесь охлаждают и насыщают щелочной раствор прокаленным карбонатом калия. Ацетонилацетон выделяется в виде масла. Его извлекают несколько раз эфиром (около 150 *мл* эфира). Ацетонилацетон, оставшийся после отгонки эфира, очищают перегонкой.

Ацетонилацетон—бесцветная жидкость с т. кип. 194°.

Выход чистого ацетонилацетона—4,8 *г* (65% от теоретического).

---

* Проверила St. Janiszewska-Brożkowa.

Примечания

1. Если реакция протекает слишком бурно, колбу следует погрузить в воду со льдом.

2. Следует избегать избытка иода.

3. Полноту гидролиза можно проверить, подкислив пробу реакционной смеси соляной кислотой или углекислым газом; при этом не должен выпадать кристаллический эфир диацетилянтарной кислоты.

Другие методы получения

Ацетонилацетон получают гидролизом 2,5-диметилфурана[46], а также окислением гексанол-5-она-2 бихроматом в присутствии серной кислоты[47].

240. БЕНЗОИЛАЦЕТОН*

$$CH_3COCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{Na} [CH_3COCHCOOC_2H_5]Na$$

$$[CH_3COCHCOOC_2H_5]Na + C_6H_5COCl \longrightarrow CH_3COCHCOOC_2H_5 + NaCl$$

$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad COC_6H_5$$

$$CH_3COCHCOOC_2H_5 \xrightarrow{HOH} CH_3COCH_2COC_6H_5 + CO_2 + C_2H_5OH \quad (см.^{48})$$

$$\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\

начать собирать бензоилацетон, который затвердевает уже в холодильнике в виде мелких белых игл. После отсасывания бензоилацетон растворяют в 1%-ном растворе едкого натра и, охлаждая раствор в воде со льдом, насыщают его углекислотой до полного выделения осадка. Бензоилацетон выпадает в виде белых игл, трудно растворимых в холодной воде, легче—в горячей, очень легко—в спирте и эфире; летуч с водяным паром; т. пл. 58—60°.

Выход бензоилацетона—10 *г* (31% от теоретического).

Примечания

1. Непосредственно перед употреблением ацетоуксусный эфир следует перегнать в вакууме.

2. Воду добавляют для растворения образовавшегося хлористого натрия.

3. В случае, когда полученный бензоилацетоуксусный эфир выпадает не в виде осадка, а в виде масла, его отделяют от водно-спиртового слоя в делительной воронке.

Другие методы получения

Бензоилацетон получают путем конденсации ацетона с этилбензоатом[49], а также из ацетофенона и этилацетата[50, 51].

241. ЦИННАМОИЛАЦЕТОН*

$$C_6H_5CH{=}CH{-}COCl + [CH_3COCHCOOC_2H_5]Na \longrightarrow$$

$$\longrightarrow NaCl + C_6H_5CH{=}CHCOCH(COOC_2H_5){-}COCH_3 \xrightarrow[\text{нагревание, 3 } atm]{H_2O} C_6H_5CH{=}CHCOCH_2COCH_3$$

Реактивы

Ацетоуксусный эфир (см. работу 238, стр. 608)	26 *г*
Натрий	4,2 *г*
Хлористый циннамоил	33 *г*
Эфир, абсолютный	360 *мл*
Едкий натр, 2%-ный раствор	около 1 *л*
Серная кислота, 2%-ная	200 *мл*
Этиловый спирт	50 *мл*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 750 *мл*
Колба коническая	емк. 1 *л*
Холодильник обратный	
Трубка хлоркальциевая	
Аппарат Киппа для получения углекислого газа	
Воронка Бюхнера	⌀10 *см*
Колба Бунзена	емк. 500 *мл*
Автоклав	емк. 1—2 *л*
Стакан химический	емк. 250 *мл*
Колба круглодонная	емк. 150 *мл*

А. Циннамоилацетоуксусный эфир

В круглодонной колбе емкостью 750 *мл* по методике, приведенной в работе 239 (стр. 622), приготовляют взвесь натрацетоуксусного эфира, полученного из 26 *г* (0,2 моля) ацетоуксусного эфира и 4,2 *г* (около 0,2 грамм-атома) натрия, в 300 *мл* абсолютного эфира, и приливают к ней раствор 33 *г* (0,2 моля) хлористого циннамоила (полученного по методу, приведенному в работе 145, стр. 429) в 60 *мл* абсолютного эфира. Колбу закрывают хлоркальциевой трубкой и ставляют на 12 часов. На другой день, для доведения реакции до конца, смесь нагревают на водяной бане в колбе с обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой (примечание 1), 2 часа при 40—45°.

По охлаждении реакционной массы к ней приливают около 200 *мл* 2%-ной серной кислоты (хлористый натрий при этом растворяется) и от-

* Проверил W. Lampe.

деляют эфирный слой в делительной воронке. Затем из эфирного слоя извлекают 2%-ным раствором едкого натра циннамоилацетоуксусный эфир до тех пор, пока последовательные порции щелочного раствора не перестанут окрашиваться в желтый цвет. Первую порцию раствора натриевой соли, извлеченной щелочью, помещают в коническую колбу емкостью 1 *л* и через раствор пропускают ток углекислого газа (примечание 2). Одновременно продолжают экстракцию раствором едкого натра, присоединяя очередные порции щелочного экстракта к первой его порции. Экстракция длится около двух-трех часов. Вскоре по окончании экстракции заканчивается также осаждение углекислотой полученного β-кетоэфира, который выпадает в виде светло-желтых кристаллов. После их отделения следует проверить фильтрат на полноту осаждения углекислым газом.

Выход циннамоилацетоуксусного эфира—30 *г* (58% от теоретического) с т. пл. 44°. Продукт достаточно чист, и перекристаллизация его излишня.

Б. Циннамоилацетон

30 *г* (0,12 моля) циннамоилацетоуксусного эфира в стакане из иенского стекла емкостью 250 *мл*, наполненном до половины дистиллированной водой, помещают в автоклав емкостью 1—2 *л*, также наполненный до половины водой, и нагревают 3 часа под давлением 3 *атм*. Полученный циннамоилацетон отсасывают, просушивают на фильтровальной бумаге и перекристаллизовывают из 50 *мл* спирта. Он имеет вид желтых игл с т. пл. 86°.

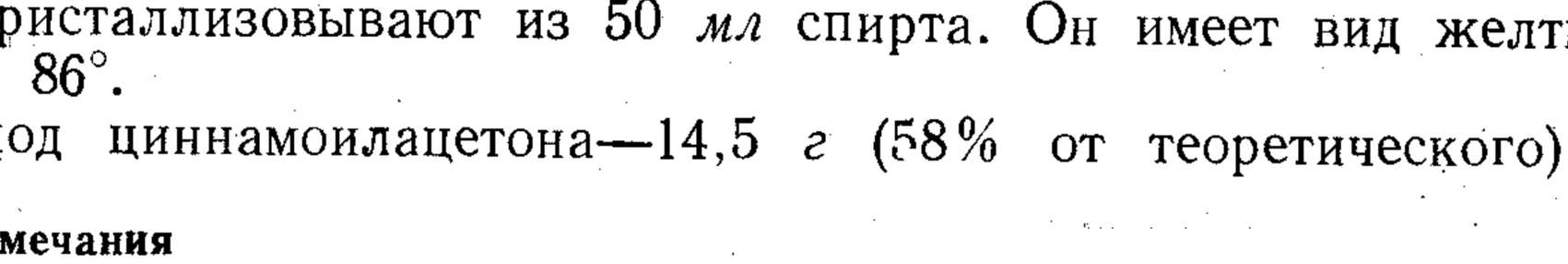
Выход циннамоилацетона—14,5 *г* (58% от теоретического).

Примечания

1. Необходимо следить за тем, чтобы хлоркальциевая трубка не была забита.

2. Осаждение углекислым газом следует начинать как можно скорее, чтобы избежать слишком длительного воздействия раствора едкого натра на β-кетоэфир.

242. γ-АЦЕТОПРОПИЛОВЫЙ СПИРТ*



$$(CH_3COCHCOOC_2H_5)Na + CH_2{-}CH_2\,O \xrightarrow[-C_2H_5ONa]{} CH_3COCH{-}CO \xrightarrow[-CO_2]{+H_2O} \rightarrow CH_3COCH_2CH_2CH_2OH$$

(см. 52, 53)

Реактивы

Спирт этиловый, абсолютный	810 *г* (1030 *мл*)
Ацетоуксусный эфир (см. работу 238, стр. 608)	308 *г*
Натрий	52,3 *г*
Окись этилена	100 *г*
Соляная кислота, 10%-ная	943 *г* (900 *мл*)
Карбонат калия, безводный	1000 *г*
Эфир	710 *г* (1 *л*)
Поваренная соль	

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 2 *л*
Мешалка с ртутным затвором	
Воронка капельная	
Насадка перегонная, Клайзена	
Холодильник Либиха	
Приемник	
Холодильник обратный	
Прибор для перегонки в вакууме	

* Проверил J. Wolf.

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 2 *л*, погруженную в баню со льдом и снабженную мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой, помещают 910 *мл* этилового спирта и малыми порциями вносят 52,3 *г* (2,27 грамм-атома) натрия. Затем, при перемешивании, медленно, по каплям приливают 308 *г* (2,27 моля) ацетоуксусного эфира. Полученный раствор охлаждают до 10° и, при перемешивании, приливают охлажденный раствор 100 *г* (2,27 моля) окиси этилена в 120 *мл* холодного абсолютного спирта; перемешивают еще в течение трех часов, не добавляя больше льда в ледяную баню.

Через несколько часов начинает кристаллизоваться белая масса натрпроизводного α-ацетобутиролактона (примечание 1). Через 24 часа спирт отгоняют в вакууме, нагревая на водяной бане, а к остатку добавляют небольшой избыток (около 90 *мл*) 10%-ной соляной кислоты. Полученный раствор нагревают 3 часа при легком кипении до прекращения выделения углекислого газа (проба с баритовой водой) и охлаждают. По охлаждении содержимое колбы насыщают безводным карбонатом калия и извлекают эфиром. Эфирный экстракт тщательно сушат над безводным карбонатом калия, растворитель отгоняют, а остаток подвергают фракционной перегонке в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 115—116°/30 *мм* рт. ст.

Выход γ-ацетопропилового спирта—118 *г* (50% от теоретического), жидкость имеет характерный запах.

Примечание

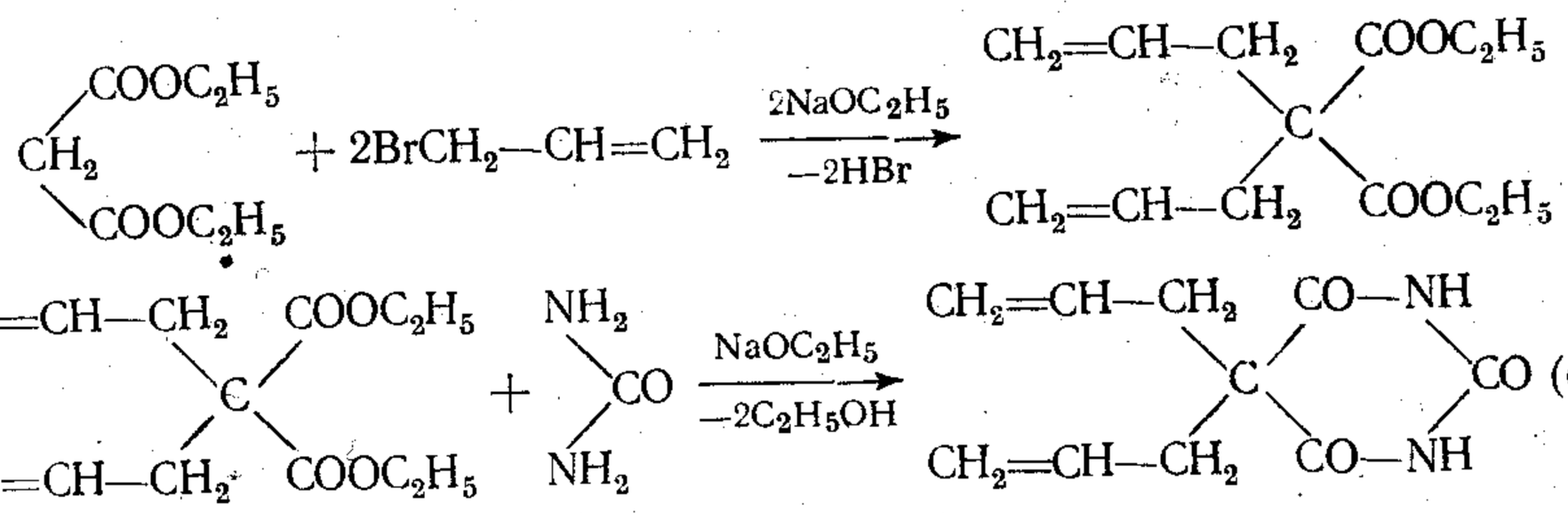
1. Иногда лактон не выкристаллизовывается, однако на выход это не влияет.

Другие методы получения

γ-Ацетопропиловый спирт можно также получить из ацетоуксусного эфира и бромистого этилена[54, 55].

243. 5,5-ДИАЛЛИЛБАРБИТУРОВАЯ КИСЛОТА*

(малил, барбаллил, диал)



Реактивы

Диэтиловый эфир малоновой кислоты (см. работу 100, стр. 364)	160 *г*
Бромистый аллил	254 *г*
Этиловый спирт, абсолютный	960 *г* (1200 *мл*)
Этиловый спирт	200 *мл*
Натрий	110 *г*
Бензол	500 *мл*
Едкий натр	40 *г*
Соляная кислота, концентрированная	300 *мл*

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 3 *л*
Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Колба Клайзена с дефлегматором Вигре	емк. 500 *мл*
Стакан химический	емк. 1 *л*
Воронка делительная	емк. 2 *л*
Воронка стеклянная с обогревом	⌀ 15 *см*
Холодильник обратный	
Прибор для перегонки	

* Проверил Z. Eckstein.

Сульфат натрия, безводный	100 *г*
Мочевина (см. работу 208, стр. 549)	65 *г*
Активированный уголь	2 *г*

Прибор для перегонки в вакууме	
Воронка капельная	емк. 250 *мл*
Термометр	
Мешалка механическая с ртутным затвором	
Воронка Бюхнера	⌀ 15 *см*
Баня глицериновая	
Трубка хлоркальциевая	

А. Диэтиловый эфир диаллилмалоновой кислоты

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 3 *л*, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 600 *мл* абсолютного этилового спирта (примечание 1) и порциями вносят нарезанный натрий (примечание 2) в количестве 46 *г* (2 грамм-атома). Когда натрий полностью растворится, приливают по каплям 160 *г* (1 моль) диэтилового эфира малоновой кислоты (примечание 3) и охлаждают при перемешивании до 50—60°. Затем, при перемешивании, приливают по каплям в течение трех-четырех часов 254 *г* (2,1 моля) чистого бромистого аллила (примечание 4), нагревая колбу на глицериновой бане (температура 65°). Выпадает кристаллический осадок бромистого натрия; реакцию контролируют по фенолфталеиновой бумаге (примечание 5).

Когда раствор перестанет давать окрашивание фенолфталеиновой бумаги, содержимое колбы нагревают до кипения 1 час, непрерывно перемешивая. По охлаждении смеси до температуры около 50° обратный холодильник убирают и капельную воронку заменяют перегонной насадкой, соединенной с холодильником Либиха. Во время дальнейшего нагревания, при постоянном перемешивании, отгоняют около 400 *мл* спирта. После охлаждения добавляют 400—500 *мл* воды и органический слой отделяют в делительной воронке, а водный слой 3 раза экстрагируют порциями по 100 *мл* бензола. Бензольный экстракт объединяют с органическим слоем и после осушки безводным сульфатом натрия бензол отгоняют (до температуры 90°). Остаток после отгонки бензола перегоняют в вакууме из колбы Клайзена емкостью 500 *мл* с дефлегматором Вигре, причем собирают фракцию с т. кип. 122—124°/7 *мм* рт. ст. или 126—130°/9 *мм* рт. ст.

Выход эфира диаллилмалоновой кислоты составляет 195—214 *г* (82—87% от теоретического, считая на малоновый эфир).

Продукт представляет собой бесцветную жидкость со слабым приятным запахом.

Б. 5,5-Диаллилбарбитуровая кислота

Прибор тот же, что и при получении эфира диаллилмалоновой кислоты.

В колбу помещают 400—500 *мл* абсолютного этилового спирта (примечание 1) и порциями вносят 55 *г* (~2,4 грамм-атома) натрия (примечание 2). В образовавшийся алкоголят натрия всыпают 56 *г* (0,93 моля) сухой мочевины (примечание 6). Смесь нагревают, при перемешивании, до растворения мочевины и приливают 192 *г* (0,8 моля) этилового эфира диаллилмалоновой кислоты (примечание 7). Жидкость охлаждают до 10° и по каплям приливают около 200 *мл* конц. соляной кислоты до кислой реакции на конго, следя за тем, чтобы температура смеси не превышала 20°. Выпавший осадок хлористого натрия и диала отсасывают на воронке Бюхнера, фильтрат упаривают до начала кристаллизации (примечание 8). Выделившийся осадок отсасывают и промывают 100 *мл* бензола. Оба полученных осадка объединяют и растворяют в растворе 40 *г* едкого

натра в 700 *мл* дистиллированной воды. К раствору добавляют 2 *г* активированного угля и после перемешивания отсасывают на холоду через воронку Бюхнера. Из фильтрата подкислением концентрированной соляной кислотой (около 100 *мл*) до кислой реакции на конго осаждают диал. Продукт отсасывают, промывают водой до нейтральной реакции на лакмус и сушат при 80°.

Выход сырой 5,5-диаллилбарбитуровой кислоты составляет 105—118 *г* (64—75% от теоретического, считая на диэтилсвый эфир диаллилмалоновой кислоты).

Продукт представляет собой белый мелкокристаллический порошок с т. пл. 168—170°.

Сырую 5,5-диаллилбарбитуровую кислоту перекристаллизовывают. Для этого в круглодонную колбу емкостью 500 *мл* помещают 100 *г* сырого продукта, добавляют 1 *г* активированного угля и приливают 250 *мл* этилового спирта. Смесь нагревают 30 минут с обратным холодильником до кипения и фильтруют горячей через складчатый фильтр на обогреваемой воронке. Фильтрат, из которого выкристаллизовывается диал, нагревают вновь на водяной бане до растворения кристаллов и затем в него вливают 500 *мл* холодной дистиллированной воды. Уголь на фильтре промывают 100 *мл* кипящей дистиллированной воды и фильтрат присоединяют к основному раствору. Объединенный раствор охлаждают до 5°, выделившийся осадок отсасывают на воронке Бюхнера, дважды промывают ледяной водой (по 150 *мм*) и сушат при 60—80°. Очищенный таким образом продукт имеет т. пл. 171—173°. Выход диала после кристаллизации составляет 93% (считая на сырой продукт).

5,5-Диаллилбарбитуровая кислота образует белоснежные кристаллы с характерным для производных барбитуровой кислоты горьким вкусом. Применяется в качестве снотворного средства.

Примечания

1. Продажный безводный этиловый спирт (около 99,7—99,9%) перегоняют над 3 *г* натрия непосредственно в смонтированный прибор. Прибор следует тщательно высушить в сушильном шкафу. Несколько миллилитров дистиллята в начале перегонки отбрасывают.

2. Натрий нужно очистить перед отвешиванием необходимого для реакции количества. Натрий взвешивают в стаканчике с керосином. Перед введением в реакцию натрий следует тщательно осушить от керосина фильтровальной бумагой; в колбу нельзя вводить сразу более 1 *г* натрия. Выделяющийся водород необходимо отводить под тягу. Если реакция протекает слишком бурно, колбу охлаждают погружением в сосуд с холодной водой.

3. Если температура алкоголята недостаточно высока, выпадает осадок енолята.

4. *Бромистый аллил способен вызывать ожоги кожи*; при работе с ним следует *соблюдать осторожность*.

5. Окончание реакции определяют нанесением капли реакционной массы на смоченную водой фенолфталеиновую бумагу.

6. Мочевину нужно перекристаллизовывать из этилового спирта и высушить при 80°. В реакцию можно брать мочевину непосредственно из сушильного шкафа.

7. После двухчасового перемешивания при температуре кипения выделяется осадок, количество которого возрастает по мере течения реакции. Немедленное выпадение осадка после введения сложного эфира указывает на то, что среда была не абсолютно безводна или же что при-

мененный диаллилмалоновый эфир содержал некоторое количество моноаллильного производного. Выходы в этих случаях бывают ниже.

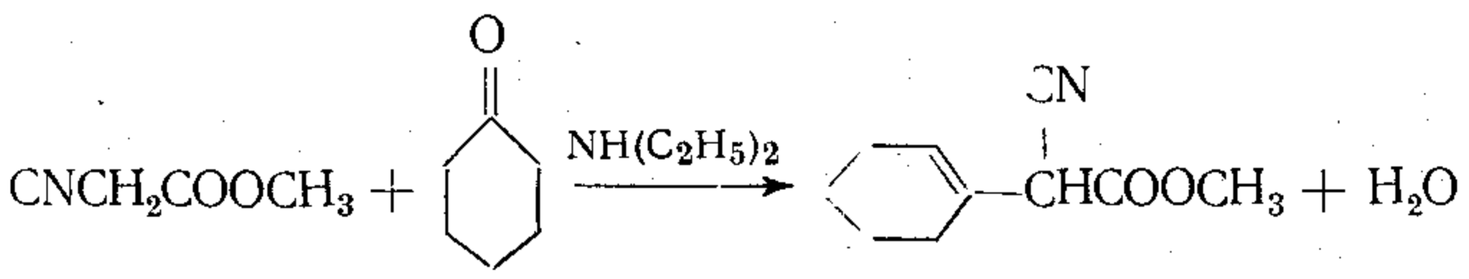
8. Спирт следует отогнать полностью.

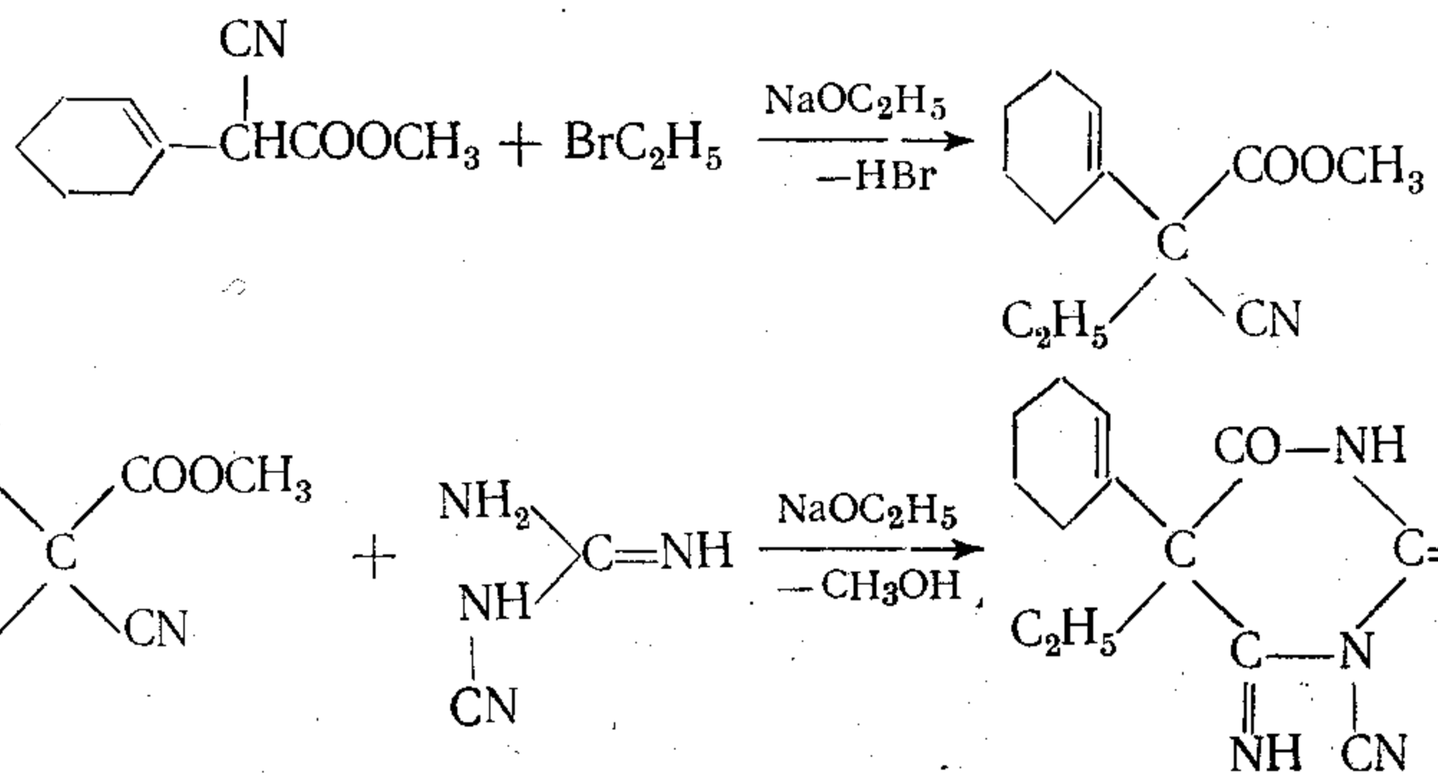
Другие методы получения

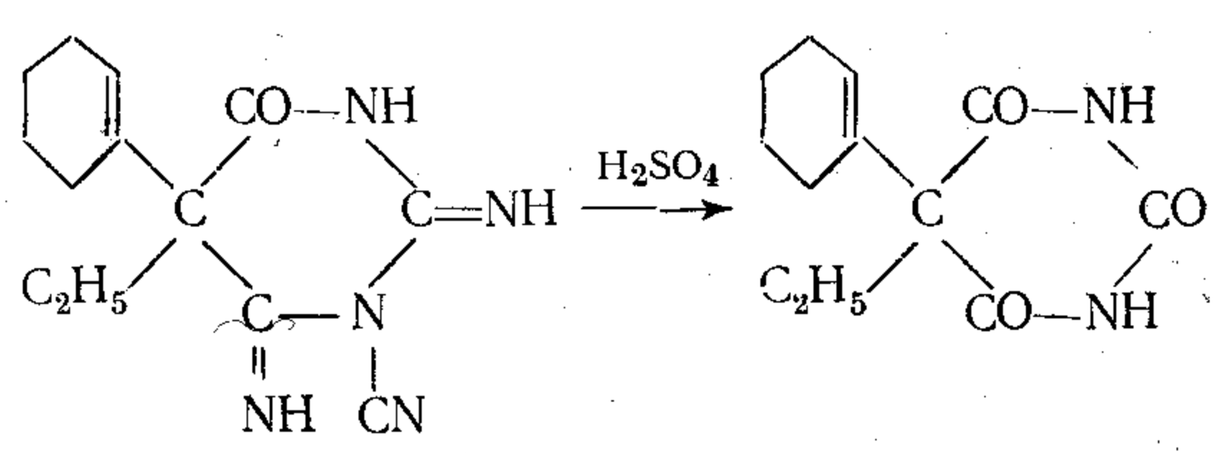
Диал можно получить также конденсацией барбитуровой кислоты с бромистым аллилом в водно-спиртовой среде в присутствии едкого натра[57].

244. 5-ЭТИЛ-5-(ЦИКЛОГЕКСЕНИЛ-1)-БАРБИТУРОВАЯ КИСЛОТА*

(фанодорм)







Реактивы

Метиловый эфир цианукусной кислоты (см. работу 150, стр. 437)	198 *г*
Циклогексанон	314 *г*
Бромистый этил (см. работу 140, стр. 423)	142 *г*
Диэтиламин	10 *г*
Натрий	73 *г*
Этиловый спирт абсолютный	700 *мл*
Дициандиамид	84 *г*
Метиловый спирт, абсолютный	900 *мл*
Бензол	500 *мл*
Трихлорэтилен	200 *мл*
Серная кислота, концентрированная	210 *мл*

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 2 *л*
Колба круглодонная, двухгорлая	емк. 1,5 *л*
Колба плоскодонная	емк. 500 *мл*
Колба Клайзена с колонкой Вигре	емк. 500 *мл*
Прибор для перегонки	
Прибор для перегонки в вакууме	
2 холодильника обратных	
Трубка хлоркальциевая	
Воронка капельная	емк. 1 *л*
Воронка делительная	емк. 2 *л*
Насадка перегонная	
Мешалка механическая с ртутным затвором	
Воронка Бюхнера	⌀ 15 *см*
Колба Бунзена	
Баня глицериновая	

* Проверил Z. Eckstein.

А. Метиловый эфир (циклогексенил-1)-циануксусной кислоты

В плоскодонную колбу емкостью 500 *мл* помещают 198 *г* (2 моля) метилового эфира циануксусной кислоты и 314 *г* (3,2 моля) безводного циклогексанона. К этой смеси приливают 10 *г* диэтиламина (примечание 1). Через некоторое время (30—60 минут) смесь разогревается и становится мутной от выделяющейся воды. Ее оставляют на 24 часа при комнатной температуре, а затем тщательно нейтрализуют разбавленной соляной кислотой и промывают 3 раза водой порциями по 100 *мл*. Промывные воды экстрагируют 2 раза порциями по 100 *мл* бензола, и бензольный экстракт присоединяют к основной массе продукта. Бензол отгоняют под атмосферным давлением до температуры 90°, а остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 138—141°/10 *мм* рт. ст.

Выход метилового эфира (циклогексенил-1)-циануксусной кислоты составляет 254—286 *г* (71—80% от теоретического, считая на метиловый эфир циануксусной кислоты).

Препарат представляет собой бесцветное масло, желтеющее при длительном хранении.

Б. Метиловый эфир этил-(циклогексенил-1)-циануксусной кислоты

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 2 *л*, снабженную мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 220 *г* (1,22 моля) метилового эфира (циклогексенил-1)-циануксусной кислоты и 142 *г* (1,3 моля) бромистого этила. Отдельно приготовляют раствор алкоголята натрия. Для этого в круглодонную двухгорлую колбу емкостью 1,5 *л*, снабженную обратным холодильником, помещают 700 *мл* абсолютного этилового спирта (вместо него можно также взять метанол) и добавляют порциями 28 *г* (1,22 грамм-атома) натрия. По окончании реакции еще теплый раствор алкоголята как можно быстрее переливают в капельную воронку. Раствор алкоголята медленно, по каплям, в течение 2—3 часов приливают к смеси эфира (циклогексенил-1)-циануксусной кислоты и бромистого этила при перемешивании и нагревании (температура глицериновой бани 35—40°). Затем смесь нагревают до кипения и пробуют на фенолфталеиновую бумагу. После того как фенолфталеиновая бумага перестанет окрашиваться, смесь нагревают еще 30 минут.

По окончании реакции колбу охлаждают до 40—50°, убирают обратный холодильник и капельную воронку, в одно горло колбы вставляют перегонную насадку, а другое—закрывают пробкой. Затем на глицериновой бане отгоняют, при постоянном перемешивании, около 500 *мл* спирта. В реакционной колбе выпадает осадок бромистого натрия (примечание 2). К остатку в колбе приливают около 500 *мл* дистиллированной воды и смесь переливают в делительную воронку. После того как жидкость полностью расслоится, органический слой отделяют от водного. Водный слой экстрагируют бензолом (3 раза порциями по 100 *мл*), бензольный экстракт объединяют с органическим слоем и бензол отгоняют (до 90°) при атмосферном давлении. Продукт дважды перегоняют в вакууме из колбы Клайзена (с колонкой Вигре) емкостью 500 *мл*. Собирают фракцию с т. кип. 135—140°/10 *мм* рт. ст.

Выход метилового эфира этил-(циклогексенил-1)-циануксусной кислоты 180—200 *г* [71—79% от теоретического, считая на метиловый эфир (циклогексенил-1)-циануксусной кислоты].

Продукт представляет собой бесцветную маслянистую жидкость со слабым приятным запахом.

В. 5-Этил-5-(циклогексенил-1)-барбитуровая кислота

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 2 *л*, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником (с хлоркальциевой трубкой) и термометром, помещают 900 *мл* абсолютного метанола (примечание 3) и, добавляя порциями 35 *г* (1,52 грамм-атома) натрия, получают раствор метилата натрия. В колбу всыпают 84 *г* (1 моль) сухого порошка дициандиамида (примечание 4), нагревают колбу на глицериновой бане до растворения дициандиамида и вливают 160 *г* (0,77 моля) метилового эфира этил-(циклогексенил-1)-циануксусной кислоты. Образуется прозрачный раствор, который, при перемешивании, нагревают до кипения в течение 12 часов. По окончании конденсации обратный холодильник заменяют перегонной насадкой и отгоняют спирт до тех пор, пока в колбе не останется масса, имеющая консистенцию сиропа. Содержимое колбы охлаждают до 10° и приливают к нему порциями раствор 210 *мл* концентрированной серной кислоты в 510 *мл* воды (примечание 5). Колбу нагревают 12 часов на глицериновой бане до кипения, при непрерывном энергичном перемешивании. Затем реакционную массу охлаждают и выпавшие кристаллы продукта отсасывают на воронке Бюхнера. Осадок на воронке тщательно промывают водой, потом 200 *мл* трихлорэтилена (примечание 6) и сушат.

Выход сырого фанодорма составляет 119—152 *г* (70—85% от теоретического, считая на взятый сложный эфир); т. пл. 166—170°.

Продукт очищают кристаллизацией из воды или спирта (примечание 7).

Примечания

1. Диэтиламин катализирует реакцию конденсации кетона с метиловым эфиром циануксусной кислоты. Можно применять также и другие катализаторы, как, например, ацетат аммония, уксусный ангидрид, пиперидин, алкоголят натрия и т. п. Однако не все катализаторы способствуют образованию 1-циклогексенилового производного; некоторые из них вызывают образование циклогексилиденового производного метилового эфира циануксусной кислоты.

2. В случае применения вместо бромистого этила иодистого этила осадок иодистого натрия не образуется.

3. В этом случае следует применять метиловый спирт, так как в этиловом спирте реакция не идет.

4. Дициандиамид необходимо перекристаллизовать и высушить при 100° в течение 8 часов. Для реакции следует брать дициандиамид непосредственно из сушильного шкафа.

5. Первоначально в колбе образуется осадок, который при нагревании до кипения превращается в масло. После гидролиза (на десятом часу кипячения) образуется кристаллическое вещество. Под конец реакции (на 11-м часу) прекращают подачу воды в обратный холодильник. Таким образом удаляют метанол и повышают температуру кипения смеси до ~100°.

6. Осадок можно взболтать в химическом стакане с трихлорэтиленом. Цель промывания—удаление побочных продуктов (растворимых в трихлорэтилене). Сам фанодорм в трихлорэтилене нерастворим.

7. Фанодорм растворим в кипящей воде (1 : 100), в спирте на холоду (1 : 5), в эфире (1 : 10). Насыщенные водные растворы фанодорма имеют кислую реакцию на лакмус. Чистый продукт имеет т. пл. 171—174° (после перекристаллизации из воды); образует белые мелкие кристаллы без запаха, горькие на вкус.

Другие методы получения

Фанодорм можно получать из этилового эфира этил-(циклогексенил-1)-малоновой кислоты конденсацией с мочевиной[58] или из этил-(циклогексенил-1)-малонитрила[59]. Обычно применяемые методы основаны на конденсации метилового или этилового эфира этил-(циклогексенил-1)-циануксусной кислоты с мочевиной[60], с гуанидином[61] или дициандиамидом[62].

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Lampe, Z. Macierewicz, Roczniki Chem., **18**, 668 (1938).
2. H. Lund и др., Ber., **67**, 935 (1934).
3. M. Viscontini, K. Adank, Helv. Chim. Acta, **35**, 1342 (1952).
4. M. Viscontini, N. Merckling, Helv. Chim. Acta, **35**, 2280 (1952).
5. M. Trenknerówna, Roczniki Chem., **18**, 830 (1938).
6. W. Lampe, M. Trenknerówna, Roczniki Chem., **14**, 1231 (1934).
7. M. Trenknerówna, Roczniki Chem., **16**, 6, 12 (1936).
8. Grandmougin, Havas, Guyot, Chem. Ztg., **37**, 812 (1913).
9. Leuchs, Ber., **44**, 1507 (1911).
10. Conrad, Ann., **204**, 138, 163 (1880).
11. Guthzeit, Ann., **206**, 362 (1881).
12. Maxim, Bull. soc. chim. France, [4], **3**, 1024 (1908).
13. Maxim, Bull. soc. chim. France, [4], **39**, 1024 (1926).
14. Preiswerk, Helv. Chim. Acta, **6**, 192 (1923); C., **1923**, I, 1950.
15. Bollo, Ber., **14**, 335 (1881).
16. Chuit и др., Helv. Chim. Acta, **10**, 113 (1927).
17. Wislicenus, Goldstein, Ber., **28**, 815 (1895).
18. Wislicenus, Goldstein, Ber., **29**, 2599 (1896).
19. Conrad, Ann., **204**, 132 (1880).
20. Bischoff, Siebert, Ann., **239**, 92 (1887).
21. Komppa, Ber., **33**, 3530 (1900).
22. Salkowski, J. prakt. Chem., **106**, 253 (1924).
23. James, Ann., **226**, 205 (1884).
24. Jourdain, Ann., **200**, 112 (1879).
25. Liebermann, Kleemann, Ber., **17**, 179 (1884).
26. Conrad, Bischoff, Ann., **204**, 179 (1880).
27. Lellmann, Schleich, Ber., **20**, 434 (1887).
28. Reissert, Ber., **29**, 633 (1896).
29. Romeo, Gazz. chim. ital., **32**, II, 355 (1902).
30. Paal, Ber., **16**, 2866 (1883).
31. Weltner, Ber., **17**, 66 (1884).
32. P. Houben, Die Methoden der Organischen Chemie, III Auflage, **3**, 1943, S. 909
33. Claisen, Haase, Ber., **33**, 1245 (1900).
34. Nef, Ann., **266**, 103 (1891).
35. Nef, Ann., **276**, 206 (1893).
36. E. Fischer, Bülow, Ber., **18**, 2131, 2136 (1885).
37. Conrad, Guthzeit, Ber., **19**, 20 (1886).
38. Viscontini, Adank, Helv. Chim. Acta, **35**, 2280 (1952).
39. Kiliani, Ber., **19**, 227 (1886).
40. Dieckmann, Ber., **33**, 2670, 2681 (1900).
41. Dieckmann, Ber., **41**, 1260, 1266 (1908).
42. Hunsdiecker, Ber., 75, 454 (1942).
43. W. Lampe, T. Miłobędzka, Ber., **46**, 2238 (1913).
44. C. Weygand, Ber., **61**, 687 (1928).
45. L. Knorr, Ber., **33**, 1219 (1900).
46. Синтезы органических препаратов, т. 2, Издатинлит, 1949, стр. 219.
47. Lipp, Scheller, Ber., **42**, 1966 (1909).
48. E. Fischer, C. Bulow, Ber., **18**, 2131 (1885).
49. Claisen, Ber., **20**, 655 (1887).
50. Ghosk, J. Chem. Soc., **113**, 446 (1918).
51. Claisen, Ann. **291**, 52 (1896).
52. И. Л. Кнунянц, Г. В. Челинцев, Е. Осетрова, ДАН СССР, 312 (1934).
53. Слободин, Зигель, Янишевская, ЖОХ, **16**, 250 (1943).
54. Possauner, V. Ehrenthal, Monatsh., **24**, 352 (1903).
55. Franke, Kohn, Monatsh., **28**, 1005 (1907).

56. T. B. Johnson, A. J. Hilla, J. Am. Chem., **46**, 542 (1911).
57. Герм. пат. 268158; Frdl., **11**, 934.
58. P. Galimbert, S. Pouzin, Gazz. chim. ital., **72**, 125 (1942).
59. A. C. Cope, K. E. Hoyle, J. Am. Chem. Soc., **63**, 733 (1941).
60. Герм. пат. 1690796; C. A., **23**, 483 (1929).
61. Пат. США 231150; C., **1926**, I, 2843.
62. Герм. пат. 442655; Frdl., **15**, 1473; BIOS 1404.

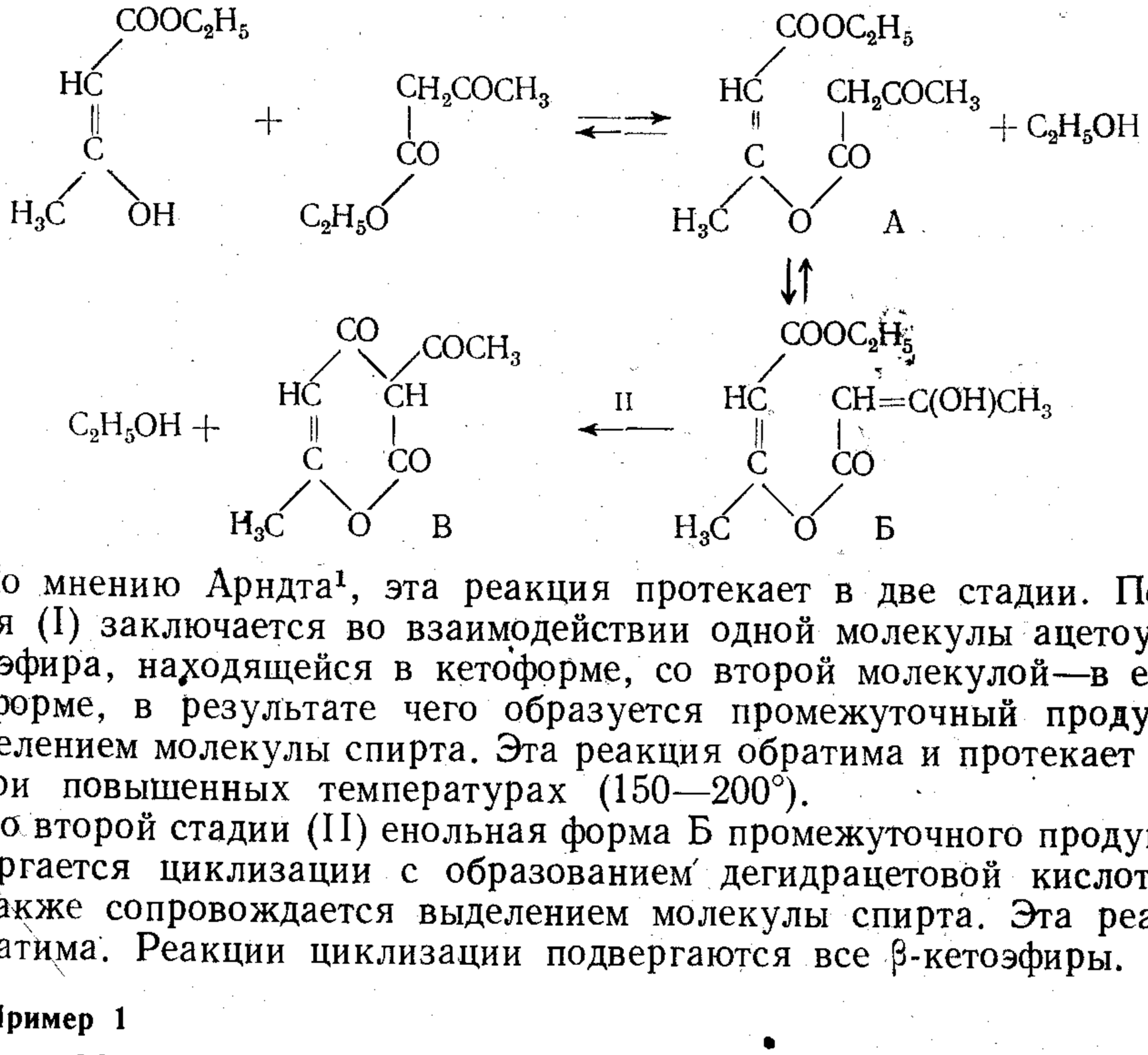
ГЛАВА XXXI

РЕАКЦИИ ЦИКЛИЗАЦИИ АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА*

ЦИКЛИЗАЦИЯ АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Ацетоуксусный эфир при высоких температурах в присутствии следов веществ, обладающих щелочной реакцией и действующих в качестве катализаторов, подвергается специфической реакции, приводящей к образованию так называемой дегидрацетовой кислоты (6-метил-3-ацетил-α,γ-пиронона).

Эта реакция является частным случаем внутримолекулярной конденсации Клайзена и протекает по схеме:



По мнению Арндта[1], эта реакция протекает в две стадии. Первая стадия (I) заключается во взаимодействии одной молекулы ацетоуксусного эфира, находящейся в кетоформе, со второй молекулой—в енольной форме, в результате чего образуется промежуточный продукт А с выделением молекулы спирта. Эта реакция обратима и протекает только при повышенных температурах (150—200°).

Во второй стадии (II) енольная форма Б промежуточного продукта А подвергается циклизации с образованием дегидрацетовой кислоты В, что также сопровождается выделением молекулы спирта. Эта реакция необратима. Реакции циклизации подвергаются все β-кетоэфиры.

Пример 1

30 *г* свежеперегнанного ацетоуксусного эфира помещают в круглодонную колбу емкостью 100 *мл* и добавляют 0,03—0,05 *г* безводного сульфита натрия или бикарбоната натрия. В колбу вставляют на пробке короткий дефлегматор, соединенный с холодильником Либиха. В качестве приемника применяют мерный цилиндр емкостью 25 *мл*. Затем колбу нагревают до легкого кипения жидкости. Выделяющийся в ходе реакции спирт отгоняют и соби-

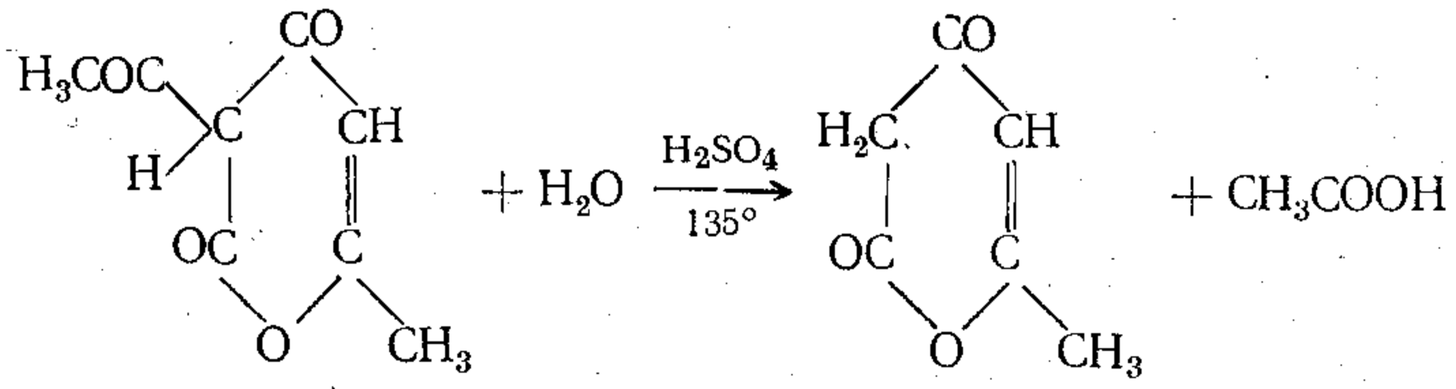
---

* Обработал J. Cieślak.

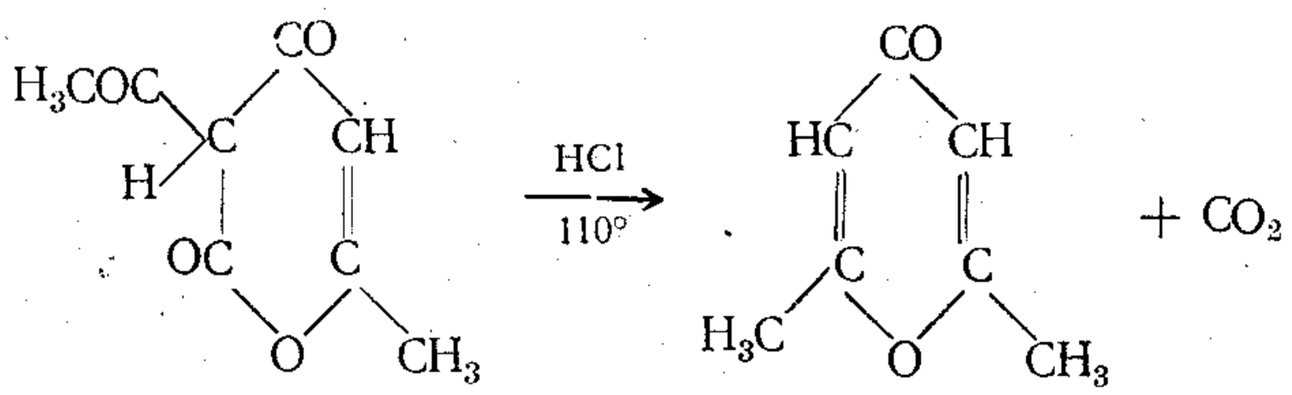
рают в мерный цилиндр. Нагревание регулируют так, чтобы за 5 часов отогналось около 10—12 *мл* спирта. По охлаждении вишнево-коричневую затвердевшую массу растворяют в горячем этиловом спирте и оставляют кристаллизоваться.

После повторных кристаллизаций из этилового спирта получают 5—8 *г* чистой дегидрацетовой кислоты в виде светло-желтых игл с т. пл. 108—110°.

Дегидрацетовая кислота при кратковременном нагревании с концентрированной серной кислотой дезацетилируется. При этом получается 6-метилпиронон (лактон 2,4-дикетопентанкарбоновой кислоты):



При нагревании дегидрацетовой кислоты с концентрированной соляной кислотой образуется 2,6-диметил-γ-пирон:



Пример 2

2 *г* дегидрацетовой кислоты всыпают в широкую пробирку из тугоплавкого стекла и добавляют 3,2 *мл* 90%-ной серной кислоты. После непродолжительного перемешивания образуется прозрачный вишнево-красный раствор. Пробирку погружают в масляную баню, нагретую до 145—150° (температура жидкости не должна превышать 135—138°). Раствор нагревают, при постоянном перемешивании, до тех пор (5—7 минут), пока при выливании капли его в холодную воду не перестанет выпадать осадок. Во время нагревания выделяется уксусная кислота. Горячий раствор выливают, при энергичном перемешивании, в 25 *мл* воды со льдом. Через некоторое время выпадает кристаллический осадок сырого 6-метилпиронона. Осадок после отсасывания и сушки кипятят с 50 *мл* абсолютного эфира и после фильтрации перекристаллизовывают из воды (добавляя в случае надобности активированный уголь). После очистки получают 0,5—1 *г* бесцветных игл с т. пл. 186—189°.

Пример 3

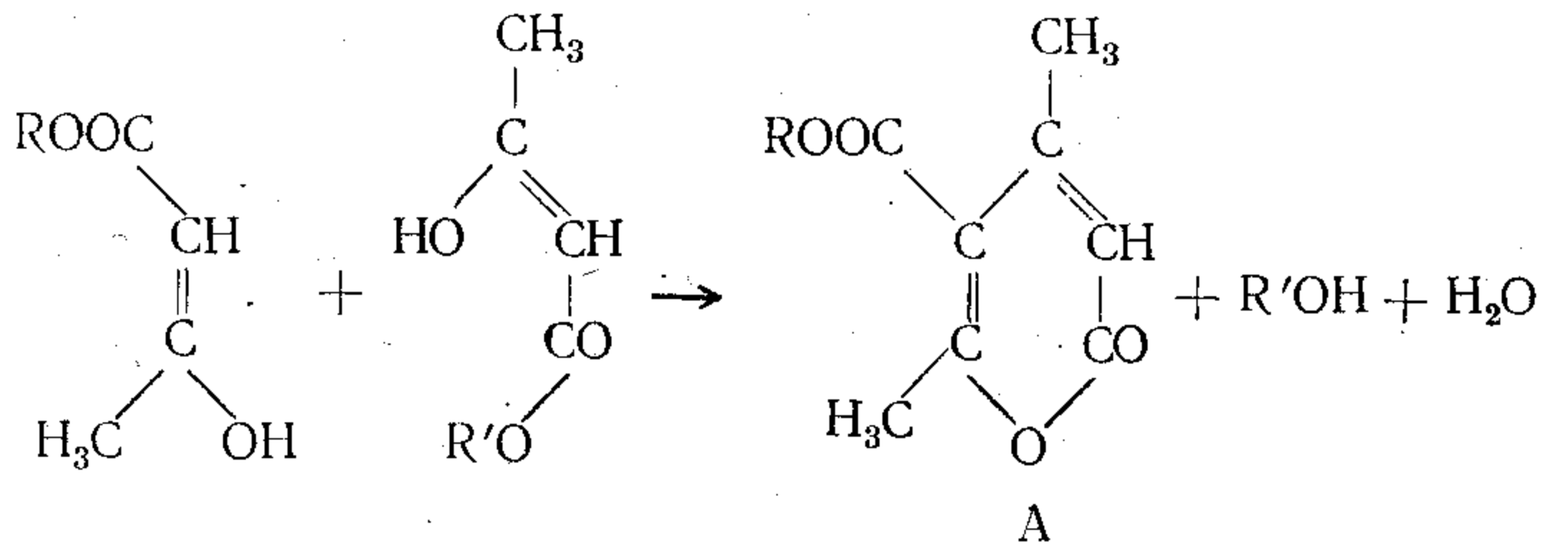
2,5 *г* дегидрацетовой кислоты нагревают с 25 *мл* концентрированной соляной кислоты в колбе с обратным холодильником 0,5—1 час. Дегидрацетовая кислота плавится и постепенно переходит в раствор. Во время реакции наблюдается сначала энергичное, затем более слабое выделение пузырьков газа (CO_2). По охлаждении смесь нейтрализуют раствором карбоната натрия и экстрагируют эфиром. Экстракт промывают водой и сушат над сульфатом натрия. После испарения эфира получают 1—1,2 *г* бесцветного кристаллического осадка сырого 2,6-диметил-γ-пирона. После кристаллизации из петролейного эфира или гексана получают около 1 *г* продук-

та, кристаллизующегося в виде бесцветных, блестящих игл с т. пл. 136—137°. 2,6-Диметил-γ-пирон очень легко сублимируется при 120—130°; после возгонки продукт плавится при 137—138°.

ЦИКЛИЗАЦИЯ АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА В КИСЛОЙ СРЕДЕ

При температуре 10—50° ацетоуксусный эфир и его производные под действием концентрированной серной кислоты циклизуются с образованием производных 4,6-диметил-α-пирона. Таким образом, из самого ацетоуксусного эфира получается 5-карбокси-4,6-диметил-α-пирон (изодегидрацетовая кислота) наряду с 5-карбэтокси-4,6-диметил-α-пироном (этиловым эфиром изодегидрацетовой кислоты).

Эта реакция заключается в альдольной конденсации двух молекул ацетоуксусного эфира с одновременным отщеплением молекул воды и спирта:



A

I. $R = R' = C_2H_5$

II. $R = H, \quad R' = C_2H_5$

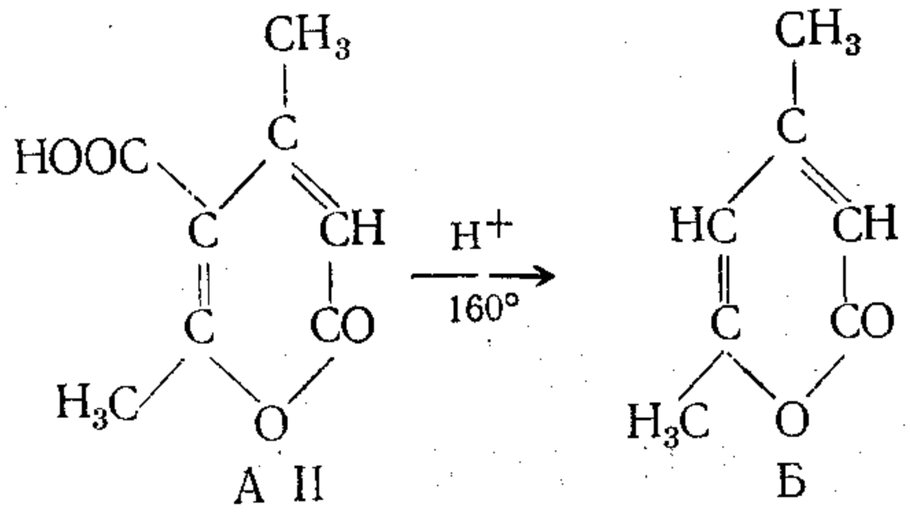
Образование наряду с эфиром изодегидрацетовой кислоты (AI) свободной кислоты (AII) объясняется[2] постепенным гидролизом ацетоуксусного эфира в кислой среде и последующей конденсацией молекулы ацетоуксусной кислоты с молекулой ее эфира по приведенной схеме ($R = H$, $R' = C_2H_5$).

Пример 4

10 *г* свежеперегнанного ацетоуксусного эфира медленно растворяют, при перемешивании, в 20 *мл* концентрированной серной кислоты. Температура жидкости не должна превышать 30°. Раствор выдерживают в замкнутом сосуде 10—14 дней при 20—30°, затем реакционную смесь переливают в делительную воронку, содержащую 100 *мл* воды со льдом. Сильнокислый раствор экстрагируют эфиром, последний промывают несколько раз водой и экстрагируют насыщенным раствором карбоната натрия или калия. Водный слой, содержащий соль изодегидрацетовой кислоты, промывают чистым эфиром и подкисляют 10%-ной соляной кислотой. Выпавший осадок сырой изодегидрацетовой кислоты отсасывают и кристаллизуют из кипящей воды. Получают 1,5—2 *г* кристаллического продукта с т. пл. 154—155°. Эфирный раствор промывают водой, сушат над сульфатом натрия и после отгонки эфира получают 1,5—2 *г* этилового эфира изодегидрацетовой кислоты в виде желтого масла, затвердевающего в желтоватую кристаллическую массу с т. пл. 17—18°.

Изодегидрацетовая кислота при нагревании выше температуры плавления или выше 160° в концентрированной серной кислоте легко де-

карбоксилируется, превращаясь в 4,6-диметил-α-пирон (Б):



А II Б

Пример 5

2 *г* изодегидрацетовой кислоты в пробирке из тугоплавкого стекла растворяют в 3,2 *мл* концентрированной серной кислоты. Пробирку погружают в масляную баню, нагретую до 170—180°. Температура жидкости в пробирке не должна превышать 160—170°. При нагревании раствор следует энергично перемешивать. Раствор нагревают до тех пор, пока не перестанут выделяться пузырьки углекислого газа (около 10—15 минут). Затем смесь разбавляют 5—10 *мл* воды со льдом и 8 раз экстрагируют 100 *мл* эфира, порциями по 10—15 *мл*. Эфирные экстракты объединяют, промывают несколько раз малыми порциями воды и сушат над хлористым кальцием. После отгонки эфира получают 1—1,2 *г* сырого 4,6-диметил-α-пирона, загрязненного непрореагировавшей изодегидрацетовой кислотой.

Сырой продукт, отжатый на пористой фарфоровой плитке, перекристаллизовывают из петролейного эфира (т. кип. 30—50°). Температура плавления чистого 4,6-диметил-α-пирона равна 51—52°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Arndt, Ber., **69**, 2374 (1936).
2. R. Richard, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3531 (1951).

ГЛАВА XXXII

РЕАКЦИЯ ГРИНЬЯРА*

Магний реагирует в среде сухого эфира со многими галоидными алкилами и галоидными арилами, образуя магнийорганические соединения; последние легко присоединяются к ненасыщенным соединениям, в особенности к веществам, содержащим кратные связи между атомом углерода и атомом какого-либо другого элемента. Реакции с магнийорганическими соединениями называются реакциями Гриньяра.

Основным условием успешного выполнения реакции Гриньяра является тщательная очистка реактивов, и прежде всего—абсолютная безводность среды. Даже следы влаги разлагают магнийорганические соединения на углеводород и основной галогенид магния:

$$RMgX + HOH \longrightarrow RH + Mg(OH)X$$

Так же как и вода, действуют все вещества, содержащие в молекуле так называемый подвижный водород, например спирты, первичные и вторичные амины, кислоты и т. п.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ГАЛОГЕНИДЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ РЕАКЦИИ ГРИНЬЯРА

Для удаления загрязнений, содержащих подвижный атом водорода, прежде всего воды, кислот и спиртов, галогенид промывают несколько раз водой, сушат над хлористым кальцием и перегоняют непосредственно перед введением его в реакцию.

Легкость вступления в реакцию уменьшается в ряду галоидов от иода к хлору.

Однако при использовании иодидов достигаются худшие выходы, чем при применении соответствующих бромидов или хлоридов. Это объясняется протеканием побочной реакции, которая приводит к образованию углеводородов и с наибольшей скоростью протекает в случае иодидов:

$$RMgJ + RJ \longrightarrow MgJ_2 + R_2$$

Наиболее легко вступают в эту реакцию высшие алифатические иодиды, особенно вторичные и третичные. Исключение составляет иодистый метил, который широко применяют для реакции Гриньяра потому, что он в отличие от бромистого и хлористого метилов представляет собой жидкость. В остальных случаях обычно применяют бромпроизводные.

Алифатические бромиды реагируют с магнием бурно, ароматические—медленнее, но тоже легко; исключение составляет α-бромнафталин, довольно трудно реагирующий с магнием.

Хлористые алкилы реагируют, как правило, трудно. Магний можно активировать, добавляя к реакционной смеси небольшое количество иода или применяя магний в виде мелкой стружки; реакция в этих слу-

---

* Обработал J. Woliński.

чаях протекает почти так же быстро, как с соответствующим бромидом. Легче всего реагируют хлористые бензил и аллил. Ароматические хлорпроизводные ввиду малой скорости реакции с ними употребляются в лабораторной практике крайне редко.

Выходы магнийорганических соединений обычно достигают 80—99% от теоретического; исключение составляют некоторые вторичные и третичные галоидопроизводные, например третичный иодистый бутил и вторичный бромистый амил, дающие выход конечных продуктов около 25%[1]. Это объясняется течением побочных реакций, приводящих к образованию ненасыщенных углеводородов[2].

Некоторые дигалоидопроизводные, например иодистый метилен, бромистый метилен и высшие гомологи, начиная с 1,4-дибромбутана, реагируют с магнием, образуя производные типа $XMg(CH_2)_nMgX$[3]. 1,2-Дибромэтан[4] и 1,3-дибромпропан[5] образуют при этой реакции только ненасыщенные углеводороды. В ароматическом ряду такие соединения удается получить только из дииодпроизводных[6—8]. Исключение составляет 3,4-дибромтолуол, в котором реагируют оба атома брома[9].

Для увеличения реакционной способности ароматических дигалоидопроизводных Гриньяр[10] и другие авторы[11] применили так называемую сонаправляющую реакцию, заключающуюся в том, что к раствору, кроме ароматического дигалоидопроизводного, добавляют некоторое количество энергично реагирующего галоидного алкила, например бромистого этила. Такой вспомогательный реагент облегчает реакцию благодаря промежуточному образованию легко растворимых комплексов. Этим способом в присутствии бромистого этила из *n*-дибромбензола получают *n*-фенилендимагнийдибромид[10].

Особый способ получения магнийорганических производных заключается во взаимодействии алкилмагнийгалогенидов с углеводородами или гетероциклическими соединениями, содержащими подвижный атом водорода, например с ацетиленом, инденом, флуореном, циклопентадиеном, пирролом, индолом, карбазолом и многими их производными. Чаще всего этот метод применяется для получения магнийорганических соединений ацетилена[12—14].

$$2C_2H_5MgBr + HC{\equiv}CH \longrightarrow 2C_2H_6 + BrMgC{\equiv}CMgBr$$

В отличие от реакции с магнийгалоидалкилами ацетилен реагирует только с одной молекулой фенилмагнийбромида:

$$C_6H_5MgBr + HC{\equiv}CH \longrightarrow C_6H_6 + HC{\equiv}CMgBr$$

РАСТВОРИТЕЛИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ РЕАКЦИИ ГРИНЬЯРА

Наилучшими растворителями для реакции Гриньяра являются простые эфиры, образующие с продуктом реакции хорошо растворимые комплексы. Кроме диэтилового эфира, применяют также дипропиловый, диизопропиловый, дибутиловый, диамиловый и диизоамиловый эфиры, а также анизол[15]. Применение высших эфиров рекомендуется в тех случаях, когда реакцию необходимо проводить при высокой температуре. Иногда образовавшееся магнийорганическое соединение оказывается нерастворимым в эфире; в таких случаях добавляют другие растворители, например бензол, толуол или ксилол. Иногда первую стадию реакции проводят в диэтиловом эфире, затем эфир отгоняют, к остатку добавляют другой растворитель и таким образом повышают температуру реакции[16].

Наиболее часто употребляемым растворителем для реакции Гриньяра является тщательно высушенный диэтиловый эфир. Хранить его следует в склянках из темного стекла над натрием, поверхность которого

должна быть блестящей, что свидетельствует о сухости растворителя. Для реакции Гриньяра применяют 0,5—1 *л* растворителя на 1 моль галоидопроизводного.

МАГНИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫЙ ДЛЯ РЕАКЦИИ ГРИНЬЯРА

В случае легко реагирующих бромистых и иодистых алкилов магний применяют в виде довольно грубой стружки, так называемой «стружки для реакции Гриньяра». Для более трудно реагирующих веществ применяют мелкие опилки или даже порошок. В исключительных случаях магний заменяют алюминием или сплавом магния с алюминием—«элektроном»[17, 18].

Магний следует сушить сначала 30 минут при 60—80°, затем—в вакуум-эксикаторе и хранить в герметически закупоренных стеклянных банках.

В случае трудно реагирующих галогенидов магний необходимо перед началом реакции активировать. Рассчитанное количество магния и несколько кристалликов иода помещают в колбу, в которой предполагается вести реакцию. Колбу нагревают непосредственно малым пламенем, пока она не заполнится парами иода. Затем нагревание прерывают и после охлаждения в колбу вводят остальные реагенты, требуемые для проведения данной реакции[19]. Можно активировать магний также и другим способом, а именно инициировать реакцию при помощи легко реагирующего галогенида, например бромистого этила. Начавшуюся с бромистым этилом реакцию прерывают охлаждением, раствор выливают из колбы, а магний промывают сухим эфиром и немедленно приступают к проведению требуемой реакции.

ВЫПОЛНЕНИЕ РЕАКЦИИ

Реакцию Гриньяра проводят в колбе с хорошо действующим обратным холодильником и капельной воронкой. При работе с большими количествами следует применять механическое перемешивание. Как холодильник, так и капельная воронка должны быть закрыты хлоркальциевыми трубками.

Не следует применять мягких резиновых пробок, которые набухают от эфира. Ни пробки, ни какие-либо другие соединения прибора нельзя смазывать глицерином.

Ввиду возможного бурного протекания реакции емкость сосуда должна быть относительно большой (1,5—2 *л* на 1 моль галоидалкила). Колбу помещают в большой водяной бане, которая служит для охлаждения в случае слишком бурной экзотермической реакции. Если реакция не начинается самопроизвольно, исходные вещества следует нагреть на этой же бане.

На 1 моль галоидалкила или галоидарила берут обычно 1 грамм-атом магния. Однако в некоторых случаях, когда главная реакция сопровождается побочными, применяют 10—15%-ный избыток магния.

Магний заливают в колбе соответствующим количеством сухого эфира, затем из капельной воронки вводят $^1/_{20}$—$^1/_{10}$ часть предназначенного для реакции эфирного раствора галоидалкила и ожидают начала реакции. Если в течение нескольких минут реакция не начнется, колбу слегка подогревают. В случае трудно реагирующих веществ в колбу вводят несколько кристалликов (0,1—0,2 *г*) иода. Если реакция не начинается, несмотря на подогревание и введение иода, то единственным средством, дающим возможность исправить положение, является приготовление реактива Гриньяра (например, из бромистого этила) в отдельном сосуде и введение полученного раствора в колбу, в которой предполагается про-

ведение реакции. Введенный реактив Гриньяра удаляет следы активного водорода, и этим облегчается начало реакции.

Начало реакции узнается по разогреванию эфира, исчезновению окраски иода и помутнению раствора.

После начала реакции эфирный раствор галоидалкила вводят с такой скоростью, чтобы эфир слегка кипел. Следует остерегаться введения больших порций реактива сразу, так как это может вызвать слишком бурную реакцию, которой нельзя будет управлять. Лучшие выходы достигаются при медленном введении галоидалкила, что иллюстрируется следующими данными[20]:

n-C_4H_9MgCl

Время приливания, минуты	5	10	20	30	40
Выход, %	20,0	37,9	65,8	78,8	84,0

C_6H_5MgBr

Врема приливания, минуты	1,50	2,25	3,00	3,75	4,50	5,25
Выход, %	33,0	43,9	55,7	63,2	71,8	75,3

После введения всего количества раствора галоидалкила кипение постепенно прекращается; тогда содержимое колбы нагревают на водяной бане 0,5—2 часа, причем почти все количество взятого в реакцию магния должно перейти в раствор. Эфирный раствор магнийорганического соединения обычно бывает мутным, серым или коричневатым. В темноте и без доступа воздуха такой раствор можно хранить в течение многих месяцев[21]. Однако удобнее и целесообразнее употреблять его тотчас же после приготовления.

К охлажденному раствору магнийгалоидопроизводного медленно, по каплям, прибавляют эфирный, бензольный или толуольный раствор второго компонента. Если магнийорганическое соединение должно находиться в реакционной смеси в недостатке, применяют обратный порядок смещения компонентов, т. е. в раствор второго компонента по каплям приливают раствор реактива Гриньяра.

Реакцию проводят при различных температурах в зависимости от ее специфических особенностей. Чаще всего смесь охлаждают или же поддерживают комнатную температуру. Если реакция требует нагревания, эфир заменяют вышекипящим растворителем или же нагревают остаток после отгонки эфира[22, 23].

Продукт реакции гидролизуют водой, подкисленной серной, соляной или уксусной кислотой; воду добавляют осторожно, при охлаждении. Количество кислоты берут из расчета на взятое количество магния. Чаще всего кислоту применяют 10—15%-ную.

Часто продукт реакции разлагают раствором хлористого аммония или даже сухим хлористым аммонием[24].

Образовавшиеся после гидролиза два слоя разделяют. Водный слой, если нужно, экстрагируют эфиром; эфир после высушивания отгоняют, а оставшееся вещество очищают перегонкой или кристаллизацией.

ВАЖНЕЙШИЕ СЛУЧАИ ПРИМЕНЕНИЯ РЕАКЦИИ ГРИНЬЯРА

Получение углеводородов. Магнийорганические соединения бурно реагируют с веществами, содержащими активный атом водорода, образуя углеводороды:

$$RMgX + H_2O \longrightarrow RH + XMgOH$$
$$RMgX + NH_3 \longrightarrow RH + XMgNH_2$$
$$2RMgX + NH_4Cl \longrightarrow 2RH + XMgCl + XMgNH_2$$
$$RMgX + HCl \longrightarrow RH + XMgCl$$

Аналогично реагируют спирты, фенолы, оксимы, первичные и вторичные амины, амиды и т. п.

На этом свойстве соединений Гриньяра основан метод количественного определения подвижного водорода по Церевитинову—Чугаеву[25, 26] и Терентьеву[27].

Метод определения заключается в том, что на анализируемое вещество действуют в среде диамилового эфира метилмагнийиодидом и измеряют объем выделившегося метана:

$$CH_3MgJ + RH(\text{подвижный}) \longrightarrow CH_4 + RMgJ$$

К получению углеводородов приводит также реакция магнийорганических соединений с галоидопроизводными:

$$RMgX + R'X \longrightarrow R{-}R' + MgX_2$$

Эта реакция протекает при температуре 60—100°, но в случае производных алифатического ряда выходы, как правило, очень малы[28—32].

Арилированные третичные спирты с избытком реактива Гриньяра дают ненасыщенные углеводороды, например:

$$(C_6H_5)_2C(OH){-}C_2H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2C{=}CHCH_3 + H_2O$$

При проведении реакции Гриньяра всегда побочно образуются углеводороды типов R—H и R—R.

Получение спиртов. При действии карбонильных соединений на реактив Гриньяра получаются спирты.

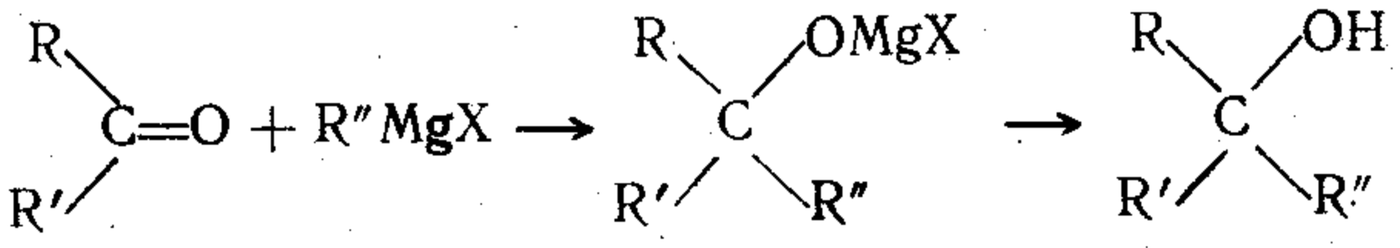
Реакция протекает исключительно легко и ведет к образованию галоидомагниевых алкоголятов, которые гидролизуются водой:

$$RO\,MgX + H_2O \longrightarrow XMgOH + ROH$$

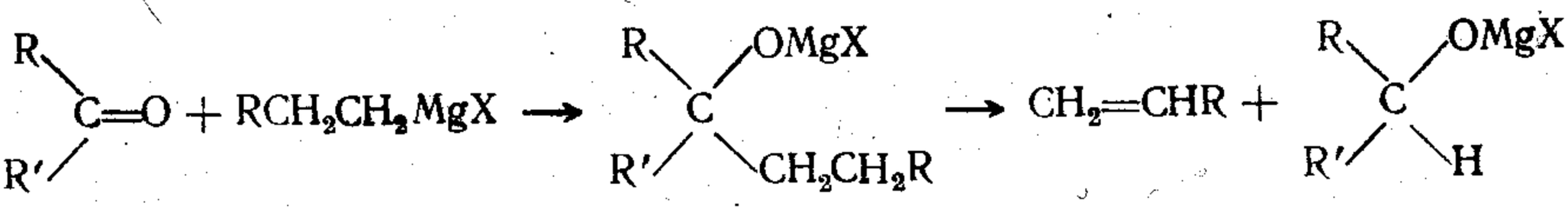
Этот метод чаще всего применяют для получения третичных спиртов. Следует, однако, помнить о сравнительно хорошей растворимости спиртов в воде и, следовательно, о необходимости экстрагировать после гидролиза водный слой эфиром или бензолом.

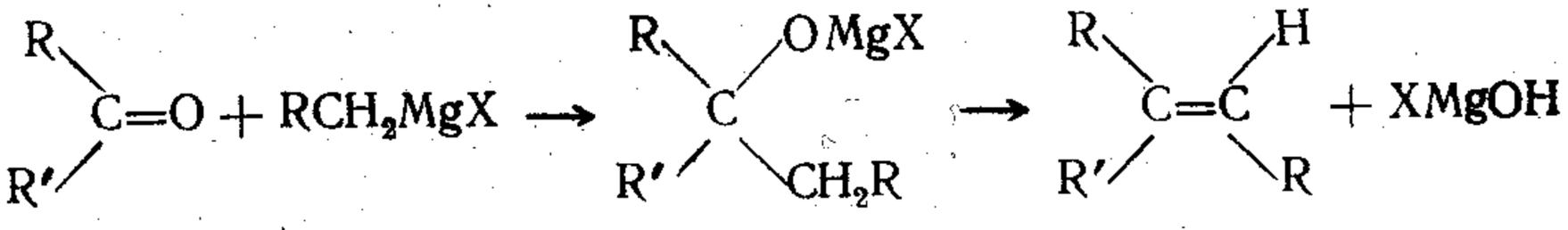
Третичные спирты можно получать различными способами:

1) **Из кетонов**:



При этом побочно образуются углеводороды[33—35], например:

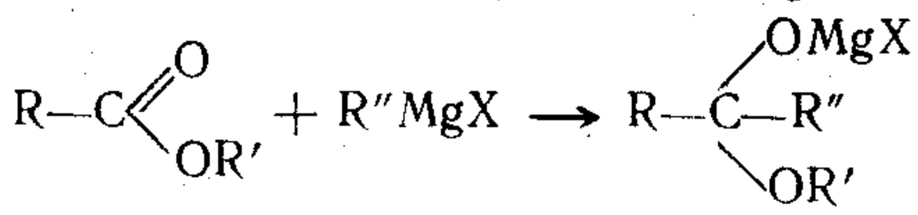


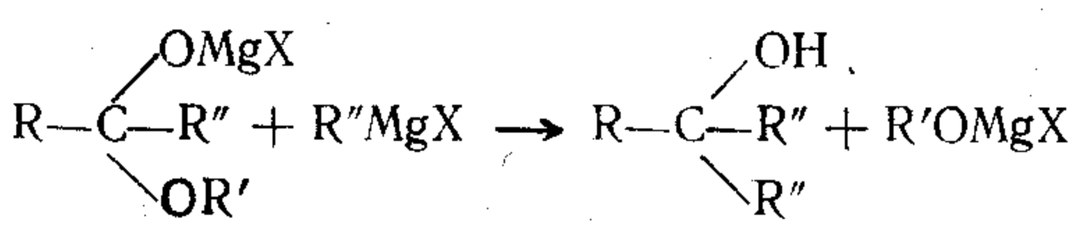


и далее:

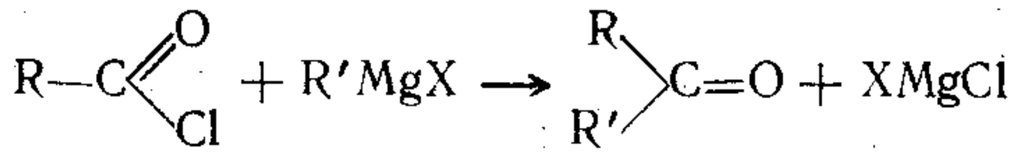
$$XMgOH + RCH_2MgX \longrightarrow XMgO\,MgX + RCH_3$$

2) **Из сложных эфиров**, причем реакция протекает в две стадии[36]:



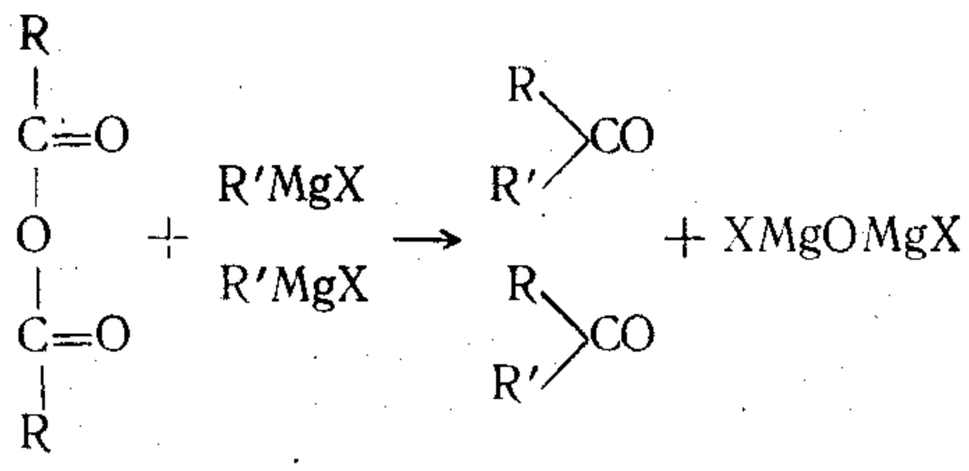


3) **Из хлорангидридов кислот**:



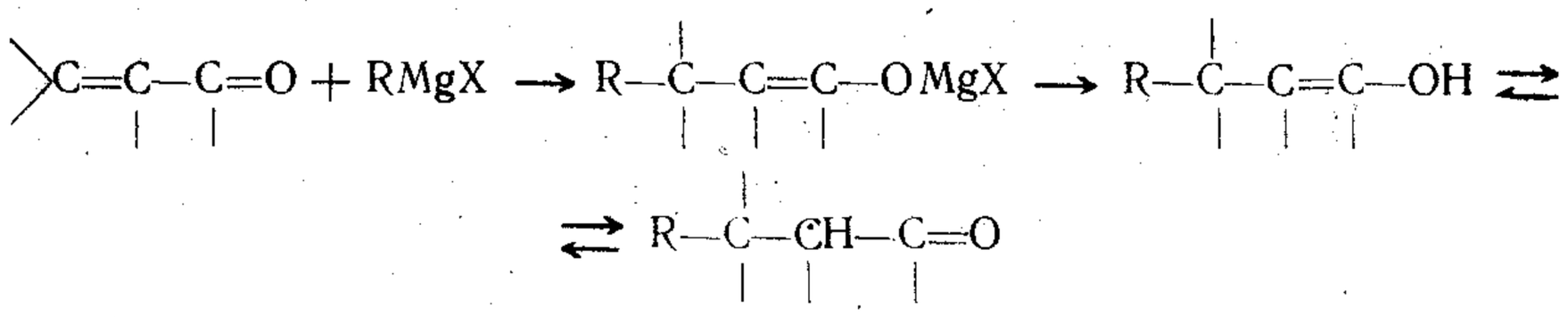
и дальше, как в случае кетонов.

4) **Из ангидридов кислот:**



и дальше, как в случае кетонов.

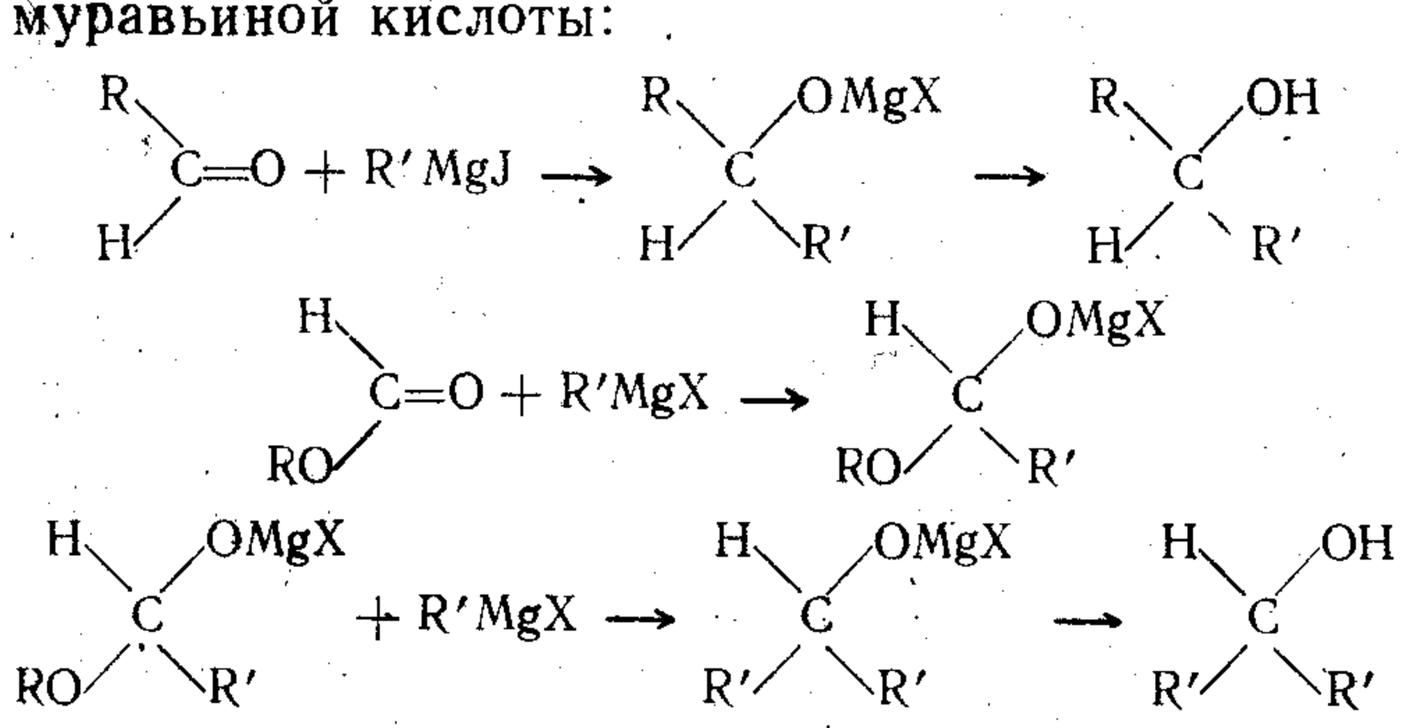
Эфиры непредельных кислот ведут себя при реакции Гриньяра аналогично предельным, если кратная связь не находится в непосредственной близости к карбоксильной группе. Эта оговорка относится также и к другим соединениям, реагирующим с реактивом Гриньяра. В случае сопряженной системы двойных связей >C=C—C=O магнийорганические соединения присоединяются в положение 1,4:



В результате этой реакции образуется насыщенное соединение, которое может реагировать дальше[37].

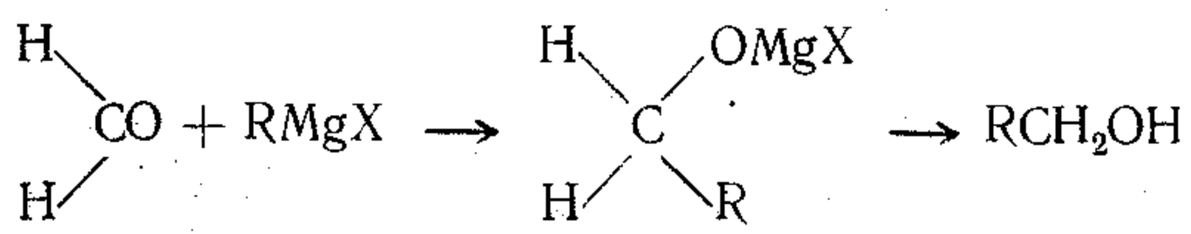
В случае галоидкетонов, эфиров галоидокислот и т. п. прежде всего вступает в реакцию карбонильная группа C=O[38, 39]. Однако эфиры хлормуравьиной кислоты реагируют вопреки этому правилу, образуя эфиры карбоновых кислот[40].

Вторичные спирты получаются так же, как и третичные, из альдегидов или эфиров муравьиной кислоты:



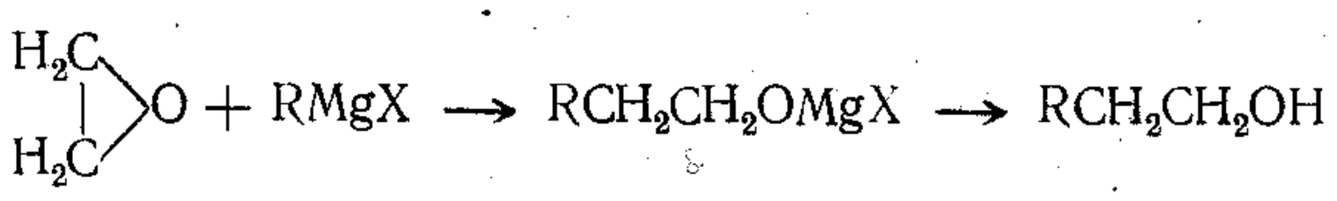
Первичные спирты также могут быть получены из различных исходных продуктов:

1) Из формальдегида:



Полимеры формальдегида (например, триоксиметилен) реагируют очень медленно, поэтому необходимо подобрать соответствующий растворитель для повышения температуры реакции и создания условий для деполимеризации[15, 41]. Применение газообразного формальдегида очень облегчает проведение реакции[42—44].

2) Из окисей алкиленов:



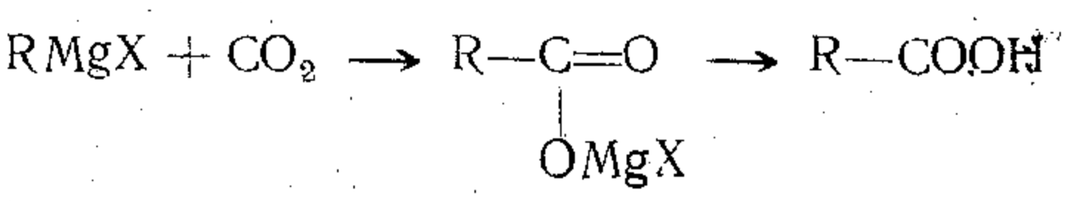
Эта реакция протекает исключительно легко[45—48].

3) **Из галоидгидринов**. Галоидгидрины особенно удобны для получения ароматических первичных спиртов. Реакция протекает в две стадии[49]:

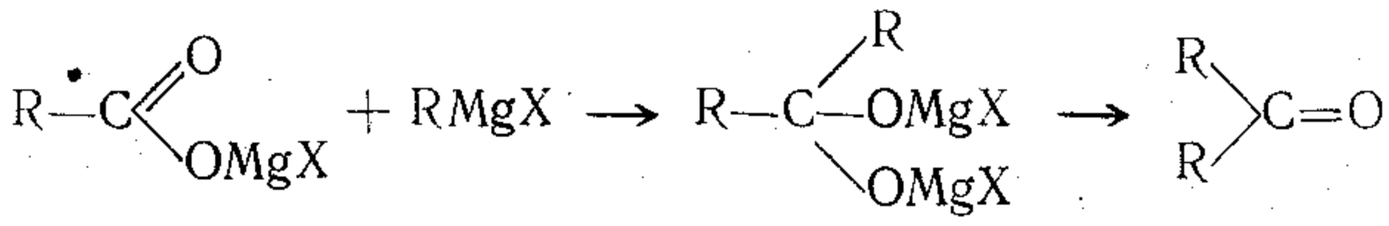
$$C_6H_5MgBr + ClCH_2CH_2OH \longrightarrow C_6H_6 + ClCH_2CH_2OMgBr$$

$$C_6H_5MgBr + ClCH_2CH_2OMgBr \longrightarrow MgClBr + C_6H_5CH_2CH_2OMgBr \longrightarrow C_6H_5CH_2CH_2OH$$

Получение карбоновых кислот. Карбоновые кислоты образуются при пропускании сухой двуокиси углерода через эфирный раствор магнийорганического соединения[50]:



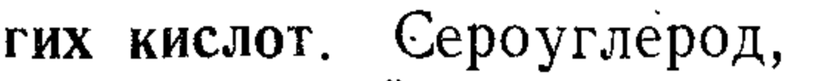
Двуокись углерода следует тщательно высушивать, пропуская ее через слой хлористого кальция, а затем через слой пятиокиси фосфора. Ток двуокиси углерода должен подаваться очень медленно, так как возможна побочная реакция, ведущая к образованию кетонов и третичных спиртов:



и т. д.

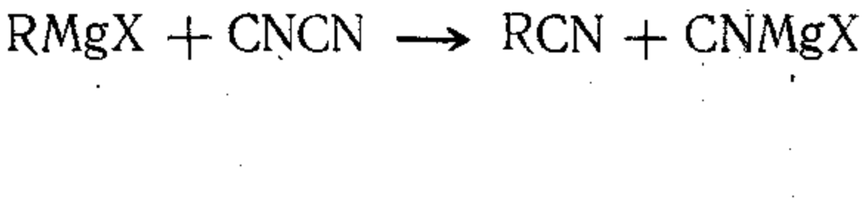
Насыщение двуокисью углерода следует проводить при температуре от —10 до 0°, так как эта реакция экзотермична, что может привести к испарению эфира.

Эфиры кислот можно получать из эфиров хлормуравьиной кислоты[40]:



Получение других кислот. Сероуглерод, сероокись углерода и двуокись серы реагируют с магнийорганическими соединениями так же, как и двуокись углерода. При этом получаются дитиокислоты RCSSH, тиокислоты RCOSH и сульфиновые кислоты RSOOH[51—54].

Получение нитрилов. При действии хлорциана или дициана на магнийорганические соединения легко получаются нитрилы:



Так реагируют, однако, лишь те магнийорганические соединения, которые содержат первичный алкильный или арильный радикал[55, 56].

Получение кетонов из нитрилов. Реакция протекает в две стадии:

$$RCN + R'MgX \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C{=}NMgX$$

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C{=}NMgX \xrightarrow{+H_2O} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C{=}O + XMgOH + NH_3$$

Если гидролиз проводить осторожно действием хлористого аммония, можно выделить промежуточный продукт—кетимин $R{-}\underset{\displaystyle R'}{\overset{\displaystyle |}{C}}{=}NH$[57, 58].

Получение альдегидов. Альдегиды образуются при действии на магнийорганические соединения эфиров ортомуравьиной кислоты. В первой стадии реакции образуются ацетали, которые далее в кислой среде гидролизуются с образованием альдегидов. Образовавшиеся ацетали могут также реагировать далее, образуя простые эфиры:

$$HC(OC_2H_5)_3 + RMgX \longrightarrow RCH(OC_2H_5)_2 + XMgOC_2H_5$$

$$RCH(OC_2H_5)_2 + H_2O \longrightarrow RCHO + C_2H_5OH$$

Альдегиды можно получать также, исходя из производных формамида, например:

$$HCON(CH_3)_2 + RMgX \longrightarrow R{-}\underset{\displaystyle N(CH_3)_2}{\overset{\displaystyle |}{CH}}{-}OMgX \xrightarrow{+H_2O} RCHO + (CH_3)_2NH + XMgOH$$

245. МЕТИЛЭТИЛФЕНИЛКАРБИНОЛ*

$$C_2H_5Br + Mg \longrightarrow C_2H_5MgBr$$

$$C_2H_5MgBr + C_6H_5COCH_3 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 & OMgBr \\ & C \\ C_2H_5 & CH_3 \end{matrix} \quad (\text{см.}^{59-62})$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 & OMgBr \\ & C \\ C_2H_5 & CH_3 \end{matrix} + H_2O \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 & OH \\ & C \\ C_2H_5 & CH_3 \end{matrix} + Mg(OH)Br$$

Реактивы		Аппаратура	
Бромистый этил (см. работу 140, стр. 423)	10,9 *г*	Колба круглодонная	емк. 250 *мл*
Ацетофенон (см. работы 66, стр. 303, и 67, стр. 304)	9,0 *г*	Форштос двурогий Воронка капельная	емк. 100 *мл*
Эфир абсолютный	55 *мл*	Холодильник обратный, пятишариковый	
Серная кислота, 20%-ная	75 *мл*	Трубка хлоркальциевая	
Магний, в порошке	2,5 *г*	Баня водяная	
Эфир	60 *мл*	Баня масляная	
Сода, 10%-ный раствор	20 *мл*	Воронка делительная	емк. 250 *мл*
Сульфат натрия, безводный	5,0 *г*	Прибор для перегонки в вакууме	
Лед		Колбы конические	
Соль			

В круглодонную колбу емкостью 250 *мл*, снабженную двурогим форштосом с капельной воронкой и пятишариковым обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 2,5 *г* (0,10 грамм-атома) маг-

* Проверил St. Prebendowski.

ния в порошке, 20 *мл* абсолютного эфира и кристаллик иода. В колбу вводят по каплям раствор 10,9 *г* (0,10 моля) бромистого этила (примечание 1) в 30 *мл* абсолютного эфира со скоростью около 1 капли в 2 секунды. Вскоре начинается реакция и эфир закипает. Скорость приливания бромистого этила регулируют так, чтобы эфир кипел интенсивно, но не слишком бурно. Частое встряхивание колбы облегчает течение реакции. Приливание бромистого этила длится около 25 минут (примечание 2). После введения всего бромида реакция течет самопроизвольно еще несколько минут. Когда она прекратится, смесь нагревают еще 0,5 часа на водяной бане при кипении, время от времени встряхивая. После этого неизмененным может остаться только незначительное количество магния, соответствующее взятому избытку (примечание 3).

Полученный раствор Гриньяра охлаждают смесью льда с солью и по каплям, при постоянном встряхивании, приливают 9 *г* (0,075 моля) ацетофенона (примечание 4), сначала очень медленно, затем все быстрее. Падающие в раствор капли с шипением реагируют и вызывают образование белого осадка; постепенно все содержимое колбы превращается в густую серовато-белую массу.

Капельную воронку ополаскивают 5 *мл* абсолютного эфира. Приливание ацетофенона длится около 15 минут (примечание 5). Колбу оставляют на 0,5 часа в охлаждающей смеси, после чего в нее всыпают горсть мелко измельченного промытого льда. Затем, при постоянном охлаждении, приливают сначала медленно, а затем довольно быстро 75 *мл* 20%-ной серной кислоты; эфир при этом не должен кипеть. Содержимое колбы постепенно разжижается и разделяется на два почти бесцветных слоя; его перемешивают шпателем до полного растворения осадка и переливают в делительную воронку, в которой отделяют верхний слой, а нижний слой три раза промывают эфиром порциями по 20 *мл*. Соединенные эфирные экстракты промывают 10 *мл* воды, два раза (порциями по 10 *мл*) 10%-ным раствором соды, затем сушат над 5 *г* безводного сульфата натрия (примечание 6).

Сульфат натрия отфильтровывают, эфир отгоняют, а оставшееся слегка окрашенное в оранжевый цвет масло перегоняют в вакууме. Температура кипения главной фракции 93—94,5°/9 *мм* рт. ст.

Выход метилэтилфенилкарбинола—8 *г* (70% теоретического, считая на ацетофенон).

Продукт представляет собой бесцветное, сильно преломляющее свет масло со слабым приятным запахом.

Примечания

1. Бромистый этил должен быть высушен над хлористым кальцием и свежеперегнан (т. кип. 37—38°).

2. Пропись рассчитана на применение магния в порошке. В случае применения магния в виде стружки нет необходимости бромистый этил приливать по каплям; можно и его, и эфир сразу влить в колбу, охлаждая ее в случае необходимости холодной водой (сравни с работой 246, стр. 647).

3. Если остается большое количество непрореагировавшего магния, это свидетельствует о частичном улетучивании бромистого этила вследствие слишком бурной реакции или же о недостаточной очистке и осушке реактивов. В этих случаях самопроизвольная реакция начинается с опозданием, а на стенках колбы появляется белый налет.

4. Ацетофенон должен быть бесцветным и находиться в твердом состоянии при комнатной температуре (т. пл. 20°). В противном случае его следует перегнать в вакууме (т. кип. 84—86°/12 *мм* рт. ст.). Твердый аце-

тофенон перед тем как вылить в капельную воронку расплавляют, слегка подогревая.

5. Во время приливания ацетофенона следует поддерживать низкую температуру реакционной смеси, так как при кипении эфира может протекать дегидратация карбинола с образованием 2-фенилбутена-2.

6. Все операции, вплоть до осушки сульфатом натрия, необходимо выполнять без перерывов; для этого требуется около трех часов.

Другие методы получения

Метилэтилфенилкарбинол получают по методу Гриньяра из ацетофенона действием этилмагнийиодида[63] или же из метилэтилкетона и фенилмагнийбромида[64].

246. ЭТИЛДИФЕНИЛКАРБИНОЛ*

$$C_2H_5Br + Mg \longrightarrow C_2H_5MgBr$$

$$C_2H_5MgBr + (C_6H_5)_2CO \longrightarrow (C_6H_5)_2C(OMgBr)C_2H_5 \quad (\text{см.}^{65-68})$$

$$(C_6H_5)_2C(OMgBr)C_2H_5 + H_2O \longrightarrow (C_6H_5)_2C(OH)C_2H_5 + Mg(OH)Br$$

Реактивы

Бромистый этил (см. работу 140, стр. 423)	10,9 *г*
Магний	2,5 *г*
Бензофенон (см. работы 68, стр. 305, и 69, стр. 306)	18,2 *г*
Эфир, абсолюный	80 *мл*
Серная кислота, 20%-ная	75 *мл*
Эфир	100 *мл*
Сода, 10%-ный раствор	20 *мл*
Петролейный эфир (т. кип. 35—50°)	5 *мл*
Спирт	25 *мл*
Лед	
Соль	
Активированный уголь	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 250 *мл*
Форштос двурогий	
Воронка капельная	емк. 100 *мл*
Холодильник обратный, пятишариковый	
Трубка хлоркальциевая	
Баня водяная	
Воронка делительная	емк. 250 *мл*
Прибор для отгонки эфира, с капельной воронкой	
Воронка Бюхнера малого размера	
Колба Вюрца	
Колбы конические	
Тарелка пористая	

В водяную баню помещают круглодонную колбу емкостью 250 *мл*, снабженную двурогим форштосом; в прямом горле форштоса укрепляют капельную воронку емк. 100 *мл*, а в боковом—обратный холодильник с хлоркальциевой трубкой. В колбу помещают 2,5 *г* (0,10 грамм-атома) магниевой стружки, из капельной воронки вливают раствор 10,9 *г* (0,10 моля) бромистого этила (примечание 1) в 30 *мл* абсолютного эфира и вводят кристаллик иода. Через несколько минут начинается самопроизвольная реакция (примечание 2). Если эфир закипает слишком бурно, колбу охлаждают холодной водой. Самопроизвольная реакция прекращается приблизительно через 20 минут, после чего колбу нагревают на водяной бане еще 45 минут до кипения. Неизмененной должна остаться лишь небольшая часть магния.

Колбу с раствором Гриньяра охлаждают смесью льда с солью, при встряхивании приливают по каплям в течение 45 минут раствор 18,2 *г* (0,10 моля) бензофенона (примечание 3) в 45 *мл* абсолютного эфира и ополаскивают воронку 5 *мл* эфира (примечание 4). Выпадает белый осадок, который, будучи оставлен еще на 0,5 часа, образует под эфиром отдельный слой. После этого всыпают в колбу около 10 *г* промытого льда и, при постоянном охлаждении, приливают по каплям в течение 5—10 минут 75 *мл* 20%-ной серной кислоты. Затем смесь размешивают шпателем

* Проверил St. Prebendowski.

до полного растворения осадка и в делительной воронке отделяют эфирный слой, а водяной слой промывают 5 раз порциями по 20 *мл* эфира. Объединенные эфирные экстракты промывают 10 *мл* воды и дважды порциями по 10 *мл* 10%-ного раствора соды, после чего сушат безводным сульфатом натрия (примечание 5).

Сульфат натрия отфильтровывают, эфир отгоняют на водяной бане из небольшой конической колбы, постепенно вливая в нее раствор через капельную воронку. Маслянистый остаток после охлаждения и растирания стеклянной палочкой превращается в пропитанную маслом кристаллическую массу. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и промывают несколькими миллилитрами петролейного эфира, после чего продукт отжимают на пористой тарелке. Почти совсем белый сырой продукт получается в количестве около 11 *г* и плавится при 86—92°.

Для очистки его нагревают на водяной бане с разбавленным спиртом, беря на каждый грамм продукта 2 *мл* спирта и 0,5 *мл* воды. Если раствор получается мутным, добавляют щепотку активированного угля и фильтруют горячим. По охлаждении и внесении затравки выкристаллизовываются белоснежные призмы и пластинки чистого карбинола. Продукт отсасывают, промывают разбавленным спиртом и сушат на фильтровальной бумаге.

Выход этилдифенилкарбинола—8 *г* (40% от теоретического, считая на бензофенон); т. пл. 94—95°, т. кип. 172°/14 *мм* рт. ст.

Примечания

1. Бромистый этил должен быть высушен над хлористым кальцием и свежеперегнан (т. кип. 37—38°).

2. Задержка начала самопроизвольной реакции свидетельствует о недостаточной чистоте реактивов. В этом случае следует слегка подогреть баню; после начала реакции нагревание нужно прекратить. В случае применения магниевого порошка бромистый этил следует приливать так, как это указано в работе 245, стр. 645.

3. Бензофенон (около 23 *г*) непосредственно перед употреблением нужно перегнать, нагревая перегонную колбу (без холодильника) непосредственно пламенем горелки и собирая фракцию, кипящую в пределах 292—295°, пока дистиллят гонится бесцветным. Затвердевший дистиллят должен иметь резкую точку плавления при 46—47°.

4. Во время приливания бензофенона следует поддерживать низкую температуру реагирующей смеси; в противном случае образующийся броммагниевый алкоголят получаемого карбинола под действием временного избытка реактива Гриньяра превращается в 1,1-дифенилпропен (т. пл. 52°, т. кип. 149°/11 *мм* рт. ст.).

5. Все операции, включая сушку эфирного экстракта безводным сульфатом натрия, длятся около 3,5 часа и должны проводиться без перерыва.

Другие методы получения

Этилдифенилкарбинол получают по методу Гриньяра также из бензофенона и магнийиодэтила в присутствии избытка магния[69]; из пропионовой кислоты[70], ее этилового эфира[71] или хлорангидрида—действием фенилмагнийбромида[72].

Этилдифенилкарбинол получают также в присутствии натрия из бензофенона действием иодистого этила в среде бензола, действием бромистого этила в жидком аммиаке[73] или диэтилртути— в эфире, в атмосфере инертного газа[74].

66. P. Sabatier, M. Murat, C. r., **155**, 1385 (1912).
67. А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, Изв. АН СССР, ОХН, **1941**, 49
68. А. Д. Петров, Е. П. Каплан, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 294.
69. H. Gilman, R. Fothergill, J. Am. Soc., **51**, 3155 (1929).
70. F. N. Peters, F. Griffith, H. E. French, J. Am. Chem. Soc., 47 449 (1925).
71. H. Masson, C. r., **135**, 533 (1902).
72. H. Gilman, R. Fothergill, H. H. Parker, Rec. trav. chim., **48**, 748 (1929).
73. Woostre, J. Am. Chem. Soc., **50**, 1390 (1928).
74. П. П. Шорыгин, Ber., **41**, 2715, 2719 (1908).
75. Houben, **Ber., 35**, 2523 (1902).
76. Н. Д. Зелинский, Ber., **35**, 2694 (1902).
77. Cannizzaro, Ann., **96**, 247 (1855).
78. W. Staedel, Ber., **19**, 1951 (1881).
79. Н. Д. Зелинский и др., Ber., **67**, 301 (1934).
80. Г. Л. Стадников, ЖРФХО, **47**, 2037, 2115, (1915).
81. Anschütz, Hilbert, Ber., **54**, 1856 (1921).
82. Schlenck, Bergmann, Ann., **463**, 24 (1928).
83. С. В. Лебедев, И. Андреевский, А. Матюшкина, Ber., 56, 2349 (1923).
84. Lipp, Ber., **56**, 567 (1923).
85. Gilman, Crawford, J. Am. Chem. Soc., **45**, 554 (1923).
86. Klages, Ber., **35**, 2647 (1902).
87. Lipp, Ber., **56**, 569 (1923).
88. Г. Л. Стадников, Ber., **57**, 7 (1924).
89. Acree, Ber., **37**, 2755 (1904).
90. Gomberg, Cone, Ber., **38**, 2454 (1905).
91. Schmidlin, Triphenylmetyl, Stuttgart, 1914.
92. A. Voged, Practical Organic Chemistry, 1948, p. 774.

ГЛАВА XXXIII

ОКИСЛЕНИЕ*

Окислением называется химическая реакция, заключающаяся в том что в результате потери электронов увеличивается электроположительность окисляемого вещества. Например, этанол, обладающий общим числом валентных электронов 16, окисляясь, превращается в этаналь, обладающий общим числом валентных электронов 14. Процесс окисления противоположен процессу восстановления, во время которого происходит присоединение электронов к восстанавливаемому веществу и тем самым уменьшение его электроположительности.

Окисление ведется при помощи реагентов (окислителей), действие которых заключается в отнятии электронов от окисляемого вещества. Мерой активности окислителя является его электрохимический потенциал. Действие окислителя на органические соединения зависит от его химического характера, а также от химической природы окисляемого вещества, температуры, концентрации реагентов, концентрации ионов водорода и т. д. Например, при окислении анилина хромовой кислотой образуется хинон, перманганатом калия в кислой среде—анилиновый черный, перманганатом калия в нейтральной или щелочной среде—азобензол и нитробензол, хлорноватистой кислотой—нитробензол, а хлорноватой кислотой—*n*-аминофенол. Аналогично при окислении многих органических соединений в зависимости от природы окислителя и условий реакции получаются различные продукты окисления.

В качестве окислителей чаще всего применяются следующие вещества:

1. Перманганат калия
2. Хромовый ангидрид и хромовая смесь
3. Азотная кислота
4. Окислы азота
5. Гипохлориты
6. Хлораты
7. Кислота Каро
8. Персульфаты
9. Надуксусная, надбензойная и мононадфталевая кислоты
10. Тетраацетат свинца
11. Иодная кислота (реакция Малапраде)
12. Висмутат натрия
13. Кислород воздуха
14. Озон
15. Двуокись свинца
16. Двуокись селена
17. *трет*-Бутилхромат
18. Окись серебра
19. Перекись водорода
20. Четырехокись осмия
21. *трет*-Бутилат алюминия

---

* Обработал W. Zacharewicz.

Перманганат калия

Перманганат калия—наиболее часто применяемый окислитель. Он не гигроскопичен в противоположность перманганату натрия и не так энергично окисляет, как перманганат кальция (при действии которого бывают случаи воспламенения окисляемого вещества).

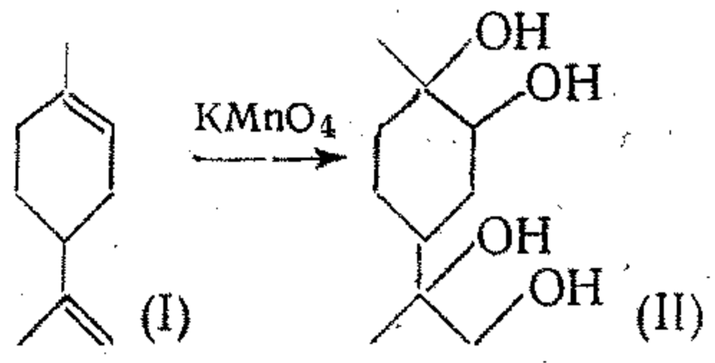
Для окисления применяют водные (иногда ацетоновые) растворы перманганата калия различной концентрации в нейтральной, кислой или щелочной среде.

а) Окисление в нейтральной среде

$$\underset{315,6}{2KMnO_4} + \underset{18}{H_2O} \longrightarrow \underset{173,6}{2MnO_2} + \underset{112}{2KOH} + \underset{48}{3O}$$

Раствор 3,16 *г* $KMnO_4$ в 1 *л* воды соответствует 0,48 *г* активного кислорода.

При действии перманганата калия на соединения, содержащие этиленовые связи, происходит присоединение кислорода и воды к этим связям, в результате чего образуются гликоли (реакция Вагнера)[1]. Например, из этилена образуется этиленгликоль[1], а из лимонена (I)—лимонен-эритрит (II)[2]:



(I) (II)

Окисление перманганатом калия в нейтральной среде применяют, например, при окислении этильной группы, стоящей у ароматического ядра, в ацетильную. Этим методом *п*-этилацетофенон окисляют в *п*-диацетилбензол с выходом 84%.

Нейтральность реакционной среды достигается нейтрализацией образующегося во время реакции едкого кали двуокисью углерода или путем добавления солей магния или алюминия, которые образуют слабощелочные малорастворимые гидроокиси. Полная нейтральность реакционной среды достигается применением в качестве окислителя перманганата магния или перманганата цинка, однако эти реагенты дороги и трудно доступны.

Окисление перманганатом калия в нейтральной среде можно также проводить в ацетоновом растворе (например, окисление тетралина до тетралона).

б) Окисление в щелочной среде. Реакция выражается тем же уравнением, что и при окислении в нейтральной среде. Щелочную среду создает образующееся во время реакции едкое кали; в некоторых случаях к раствору добавляют небольшое количество едкого кали. Этот метод—один из наиболее общепринятых. Его применяют прежде всего для окисления первичных спиртов и альдегидов в соответствующие кислоты[3], а также для окисления алифатических боковых цепей в ароматических и гетероциклических соединениях до карбоксильной группы, причем в результате реакции получается калиевая соль соответствующей кислоты[4]. Перманганат калия в щелочной среде применяют также для окисления метильных групп в ароматических метилкетонах, причем образуются ароматические α-кетокислоты. Этим путем из ацетофенона получают бензоилмуравьиную кислоту[5]. Образующаяся при реакции двуокись марганца обычно адсорбирует значительное количество продукта окисления, поэтому ее необходимо тщательно промывать или кипятить с подходящим растворителем.

в) Окисление в кислой среде. Реакцию окисления перманганатом калия в кислой среде чаще всего ведут в присутствии серной кислоты:

$$\underset{315,6}{2KMnO_4} + \underset{294}{3H_2SO_4} \longrightarrow \underset{174}{K_2SO_4} + \underset{301,6}{2MnSO_4} + \underset{54}{3H_2O} + \underset{80}{5O}$$

Раствор 3,16 *г* $KMnO_4$ в 1 *л* воды соответствует 0,8 *г* активного кислорода.

Окисление перманганатом калия в кислой среде применяют значительно реже, чем в щелочной. Этим методом пользуются в специальных случаях, например при окислении группы —NHOH в NO_2[6].

Окисление боковых цепей ароматических и гетероциклических соединений перманганатом калия в кислой среде часто сопровождается декарбоксилированием[7]. Частным случаем применения перманганата калия в кислой среде является окисление фенильных групп, связанных с атомом азота в гетероциклических кольцах, сопровождающееся одновременным декарбоксилированием образующихся COOH-групп. Например, 1-фенил-3-метилпиразол окисляется в 3-метилпиразол[8, 9]. В фенилпиридинах в зависимости от природы применяемого окислителя окисляется бензольное или пиридиновое кольцо; так, при окислении перманганатом калия в кислой среде фенилпиридин дает пиридинкарбоновую кислоту, а в щелочной среде—бензойную[10]. При окислении перманганатом калия в кислой среде гетероциклических соединений, содержащих конденсированные бензольные кольца, сохраняются гетероциклические ядра

Хромовый ангидрид и хромовая смесь

Хромовый ангидрид и хромовая смесь, как и перманганат калия, относятся к наиболее часто применяемым окислителям. Хромовый ангидрид применяется в виде раствора в уксусной кислоте, бихроматы—в растворе разбавленной серной кислоты. Смесь, состоящая из 1 моля бихромата, 4 молей серной кислоты и соответствующего количества воды, называется хромовой смесью Бекмана (из $K_2Cr_2O_7$) или Килиана (из $Na_2Cr_2O_7$):

$$\underset{200}{2CrO_3} \longrightarrow \underset{152}{Cr_2O_3} + \underset{48}{3O}$$

20 *г* хромового ангидрида дают 4,8 *г* активного кислорода.

Окисление проводят как на холоду, так и при повышенной температуре. Окрашивание реакционной массы в зеленый цвет (Cr_2O_3) указывает на окончание реакции. Хромовый ангидрид применяют в следующих случаях: а) для окисления ароматических углеводородов в соответствующие хиноны, например антрацена в антрахинон[11]; б) для окисления метиновых групп, например окисления трифенилметана в трифенилкарбинол[12]; в) для окисления боковых цепей ароматических соединений до карбоксильных групп, например получения галоидотолуолкарбоновых кислот из галоидоксилолов[13]; г) для окисления вторичных спиртов в соответствующие кетоны, например окисления тропина в тропинон[14]:

$$\underset{294}{K_2Cr_2O_7} + \underset{392}{4H_2SO_4} \longrightarrow \underset{174}{K_2SO_4} + \underset{392}{Cr_2(SO_4)_3} + \underset{72}{4H_2O} + \underset{48}{3O}$$

29,4 *г* бихромата калия соответствует 4,8 *г* активного кислорода.

100 *г* хромовой смеси Бекмана (состоящей из 60 *г* бихромата калия, 80 *г* концентрированной серной кислоты и 270 *г* воды) соответствует 2,4 *г* активного кислорода. Хромовую смесь применяют для окисления первичных и вторичных спиртов, причем в зависимости от характера окисляемого спирта реакцию ведут при различных температурах. Если хромовую смесь добавлять к окисляемому веществу постепенно, при перемешива-

нии или встряхивании, то реакцию можно проводить при не слишком высоких температурах, причем выходы продуктов реакции значительно возрастают (например, из ментола получают ментон с выходом 83—85%[15]).

Боковые цепи ароматических соединений под действием хромовой смеси окисляются в карбоксильные группы (например, *п*-нитротолуол окисляется в *п*-нитробензойную кислоту[16]).

Известны также случаи окисления хромовой смесью ароматических соединений с боковыми цепями до ароматических альдегидов[17].

Для окисления ароматических углеводородов в соответствующие кислоты необходимо применять избыток серной кислоты, а часто—повышать температуру к концу реакции. Реакционную смесь подщелачивают и отделяют не вошедший в реакцию углеводород, а затем для выделения кислоты вновь подкисляют минеральной кислотой. Хромовая смесь окисляет также метиленовую и метиновую группы, связывающие ароматические кольца (например, дифенилметан—в бензофенон[18], трифенилметан—в трифенилкарбинол[19]).

Ароматические амины окисляются хромовой смесью в соответствующие хиноны (например, из анилина образуется *п*-бензохинон[20]).

Азотная кислота

$$2HNO_3 \longrightarrow 2NO_2 + H_2O + 3O$$

126 60 18 48

12,6 *г* азотной кислоты соответствует 4,8 *г* активного кислорода; в 100 *мл* азотной кислоты $d_4^{20}=1{,}40$ содержится 91,4 *г* HNO_3, что соответствует 34,9 *г* О. В 100 *мл* азотной кислоты $d_4^{20}=1{,}16$* содержится 30,6 *г* HNO_3, что соответствует 11,6 *г* О. В 100 *мл* азотной кислоты $d_4^{20}=1{,}12$** содержится 22,7 *г* HNO_3, что соответствует 8,6 *г* О.

Для окисления применяется азотная кислота различной плотности, начиная с 1,06 (10% HNO_3) до 1,40 (65% HNO_3). Необходимо иметь в виду, что наряду с реакцией окисления может иметь место и реакция нитрования[21].

Усиление окисляющего действия азотной кислоты достигается применением катализаторов, например солей железа, ртути или солей молибденовой и ванадиевой кислот, а также солей азотистой кислоты[22].

Жидкие органические соединения можно окислять в отсутствие растворителей, твердые—в виде растворов в уксусной кислоте, хлорбензоле, нитробензоле и других растворителях, устойчивых к действию азотной кислоты.

Окисление азотной кислотой применяется главным образом для получения карбоновых кислот, которые выделяют из реакционной смеси в виде трудно растворимых в воде солей.

Многоосновные спирты окисляются в оксикислоты (например, этиленгликоль—в гликолевую кислоту, глицерин—в глицериновую кислоту[23]). Применяя мягкие условия окисления, можно получить альдегидо- и кетоспирты (например, из маннита получается маноза[24]).

Алифатические и ароматические альдегиды также окисляются до карбоновых кислот (например, гептаналь окисляется в энантовую кислоту[25]).

Альдегидоспирты окисляются в моно- и дикарбоновые оксикислоты (например, арабиноза дает триоксиглутаровую или арабоновую кислоту[26]). Подбирая соответствующие условия реакции, можно окислить

---

* 1 объем азотной кислоты ($d_4^{20}=1{,}40$)+2 объема воды.

** 1 объем азотной кислоты ($d_4^{20}=1{,}40$)+3 объема воды.

первичную гидроксильную группу, не затрагивая карбонильную группу (например, глюкозу окислить в глюкуроновую кислоту[26]).

Оксикетоны окисляются горячей азотной кислотой с образованием дикетонов или кетокислот (например, бензоин окисляется в дибензоил[27]).

Оксикислоты, окисляясь, превращаются в кетокислоты или дикарбоновые кислоты (например, глюконовая кислота дает 5-кетоглюконовую кислоту, лактон рамноновой кислоты дает 5-кеторамноновую кислоту[28]).

В некоторых случаях карбоновые кислоты окисляются азотной кислотой до дикарбоновых (например, масляная кислота дает янтарную кислоту[29], а изовалериановая кислота при нагревании с концентрированной азотной кислотой дает метиляблочную кислоту[30]).

Как уже указывалось, алкильные группы боковых цепей ароматических соединений окисляются в карбоксильные группы; из нескольких алкильных групп наиболее легко окисляется одна. Например, из ксилолов получаются толуиловые кислоты[31]; из мезитилена образуется мезитиленовая кислота (3,5-диметилбензойная)[32], из цимола—смесь моно- и дикарбоновой кислоты[33]; *n*-бутилбензойная кислота при высокой температуре и под давлением окисляется во фталевую кислоту[34]. Общего правила, указывающего последовательность окисления боковых цепей различной длины, не существует, однако разветвленные боковые цепи окисляются легче, чем прямые[33, 35]. В случае если в боковой цепи ароматического соединения содержится галоид, окисление азотной кислотой проводят в присутствии нитрата серебра, который связывает галоид[36].

При окислении алициклических колец получаются дикарбоновые кислоты; разрыв кольца происходит у углеродного атома, содержащего наименьшее число атомов водорода или связанного с атомом кислорода (например, циклогексанол и циклогексен окисляются в адипиновую кислоту[37, 38]; циклогексан окисляется значительно труднее[39]).

Ароматические ядра под действием азотной кислоты подвергаются или окислению до хинонов или расщеплению (например, нафталин превращается во фталевую кислоту[40]). Если в соединении имеются амино- и гидроксильные группы, то устойчивость ароматического ядра уменьшается (например, при окислении *n,n'*-нитроаминодифенила образуется только *n*-нитробензойная кислота[41]).

Окислы азота

Окислы азота являются смесью четырехокиси азота $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ и ангидрида азотистой кислоты $N_2O_3 \rightleftarrows NO + NO_2$. Окислы азота выделяются при действии концентрированной азотной кислоты на трехокись мышьяка[42]; их вводят в окисляемое вещество при температуре 0°.

Под действием окислов азота ароматические спирты окисляются в альдегиды (например, *n*-нитробензоиловый спирт окисляется в *n*-нитробензальдегид с выходом 98%[43]).

Алифатические спирты окисляются окислами азота значительно хуже, чем ароматические.

Ароматические углеводороды окисляются в хиноны (например, антрацен превращается в антрахинон[44]).

Диалкилмалоновые эфиры образуют[42] диалкиловые эфиры мезоксалевой кислоты.

Гипохлориты

$$\underset{74,5}{NaOCl} \longrightarrow \underset{58,5}{NaCl} + \underset{16}{O}$$

74,5 *г* гипохлорита натрия соответствует 16 *г* активного кислорода.

Раствор гипохлорита натрия приготовляют[45—47] насыщением раствора едкого натра хлором при температуре 0°; его можно получать также из продажного гипохлорита кальция[48].

Окисление обычно проводят в щелочной среде.

Ароматические углеводороды с конденсированными ядрами или содержащие боковые цепи окисляются в карбоновые кислоты (например, нафталин окисляется во фталевую кислоту, толуол—в бензойную[49]). В присутствии катализаторов (соли никеля и кобальта) наряду с кислотами можно получить также и альдегиды (например, *о*-нитротолуол дает смесь *о*-нитробензальдегида и *о*-нитробензойной кислоты[50]).

Ароматические альдегиды окисляются до кислот с хорошими выходами[51]; аналогично можно окислить и некоторые кетоны (например, метил-β-нафтилкетон дает β-нафтойную кислоту[48]).

Оксимы окисляются в нитросоединения (например, диоксим *п*-хинона окисляется в *п*-динитробензол[52]).

Вторичные терпеновые спирты в присутствии солей марганца или никеля легко окисляются до кетонов (например, изоборнеол превращается в камфару).

Хлораты

Хлорноватая кислота в водных растворах при температуре около 40° разлагается:

$$\underset{253,5}{3HClO_3} \longrightarrow \underset{100,5}{HClO_4} + \underset{18}{H_2O} + \underset{71}{Cl_2} + \underset{64}{2O_2}$$

106,45 *г* (1 моль) хлорноватокислого натрия или 122,56 *г* (1 моль) хлорноватокислого калия соответствуют 21,3 *г* активного кислорода.

Для окисления применяют хлорноватокислые соли натрия или калия в нейтральных или слабокислых растворах. Окисляемое вещество в виде раствора (например, в уксусной кислоте) или в виде взвеси в воде нагревают с водным раствором окислителя до температуры немного выше 40°. В некоторых случаях окисление ведут в присутствии катализаторов (соли меди, железа, хрома, ванадия, церия, осмия и рутения).

Полициклические и ароматические углеводороды под действием солей хлорноватой кислоты окисляются до хинонов (например, антрацен дает антрахинон с выходом около 90%[53]).

В присутствии каталитических количеств пятиокиси ванадия соли хлорноватой кислоты окисляют фурфурол до фумаровой кислоты[54], гидрохинон—до хинона[55], а анилин—в анилиновый черный[56].

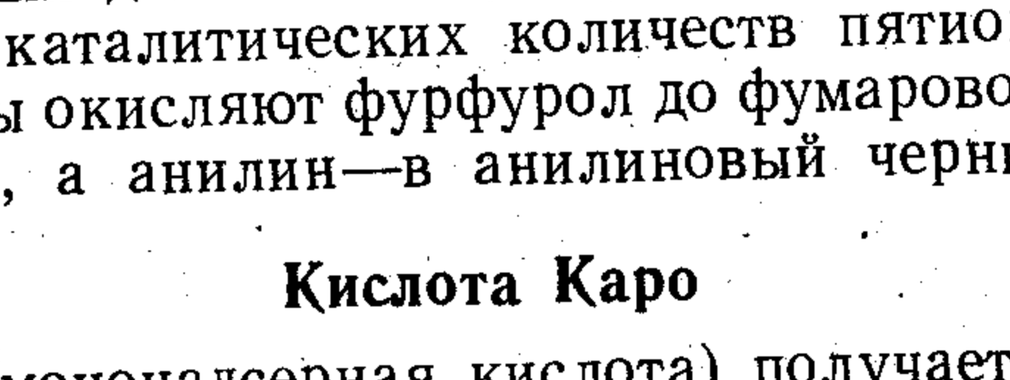
Кислота Каро

Кислота Каро (мононадсерная кислота) получается[57] действием серной кислоты на персульфат натрия при температуре 0°:

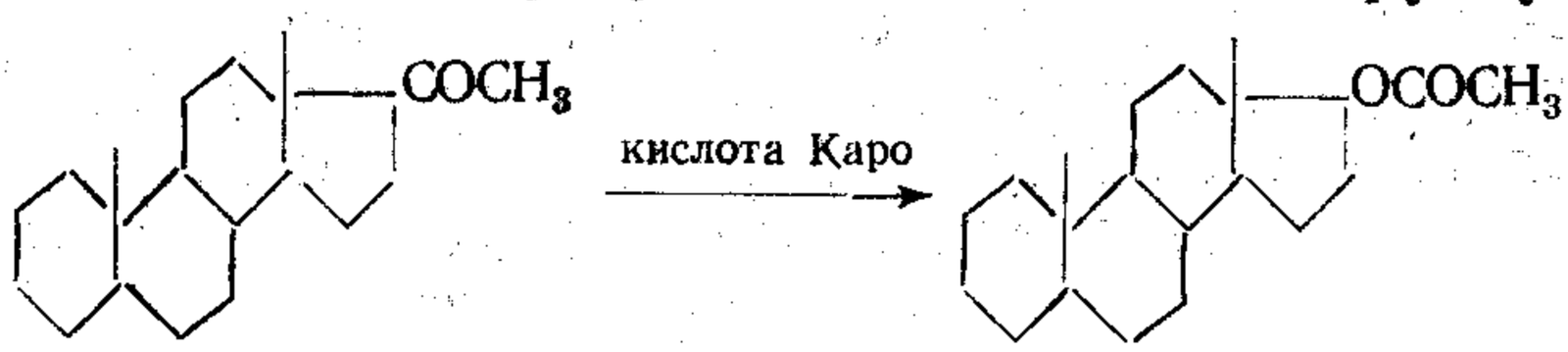
$$NaOSO_2OOSO_2ONa \xrightarrow{H_2SO_4} HOSO_2OOH$$

Кислоту Каро применяют для избирательного окисления ароматических аминов в нитрозосоединения[58]. Например, нитроанилины с хорошим выходом окисляются до нитрозонитробензолов[59].

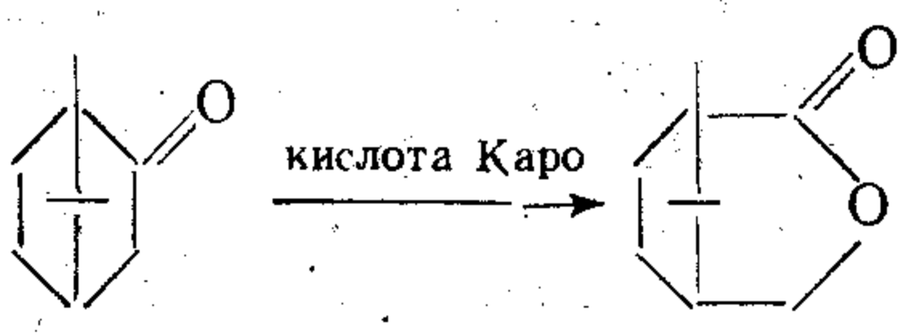
В кетонах под действием кислоты Каро происходит разрыв связи между углеродным атомом радикала и углеродным атомом карбонильной группы, в циклических кетонах происходит расширение цикла с образованием лактонов[60]:



Аналогичным образом ацетильная группа у 17-го углеродного атома производных прегнанона превращается в ацетоксигруппу[61].



Камфара окисляется в камфолид[57]



Реакцию окисления кетонов кислотой Каро проводят[60] в растворе лигроина при температуре 50—65°, в растворе ледяной уксусной кислоты—при комнатной температуре[61] или при температуре кипения[62].

Персульфаты

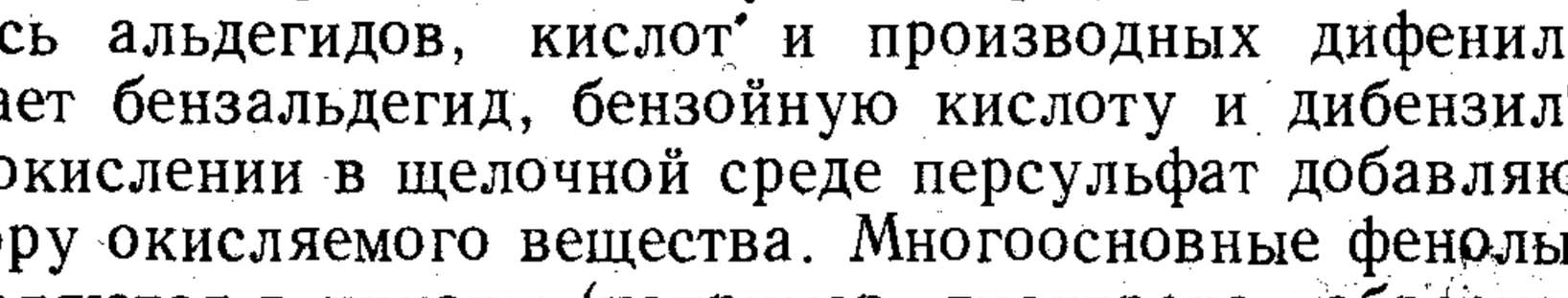
В качестве окислителей применяются калиевая или аммониевая соли надсерной кислоты:

$$\underset{270}{KOSO_2OOSO_2OK} + \underset{18}{H_2O} \longrightarrow \underset{272}{2KHSO_4} + \underset{16}{O}$$

270 *г* (1 моль) персульфата калия соответствует 16 *г* активного кислорода. Содержание активного кислорода в персульфатах определяется путем титрования[63]. Окисление ведут в нейтральной, щелочной или кислой среде.

При окислении в нейтральной среде взвесь окисляемого вещества в водном растворе персульфата нагревают до кипения при размешивании. В этих условиях ароматические углеводороды с боковыми цепями образуют смесь альдегидов, кислот и производных дифенила (например, толуол дает бензальдегид, бензойную кислоту и дибензил[64]).

При окислении в щелочной среде персульфат добавляют к щелочному раствору окисляемого вещества. Многоосновные фенолы в этих условиях окисляются в хиноны (например, диантранол образует диантрон[65]). При окислении в щелочной среде протекает также реакция Нейбауэра и Флатова, которая заключается во введении гидроксильной группы в пара-положение производных фенолов, обладающих боковыми цепями или группами, способными окисляться. Примером этой реакции может служить окисление салицилового альдегида в гентизиновый альдегид[66]:



При окислении в кислой среде персульфат добавляют к раствору окисляемого вещества в кислоте в присутствии каталитических количеств солей серебра. В этих условиях ароматические амины окисляются в нитросоединения (например, из *n*-нитроанилина образуется *n*-динитробензол с выходом 75% от теоретического[67, 68]).

Простые фенолы окисляются в многоосновные; например, фенол превращается в гидрохинон и пирокатехин[69], гидрохинон окисляется до хингидрона[70].

Надуксусная, надбензойная и мононадфталевая кислоты*

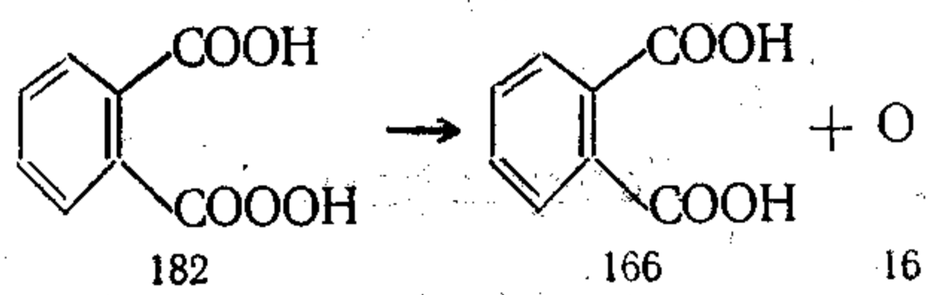
Надуксусная кислота получается действием перекиси водорода на уксусный ангидрид в присутствии серной кислоты[71—73]. 76 *г* (1 моль) надуксусной кислоты соответствует 16 *г* активного кислорода

$$\underset{76}{CH_3COOOH} \longrightarrow \underset{60}{CH_3COOH} + \underset{16}{O}$$

Надбензойная кислота получается из перекиси бензоила[74], окислением бензоилхлорида[75] или окислением бензальдегида[76]. 138 *г* (1 моль) надбензойной кислоты соответствует 16 *г* активного кислорода

$$\underset{138}{C_6H_5COOOH} \longrightarrow \underset{122}{C_6H_5COOH} + \underset{16}{O}$$

Мононадфталевая кислота получается действием щелочного раствора перекиси водорода на фталевый ангидрид[77]. 182 *г* (1 моль) мононадфталевой кислоты соответствует 16 *г* активного кислорода



182 166 16

Мононадфталевую кислоту часто применяют вместо надбензойной кислоты, так как она легче получается, более устойчива и менее растворима в хлороформе (удобство очистки продуктов реакции).

Содержание активного кислорода в надкислотах определяют титрованием. 15,875 *г* иода соответствует 1 *г* активного кислорода

$$RCOOOH + KJ + HCl \longrightarrow RCOOK + J_2 + KCl + H_2O$$

В нейтральной среде при температуре 0° алифатические и алициклические соединения, содержащие двойные связи, под действием органических надкислот окисляются в соответствующие окиси

$$R{-}CH{=}CH{-}R' \xrightarrow{RCOOOH} R{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH}{-}R'$$

Например, циклогексен дает окись циклогексена[78, 79] с выходом 67% от теоретического, соответствующие окиси образует также октилен и аллиловый спирт; лимонен дает моно- и диокиси[80]; стирол образует окись фенилэтилена[81].

В кислой среде (например, в растворе уксусной кислоты) из упомянутых соединений при действии надуксусной кислоты образуются ацетильные производные α-гликолей (образующихся из соответствующих окисей путем ацетолиза). Производные сложных эфиров гликоля при окислении надбензойной и мононадфталевой кислотой не образуются[82].

Алифатичские и ароматические альдегиды окисляются надуксусной кислотой и дают карбоновые кислоты с хорошим выходом[72].

Тетраацетат свинца**

Тетраацетат свинца получается при нагревании свинцового сурика с уксусной кислотой и уксусным ангидридом[83]:

$$Pb_3O_4 + 8CH_3COOH \longrightarrow Pb(OCOCH_3)_4 + 2Pb(OCOCH_3)_2 + 4H_2O$$

---

* О применении надкислот для окисления органических соединений см. В. Н. Белов, Л. А. Хейфиц, Успехи химии, **25**, 969 (1956); Д. Сверн, Органические реакции, Сборник 7, Издатинлит, 1956, стр. 476. (*Примечание редактора.*)

** Об окислении тетраацетатом свинца см. Р. Криче, Новые методы препаративной органической химии, Сборник, Издатинлит, 1950, стр. 139. (*Примечание редактора.*)

При пропускании через реакционную смесь хлора получают более высокий выход тетраацетата свинца благодаря окислению диацетата свинца, образующегося во время реакции[84]:

$$2Pb(OCOCH_3)_2 + Cl_2 \longrightarrow Pb(OCOCH_3)_4 + PbCl_2$$

Окисление тетраацетатом свинца проводят в растворе ледяной уксусной кислоты или в виде взвеси в бензоле. В некоторых случаях реакцию проводят в водном растворе, хотя вообще тетраацетат свинца легко гидролизуется водой[85]. При проведении реакции в безводных растворителях скорость реакции сильно повышается при добавлении к реакционной смеси воды или спирта[86].

Содержание тетраацетата свинца в растворе уксусной кислоты определяют иодометрически[87].

По окончании реакции избыток реагента удаляют с помощью глицерина, гликоля или щавелевой кислоты.

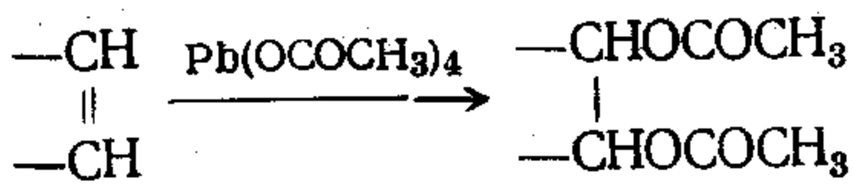
В процессе реакции тетраацетат свинца отщепляет две ацетоксигруппы

$$Pb(OCOCH_3)_4 \longrightarrow Pb(OCOCH_3)_2 + 2CH_3COO^-$$

Эти остатки могут присоединяться к этиленовым связям или замещать подвижный атом водорода в органических соединениях.

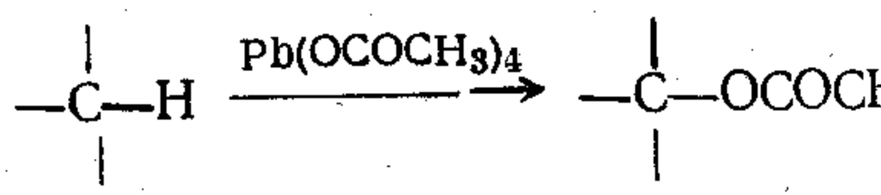
Тетраацетат свинца используется также для реакций разрыва углерод-углеродных связей в α-гликолях и при дегидрировании многоатомных фенолов.

а) **Реакции присоединения ацетоксигрупп** к этиленовым связям:



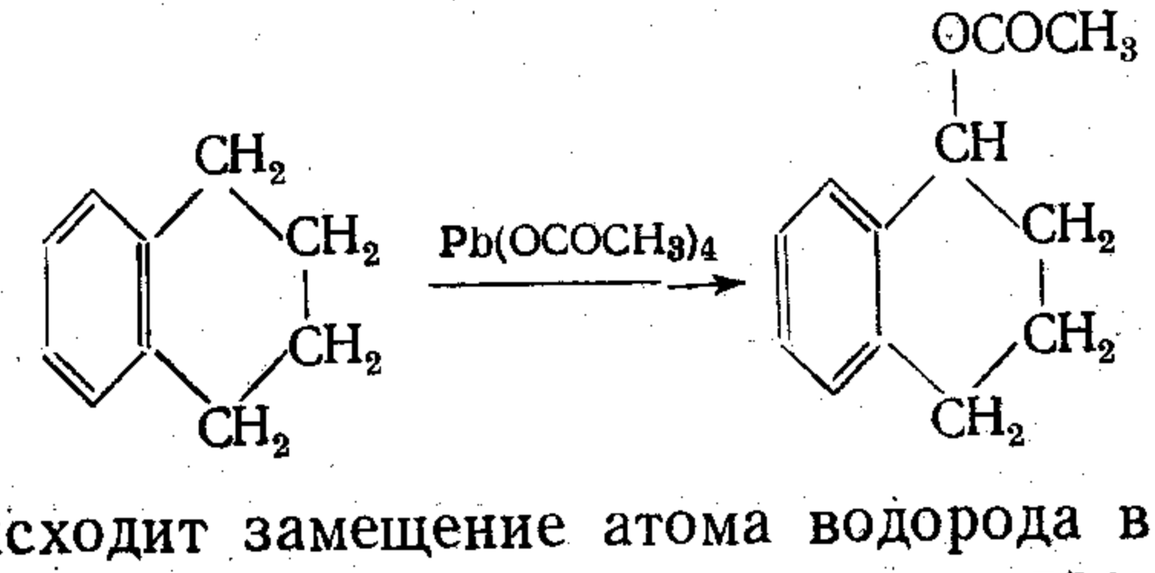
Циклопентен дает диацетат циклопентандиола-1,2[88], анетол—смесь стереоизомеров диацетоксипроизводных[83, 89]. Реакции этого типа часто приводят к образованию сложных смесей продуктов.

б) Реакции замещения активных атомов водорода:



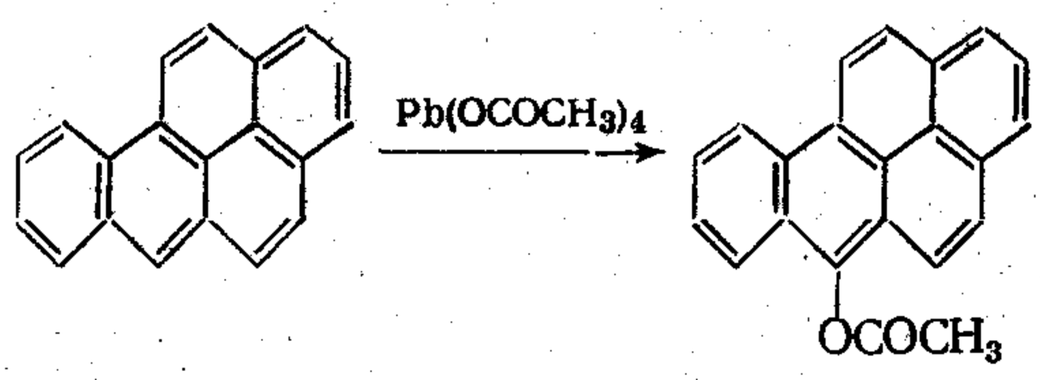
Кетоны, эфиры α-кето- и α-дикарбоновых кислот обменивают атом водорода, активированный близлежащей карбонильной группой, на ацетоксигруппу (например, ацетон дает ацетат окси- и диоксиацетона; ацетофенон—ацетат бензоилкарбинола; этиловый эфир малоновой кислоты—этиловый эфир ацетилтартроновой кислоты[83, 90]).

Боковые цепи ароматических соединений окисляются тетраацетатом свинца в α-положении. Например, толуол, дифенилметан и трифенилметан образуют соответствующие ацетаты бензилового спирта, бензгидрола и трифенилкарбинола; тетралин—ацетат α-тетралола[89]:

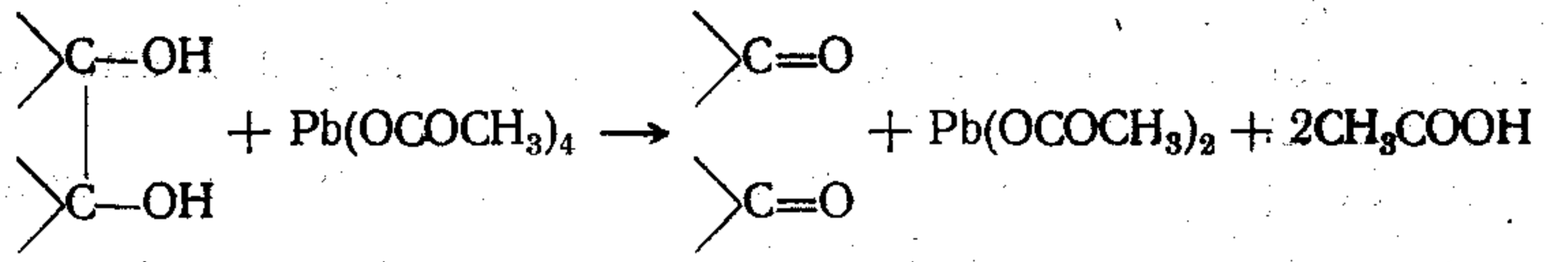


Труднее происходит замещение атома водорода в негидрированных ароматических системах с конденсированными ядрами; антрацен дает антранолацетат в условиях более жестких, чем это необходимо в случае приведенных выше соединений.

3,4-Бензпирен и его производные также образуют соответствующие ацетоксипроизводные[91]:

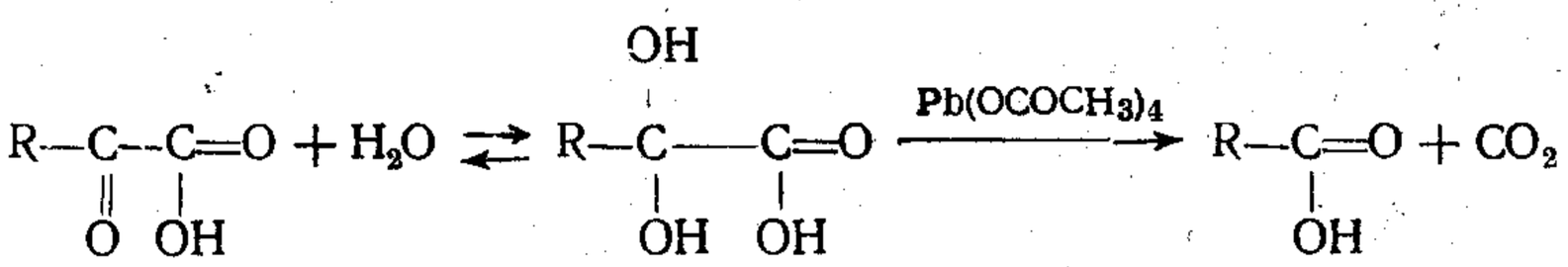


в) Разрыв углерод-углеродной связи в α-гликолях:



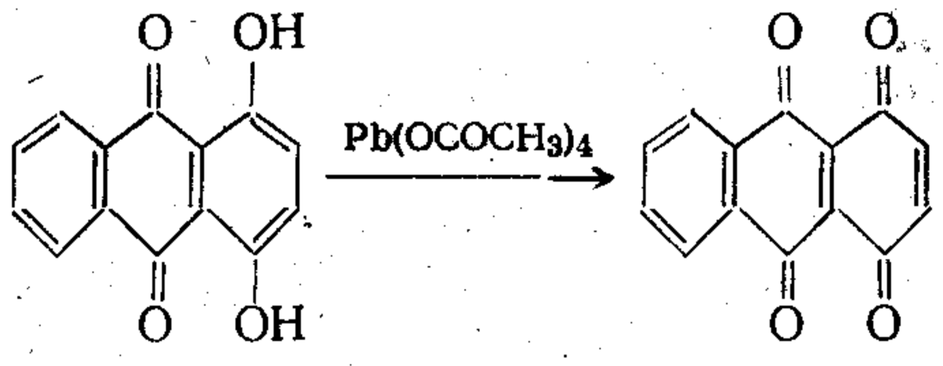
Гидроксильные группы окисляются в карбонильные; реакция протекает в мягких условиях (разбавленные растворы, комнатная температура) с количественным выходом[87, 92].

Эта реакция распространяется также на α-кетоспирты и α-кетокислоты; в этом случае к реакционной смеси добавляют метиловый спирт или воду, причем образуются псевдогликоли, которые под действием тетраацетата свинца подвергаются количественному расщеплению[93]:



Под действием тетраацетата свинца разрываются также боковые цепи в глюкозидах[94].

г) Реакции дегидрирования: производные гидрохинона окисляются под действием тетраацетата свинца в хиноны (например, из хинизарина получается 1,4,9,10-антрадихинон[95]):



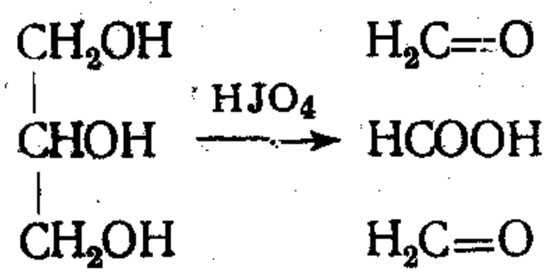
Иодная кислота*

(реакция Малапрада)

Окисление иодной кислотой—$HJO_4 \cdot 2H_2O$ (получение ее см.[96]) ведут в водных растворах или в растворах метанола, диоксана или уксусной кислоты. По сравнению с тетраацетатом свинца иодная кислота отличается ярко выраженной избирательностью. Так же, как и тетраацетат свинца, иодная кислота обладает свойством разрывать углерод-углеродные связи в α-гликолях; эта реакция проходит в более мягких условиях. В случае многоатомных спиртов (например, глицерина, маннита) под действием иодной кислоты разрываются все С—С связи; первичные спиртовые группы окисляются в формальдегид, а вторичные—в муравьиную

* Об окислении иодной кислотой см. Э. Джексон, Органические реакции, Сборник 2, Издатинлит, 1950, стр. 362. (*Примечание редактора.*)

кислоту (в отличие от иодной кислоты, тетраацетат свинца окисляет вторичные спиртовые группы до двуокиси углерода)

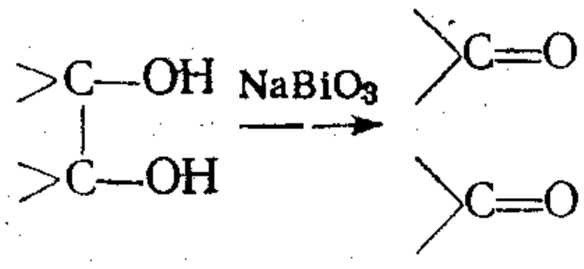


Сахара по отношению к иодной кислоте ведут себя как оксиальдегиды: разрываются все связи С—С[96, 97], в то время как при действии тетраацетата свинца лактонное кольцо сахаров не разрывается.

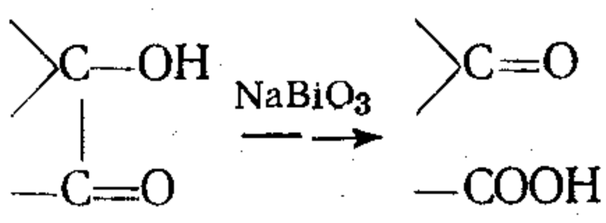
В отличие от тетраацетата свинца, иодная кислота не вступает в характерные для последнего реакции (присоединения к этиленовым связям, замещения активного водорода, дегидрирования), за исключением дегидрирования гидрохинона и его производных. Иодная кислота является замечательным окислителем для органических соединений, растворимых в воде, для которых необходимо применять мягкие условия реакции (например, разложение крахмала путем окисления иодной кислотой позволяет судить о его строении[98—100]).

Висмутат натрия

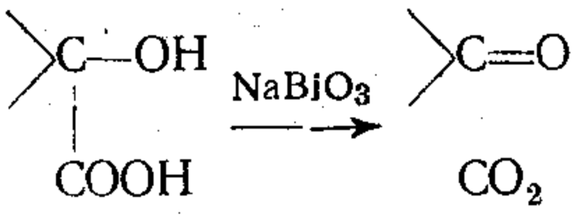
Висмутат натрия $NaBiO_3$[101], так же как тетраацетат свинца и иодная кислота, обладает избирательными свойствами в реакциях окисления органических соединений. Окисление проводят в растворах в воде или органических растворителях при температурах, близких к комнатной. α-Гликоли окисляются с расщеплением С—С связи до карбонильных соединений



ацилонны—до карбонильных соединений и кислот



а α-оксикислоты—до карбонильного соединения и двуокиси углерода



Альдегиды устойчивы к действию висмутата натрия

Кислород воздуха

Кислород воздуха—наиболее дешевый окислитель, нашедший широкое применение в технологических процессах. Однако окисление кислородом воздуха сопряжено с трудностями, связанными с контролем процесса, часто протекающего в различных направлениях. Окисление проводят при повышенной температуре в присутствии катализаторов (солей церия, кобальта, меди, марганца, ванадия, урана и железа). Иногда окисление проводят при повышенной температуре в газовой фазе, при атмосферном или повышенном давлении.

Низшие парафины окисляются в газовой фазе, образуя смесь низших спиртов, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот[102, 103].

Высшие парафины окисляются в жидкой фазе в присутствии катализаторов (соли Mn, Cu, Cr, Fe, V) при температуре 100—160°, образуя сложные смеси продуктов, в которых преобладают высшие жирные кислоты[104].

Метанол окисляется в газовой фазе над медным или серебряным катализатором, образуя формальдегид[105].

Этиловый спирт окисляется в смесь ацетальдегида и уксусной кислоты[106]. При окислении в жидкой фазе в присутствии Mycoderma aceti[107] или металлических катализаторов (Pt, Cr, Co) получается только уксусная кислота[108].

Альдегиды окисляются до кислот, например ацетальдегид в присутствии ацетатов металлов VIII группы переходит в уксусную кислоту (выход 88—95%[109]).

Бензол окисляется в малеиновую кислоту[110]. Толуол —в антрахинон[111].

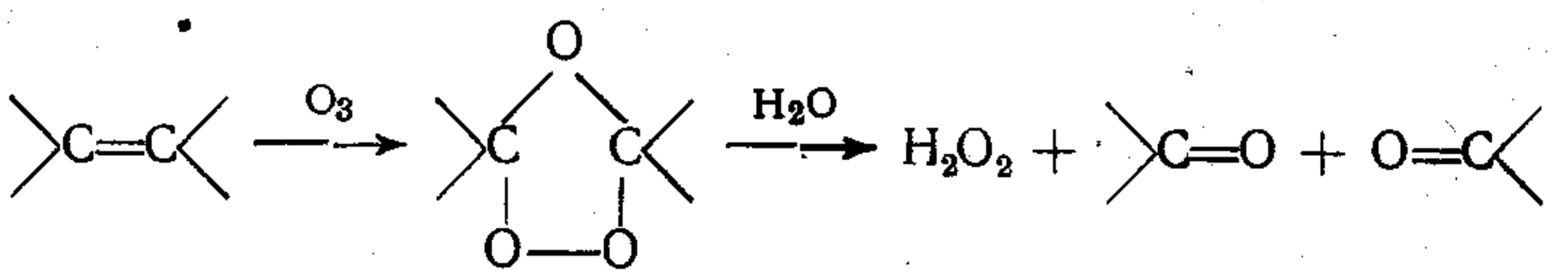
Нафталин в присутствии пятиокиси ванадия при температуре 450° и обычном давлении окисляется во фталевый ангидрид (выход 90—95%)[112].

Примером окисления кислородом воздуха может служить окисление циклогексана в растворе уксусной кислоты (в присутствии солей Co, Cu, Mn, U) в циклогексанол и циклогексанон[113] или адипиновую кислоту[114], а также получение вербенола и вербенона окислением α-пинена в присутствии абиетината кобальта[115].

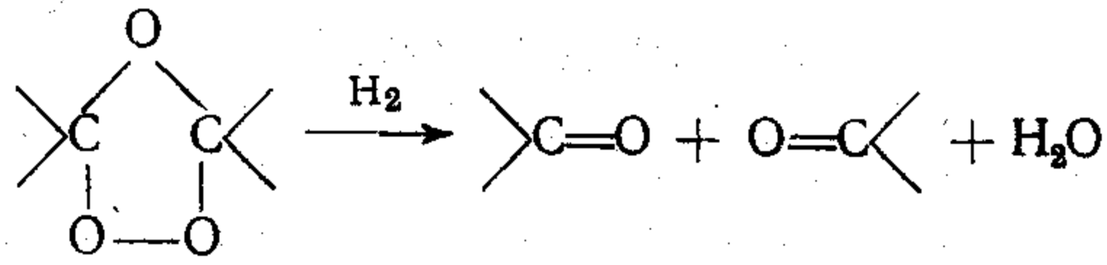
Озон

Озон применяют почти исключительно для окисления ненасыщенных соединений с целью получения альдегидов и кетонов, если их нельзя получить другими методами, а также, чтобы установить положение двойных связей и структуры ненасыщенных соединений.

Озонолиз двойных связей производят путем введения озона (получение озона см.[116]) в раствор ненасыщенного соединения в четыреххлористом углероде, лигроине или уксусной кислоте. Озон присоединяется по двойной связи, образуя неустойчивые, взрывчатые озониды, которые под действием воды легко разлагаются до альдегидов или кетонов:



Более совершенным методом разложения озонидов является каталитическое гидрирование в присутствии палладия, осажденного на карбонате кальция[117]:



Двуокись свинца

$$\underset{239}{PbO_2} = \underset{223}{PbO} + \underset{16}{O}$$

239 *г* (1 моль) двуокиси свинца соответствуют 16 *г* активного кислорода.

Двуокись свинца применяют почти исключительно для окисления лейкооснований трифенилметановых красителей:

$$Ar_3C{-}H \xrightarrow{PbO_2} Ar_3C{-}OH$$

Двуокись свинца применяют всегда в виде пасты[118].

Окисление проводят в слабокислой среде.

Ароматические амины, а также *о*- и *п*-диоксибензолы окисляются двуокисью свинца в хиноны (например, анилин образует хинон с выходом 85%[119]; пирокатехин, окисляясь двуокисью свинца, образует *о*-хинон[120]).

Двуокись селена*

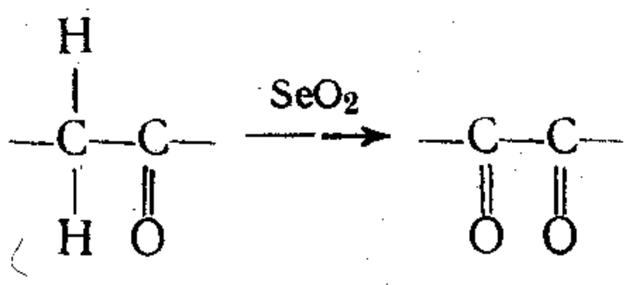
$$\underset{111}{SeO_2} \longrightarrow \underset{79}{Se} + \underset{32}{2O}$$

111 *г* (1 моль) двуокиси селена соответствует 32 *г* активного кислорода.

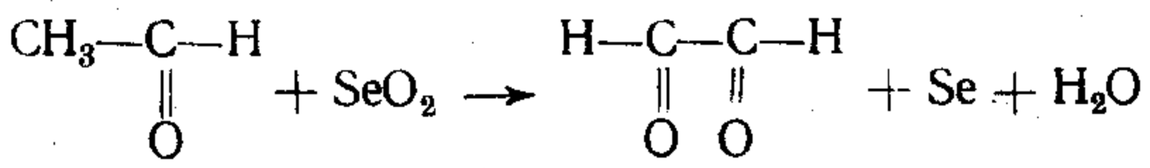
Двуокись селена растворима в органических растворителях, поэтому окисление обычно проводят в кипящем спиртовом или диоксановом растворе. Окисление сопровождается выделением из реакционной смеси красноватого осадка селена. Двуокись селена регенерируют путем обработки выделившегося при реакции селена азотной кислотой или струей кислорода[121]. *Двуокись селена, в связи с возможностью взрыва, нужно получать очень осторожно*, строго придерживаясь методики. Двуокись селена очищают путем сублимации.

Окислительное действие двуокиси селена отличается избирательностью. Важнейшие типовые реакции окисления при помощи двуокиси селена следующие.

1. Окисление соединений, содержащих метиленовые или метильные группы, связанные с карбонильными группами альдегидов и кетонов, в α-кетоальдегиды и α-дикетоны:

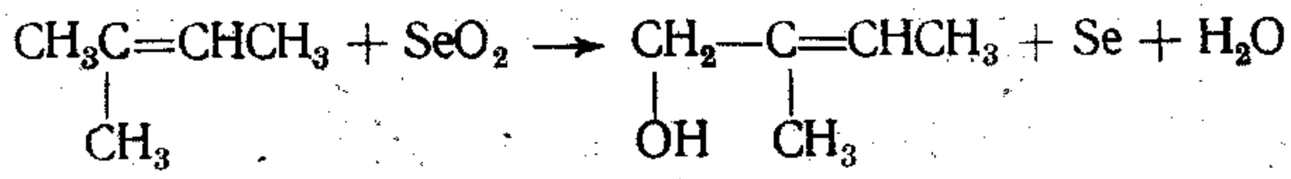


Например, ацетатальдегид окисляется в глиоксаль[122]



ацетон—в метилглиоксаль[123], циклопентанон—в циклопентадион[122], а холестанон-3—в холестандион-2,3[124].

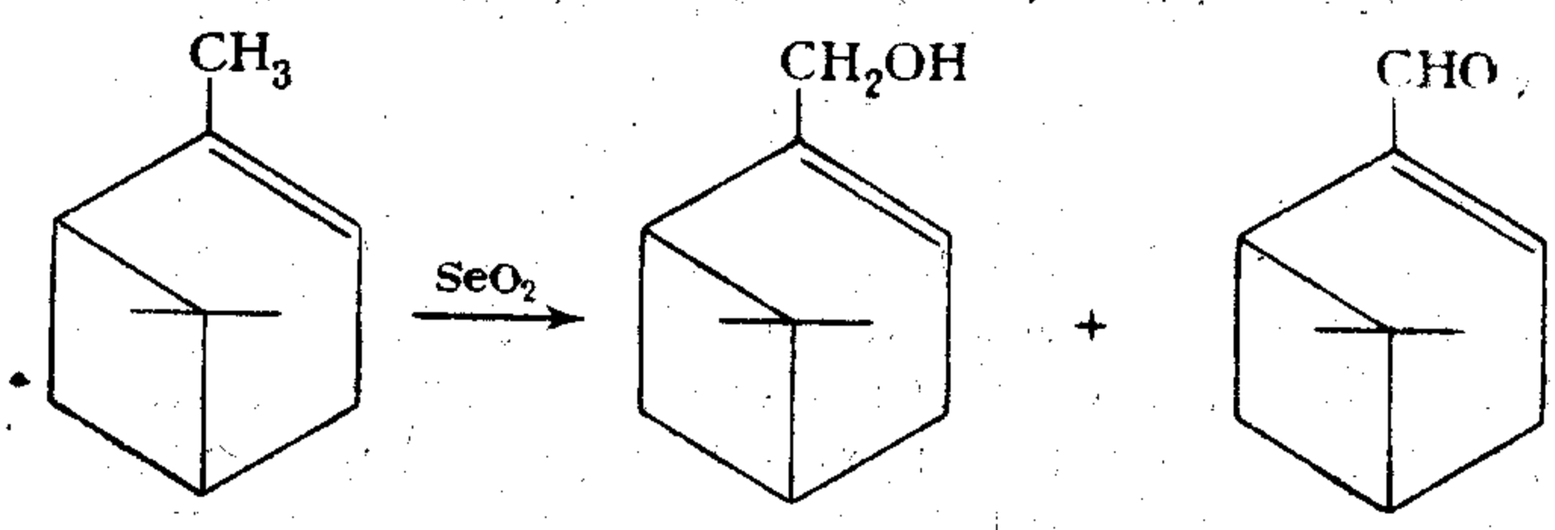
2. Окисление соединений, содержащих метиленовые или метильные группы в α-положении к двойной или тройной связи: α,β-ненасыщенные спирты, альдегиды или кетоны. Например, 2-метилбутен-2 окисляется в 2-метилбутен-2-ол-1:



---

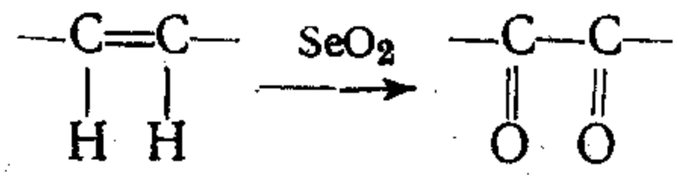
* Об окислении двуокисью селена см. Н. Н. Мельников, Реакции и методы исследования органических соединений, Сборник 1, Госхимиздат, 1951, стр. 99. (*Примечание редактора.*)

При окислении пинена получается смесь миртенола и миртеналя[125]:



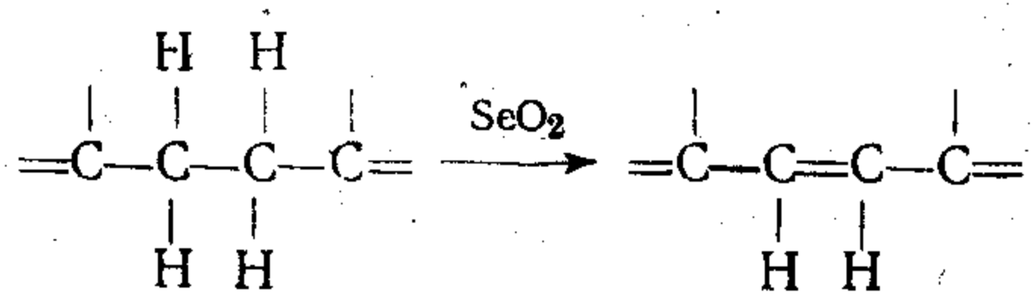
Хинальдин образует хинолиновый альдегид[126]; α-пиколин—пиколиновую кислоту[127].

3. Окисление соединений, содержащих этиленовые и ацетиленовые связи, в α,β-дикетоны, α,β-диальдегиды и α,β-кетоальдегиды:

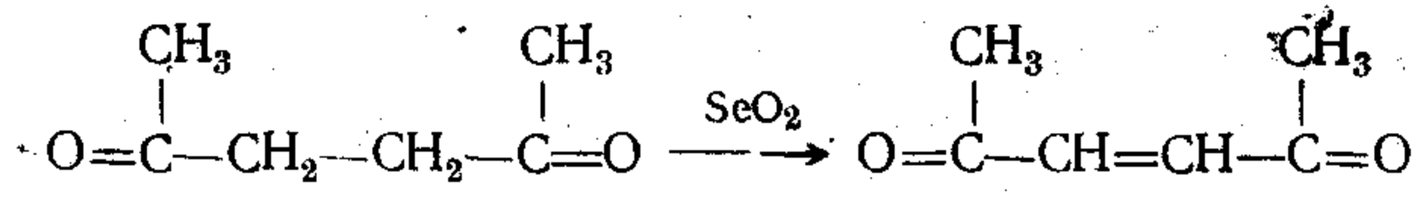


Например, этилен и ацетилен окисляются в глиоксаль[122], стильбен дает дибензоил[128], эфир малеиновой кислоты—эфир дикетоянтарной кислоты[129].

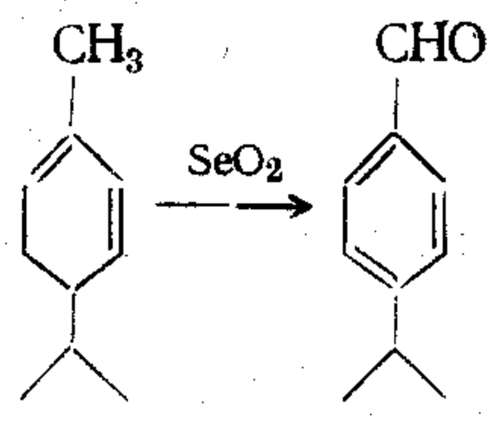
4. Дегидрирование соединений, содержащих двойные связи в положении 1,4 с образованием системы сопряженных связей:



Например, ацетилацетон образует диацетилэтилен[130].



Феландрен окисляется в куминовый альдегид[131]:



трет-Бутиловый эфир хромовой кислоты
(*трет*-бутилхромат)

Этот реактив, отличающийся высокой избирательностью, приготовляют, добавляя хромовый ангидрид (CrO_3) к избытку третичного бутилового спирта. Полученный кристаллический осадок оранжевого цвета растворяют в неполярном органическом растворителе и сушат над сульфатом натрия[132]. Раствор этого реактива в избытке *трет*-бутанола количественно окисляет первичные спирты в альдегиды, причем не нарушаются кратные связи; исключение составляют этиленовые связи в α,β-ненасыщенных спиртах. Добавление ангидридов карбоновых кислот к раствору *трет*-бутилхромата усиливает его окислительную способность. Первичные спирты окисляются настолько быстро, что происходит взрыв; метиленовые группы, находящиеся в α-положении к двойным связям, окисляются

в карбонильные группы (например, циклогексен, окисляясь, дает смесь *п*-хинона и циклогексенона; холестерилацетат дает 7-кетохолестерилацетат с выходом 92%[132]).

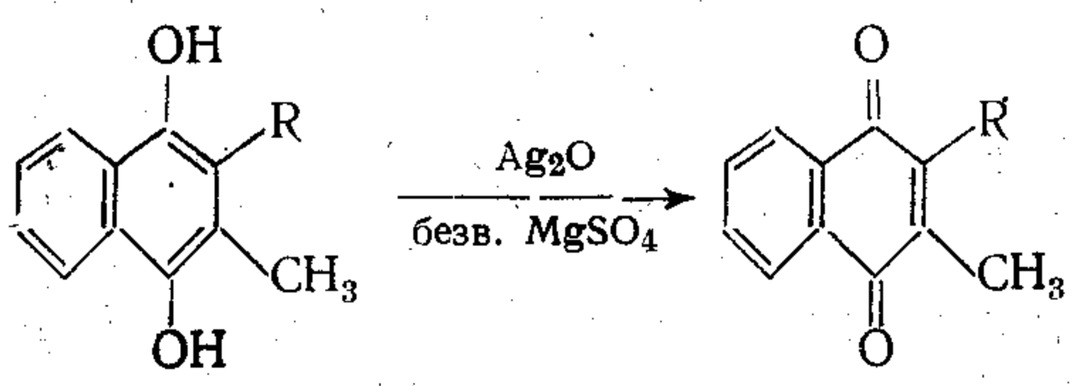
Окись серебра

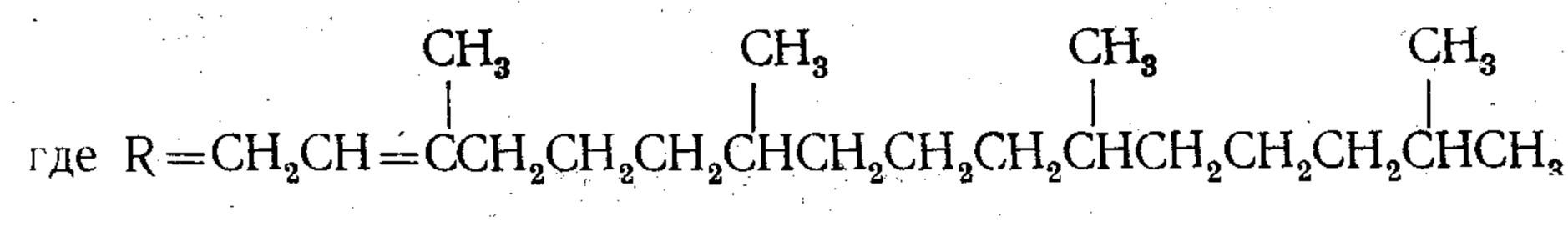
$$\underset{232}{Ag_2O} \longrightarrow \underset{216}{2Ag} + \underset{16}{O}$$

232 *г* (1 моль) окиси серебра соответствует 16 *г* активного кислорода.

Окись серебра приготовляют из азотнокислого серебра и раствора едкого натра, выделившийся осадок растворяют в избытке аммиака и получают аммиачный комплекс, легко растворимый в воде. Этот раствор и применяют для окисления[133]. Раствор, приготовленный из 12 *г* $AgNO_3$, 20 *г* NaOH и 52 *мл* 25%-ного аммиака, соответствует 0,564 *г* активного кислорода.

Альдегиды под действием этого реагента окисляются в кислоты при комнатной температуре; например, из миртеналя образуется миртеновая кислота (см. работу 265, стр. 690). В некоторых случаях окисление идет только в безводной среде (получение безводной окиси серебра см.[134]). В среде абсолютного эфира многоатомные фенолы окисляются в хиноны (например, пирокатехин окисляется в *о*-хинон, а гидрохинон витамина K_1—в витамин K_1[135]):





Перекись водорода*

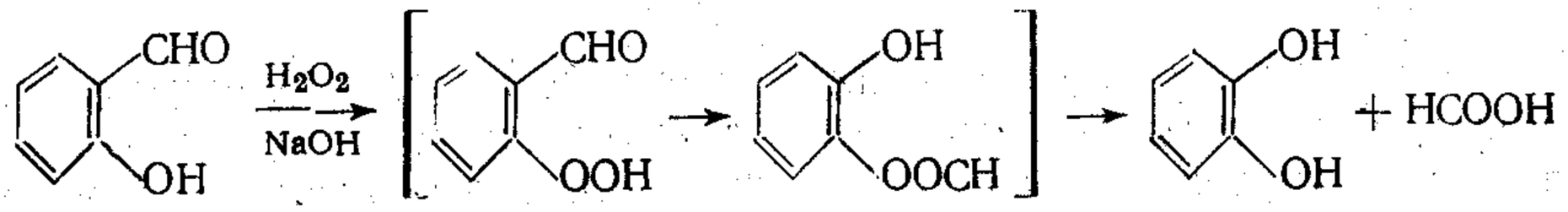
$$\underset{34}{H_2O_2} \longrightarrow \underset{18}{H_2O} + \underset{16}{O}$$

34 *г* перекиси водорода соответствуют 16 *г* активного кислорода.

Для окисления применяют водные растворы перекиси водорода различной концентрации в нейтральной, кислой и щелочной среде.

а) Окисление в нейтральной среде. Многоосновные алифатические спирты окисляются действием 20%-ной перекиси водорода в присутствии сульфата закисного железа, образуя оксиальдегиды (например, глицерин окисляется в глицериновый альдегид, маннит—в манозу[136]).

б) Окисление в щелочной среде. Реакция Дакина[137]. Обычно применяют 3%-ный раствор перекиси водорода в щелочном растворе при температуре, близкой к комнатной; *о*- и *п*-оксипроизводные ароматических альдегидов и метилкетонов замещают карбонильные или ацетильные группы на кислород (например, салициловый альдегид окисляется в пирокатехин[138]):

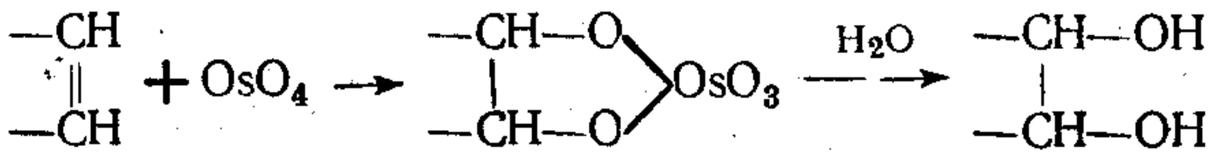


* Об окислении карбонильных соединений перекисью водорода см. В. Н. Белов, Л. А. Хейфиц, Успехи химии, **25**, 969 (1956). (*Примечание редактора.*)

в) **Окисление в кислой среде.** 30%-ная перекись водорода в растворе уксусной кислоты окисляет олефины в α-гликоли (например, циклогексен дает 1,2-циклогександиол[139]). Ароматические углеводороды окисляются в хиноны (например, 2-метилнафталин и антрацен образуют 2-метилнафтохинон-1,4 и антрахинон соответственно[140]). Смесь 30%-ной перекиси водорода и азотной кислоты ($d=1{,}26$) в уксусной кислоте исключительно хорошо окисляет нитрозопроизводные ароматических углеводородов в соответствующие нитросоединения[141].

Четырехокись осмия

Вследствие высокой стоимости и большой токсичности четырехокиси осмия[142] ее применяют только в исключительных случаях. Для четырехокиси осмия характерна реакция окисления соединений, содержащих этиленовые связи, в α-гликоли. Преимуществами этого метода являются высокие выходы продуктов реакций, отсутствие побочных реакций и мягкие условия реакции. Окисление проводят в абсолютном эфире[143, 144] или диоксане[145] при комнатной температуре. Вначале четырехокись осмия присоединяется по двойной связи, образуя эфир осмиевой кислоты. Во второй стадии реакции эфир гидролизуют с помощью формалина в щелочной среде или с помощью водного раствора аскорбиновой кислоты[144] при комнатной температуре, причем получается гликоль:

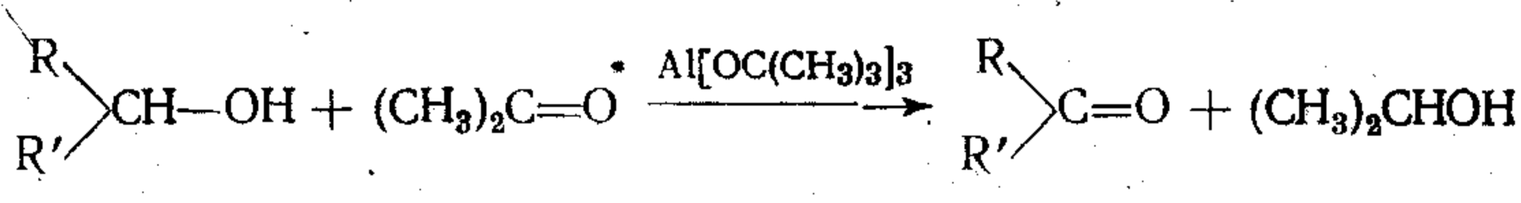


Четырехокись осмия можно полностью регенерировать. Окисление четырехокисью осмия нашло широкое применение в работах в области гормонов[143—145].

Реакция Оппенауера*

Реакция Оппенауера[146] заключается в окислении вторичных спиртов нагреванием их в бензольном растворе с *трет*-бутилатом алюминия и ацетоном (получение бутилата алюминия см.[147]). *трет*-Бутилат алюминия можно заменить алюминиевым производным другого спирта, например изопропилатом алюминия[148] или фенолятом алюминия[149].

Реакция происходит между алюминиевым производным окисляемого спирта, которое образуется путем взаимодействия с *трет*-бутилатом алюминия и ацетоном. Ацетон в этом случае является акцептором водорода, его можно также заменить другими кетонами, например циклогексаноном или хиноном. Реакция Оппенауера обратима; ее обратным направлением является восстановление по Меервейну-Понндорфу:



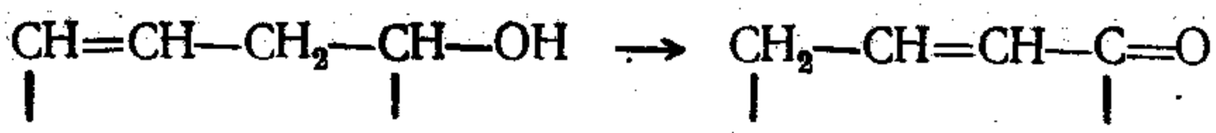
Для смещения равновесия вправо следует применять большой избыток ацетона.

При окислении ненасыщенных спиртов по методу Оппенауера двойные связи не затрагиваются; однако следует иметь в виду возможность перемещения этиленовых связей в положение, сопряженное с образую-

---

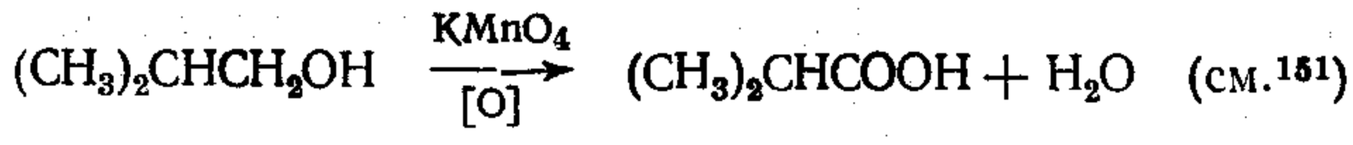
* О реакции Оппенауера см. К. Дьерасси, Органические реакции, Сборник 6, Издатинлит, 1953, стр. 235. (*Примечание редактора.*)

щейся карбонильной группой.



Реакция Оппенауера протекает с хорошими выходами в мягких условиях. В случае если продукт реакции разлагается при нагревании, реакцию ведут при комнатной температуре[150]. Реакция Оппенауера нашла широкое применение в химии стероидов.

250. ИЗОМАСЛЯНАЯ КИСЛОТА*



Реактивы

Изобутиловый спирт (т. кип. 107—109°)	37,1 *г*
Перманганат калия	103 *г*
Карбонат натрия, 10%-ный раствор	100 *г*
Серная кислота, 50%-ная	100 *г*
Этиловый эфир	120 *мл*
Сульфат магния, безводный	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 4 *л*
Мешалка механическая	
Воронка капельная	
Воронка делительная	емк. 500 *мл*
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Прибор для перегонки	
Термометр	

В круглодонную колбу емкостью 4 *л*, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещают 37,1 *г* (0,5 моля) изобутилового спирта и 100 *г* 10%-ного водного раствора карбоната натрия. Затем, при энергичном перемешивании, из капельной воронки в течение 4—5 часов приливают раствор 103 *г* перманганата калия в 2,5 *л* воды. Колбу охлаждают в бане с водой и льдом, поддерживая температуру реакционной смеси в интервале 12—15°. По окончании приливания перманганата реакционную смесь охлаждают до температуры 2° и оставляют на ночь при комнатной температуре. Конец реакции окисления определяют по обесцвечиванию раствора перманганата (примечание 1).

Выделившийся осадок двуокиси марганца отфильтровывают на воронке Бюхнера и фильтрат упаривают в вакууме до объема около 150 *мл*. Раствор из перегонной колбы переносят в делительную воронку, добавляют 100 *г* 50%-ной серной кислоты и извлекают тремя порциями эфира (по 40 *мл*). Эфирную вытяжку сушат над сульфатом магния, отгоняют эфир на водяной бане, а остаток перегоняют, собирая фракцию, кипящую при температуре 150—158°. Эту фракцию подвергают повторной перегонке, собирая дистиллят в температурном интервале 153—155°.

Выход изомасляной кислоты составляет 32—33,5 *г* (73—76% от теоретического).

Продукт представляет собой бесцветную жидкость с раздражающим запахом, т. кип. 154,5°.

Примечание

1. Если обесцвечивание раствора не произошло, нужно продолжать перемешивание до исчезновения малиновой окраски.

Другие методы получения

Изомасляную кислоту можно получать также из изобутилового спирта, окисляя его бихроматом калия в присутствии серной кислоты[152],

* Проверил M. Leplawy.

а кроме того—путем нагревания до температуры 190° диметилмалоновой кислоты[153] и путем гидролиза изопропилцианида едким кали[154].

251. ВАЛЕРИАНОВАЯ КИСЛОТА*

(примечание 1)

$$3CH_3(CH_2)_3CH_2OH + 4KMnO_4 \longrightarrow 3CH_3(CH_2)_3COOK + 4MnO_2 + KOH + 4H_2O$$ (см.[155])

Реактивы

Амиловый спирт	50 *г*
Перманганат калия	120 *г*
Едкий натр	21,5 *г*
Сульфат натрия, безводный	20 *г*
Серная кислота, 50%-ная	130 *г*
Четыреххлористый углерод	60 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная, широкогорлая	емк. 1,5 *л*
Колба Бунзена	
Мешалка механическая	
Воронка капельная	емк. 100 *мл*
Воронка делительная	емк. 250 *мл*
Колба перегонная	емк. 150 *мл*
Холодильник Либиха	
2 колбы конические	
Баня водяная	
Воронка Бюхнера	
Термометр	на 250°

В круглодонную широкогорлую колбу емкостью 1,5 *л* помещают 120 *г* (0,76 моля) измельченного перманганата калия, 50 *мл* воды и 21,5 *г* (0,53 моля) едкого натра. К смеси, при перемешивании, медленно, в течение 1,5 часа, приливают из капельной воронки 50 *г* (0,57 моля) амилового спирта, одновременно внося в реакционную смесь мелко измельченный лед (около 800 *г*) так, чтобы температура реакции поддерживалась в интервале 18—24°. По окончании приливания спирта смесь перемешивают еще 1 час и затем оставляют на 12 часов. Выделившийся осадок двуокиси марганца отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 40 *мл* тепловатой воды. Фильтрат упаривают на водяной бане до объема 150 *мл*, охлаждают и подкисляют 130 *г* холодной серной кислоты до кислой реакции на бумагу конго. Выделившуюся валериановую кислоту отделяют в делительной воронке, а остатки кислоты из водного слоя извлекают четыреххлористым углеродом (3 раза, порциями по 20 *г*); вытяжки присоединяют к основной порции кислоты и сушат над 20 *г* безводного сульфата натрия. После отделения растворителя валериановую кислоту перегоняют, собирая фракцию, кипящую при температуре 184—187°.

Выход валериановой кислоты—41 *г* (70,8% от теоретического).

Примечание

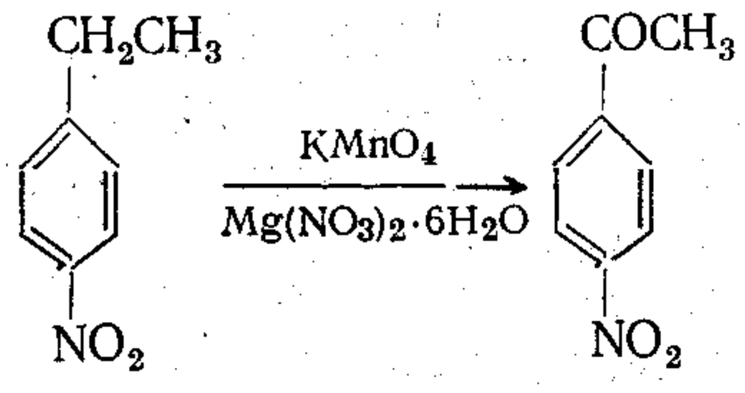
1. Аналогичным образом получают изовалериановую кислоту из изоамилового спирта[156].

Другие методы получения

Валериановую кислоту можно получать также из амилового спирта, окисляя его бихроматом калия в кислой среде[157]; кроме того, валериановую кислоту получают из левулиновой кислоты восстановлением иодистым водородом[158], амальгамой натрия[159] или электровосстановлением[160], восстановлением γ-лактона валериановой кислоты действием иодистого водорода и фосфора[161] и, наконец, из цианистого натрия и 1-бромбутана[162].

* Проверил J. Kulesza.

252. *n*-НИТРОАЦЕТОФЕНОН*



Реактивы

n-Нитроэтилбензол (см. работу 23, стр. 217)	15,1 *г*
Нитрат магния, шестиводный	50 *г*
Перманганат калия	25 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 500 *мл*
Мешалка	
Холодильник обратный	
Воронка Бюхнера	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают раствор 50 *г* (0,194 моля) шестиводного нитрата магния в 200 *мл* воды и 15,1 *г* (0,1 моля) *n*-нитроэтилбензола. Смесь подогревают до температуры 60° и, при энергичном перемешивании, небольшими порциями добавляют к ней 25 *г* (0,16 моля) хорошо измельченного перманганата калия, прибавляя каждую следующую порцию только после обесцвечивания раствора. По окончании добавления перманганата смесь перемешивают при температуре 60° еще в течение 2 часов, затем повышают температуру до 90° и быстро фильтруют горячей через воронку Бюхнера. Осадок двуокиси марганца тщательно промывают небольшим количеством кипящей воды. Из фильтрата выделяется масло, которое по охлаждении затвердевает. Выделившиеся кристаллы отсасывают и сушат в вакууме.

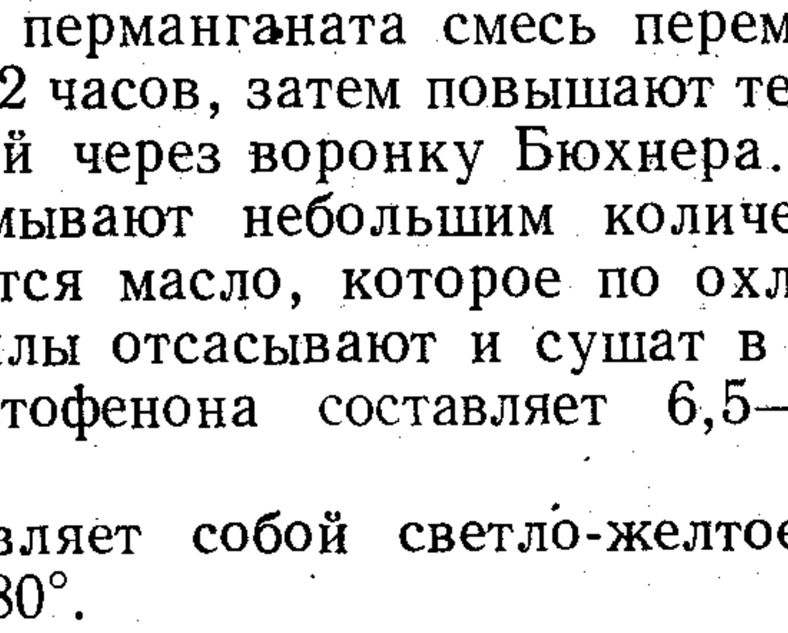
Выход *n*-нитроацетофенона составляет 6,5—7 *г* (42% от теоретического).

Препарат представляет собой светло-желтое кристаллическое вещество с т. пл. 78—80°.

Другие методы получения

n-Нитроацетофенон получают из *n*-нитробензоилхлорида и ацетоуксусного эфира[164], из метилфенилкарбинола нитрованием и окислением[165], из этилбензола нитрованием и действием *трет*-бутилнитритом[165], из *n*-нитробензоилхлорида и малонового эфира[166] и из *n*-нитроэтилбензола окислением воздухом в присутствии катализаторов[167].

253. ТЕРЕФТАЛЕВАЯ КИСЛОТА**



(см.[168])

Реактивы

n-Метилацетофенон	25 *г*
Азотная кислота ($d=1{,}42$)	63 *мл*
Едкий натр	8,7 *г*
Перманганат калия	75 *г*
Серная кислота, концентрированная	27 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 750 *мл*
Холодильник обратный	
Мешалка с ртутным затвором	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Стакан	емк. 750 *мл*

* Разработал J. Wolf[163].
** Проверила B. Skowrońska-Serafinowa.

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 750 *мл*, снабженную мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, помещают 63 *мл* (1 моль) азотной кислоты ($d=1{,}42$), 250 *мл* воды и 25 *г* (0,18 моля) *п*-метилацетофенона. Смесь, при перемешивании, нагревают в течение 8 часов на пламени горелки, поддерживая легкое кипение. По охлаждении осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 75 *мл* воды и тщательно отжимают. Влажный продукт помещают в реакционную колбу емкостью 750 *мл* с мешалкой и обратным холодильником, добавляют раствор 7,8 *г* едкого натра в 250 *мл* воды и, при перемешивании, нагревают до кипения. К кипящему раствору добавляют 75 *г* (0,47 моля) перманганата калия, порциями по 5 *г* с такой скоростью, чтобы жидкость кипела без нагревания (примечание 1). После добавления всего количества перманганата смесь нагревают, при перемешивании, в течение двух часов и фильтруют через воронку Бюхнера (примечание 2). Осадок двуокиси марганца промывают на фильтре 150 *мл* кипящей воды, фильтрат и промывные воды переносят в стакан емкостью 750 *мл*, нагревают до температуры 90° и подкисляют, добавляя тонкой струей охлажденный раствор 27 *мл* концентрированной серной кислоты в 100 *мл* воды. Выделившийся бесцветный осадок терефталевой кислоты по охлаждении фильтруют на воронке Бюхнера, 3 раза промывают холодной водой (порциями по 50 *мл*) и сушат на водяной бане. Выход—около 20 *г* (64% от теоретического).

Продукт сублимируется при температуре около 300°.

Терефталевая кислота очень плохо растворима; малые количества можно кристаллизовать из уксусной кислоты. Другой способ очистки заключается в растворении кислоты в растворе едкого натра и высаживании кислотой.

Примечания

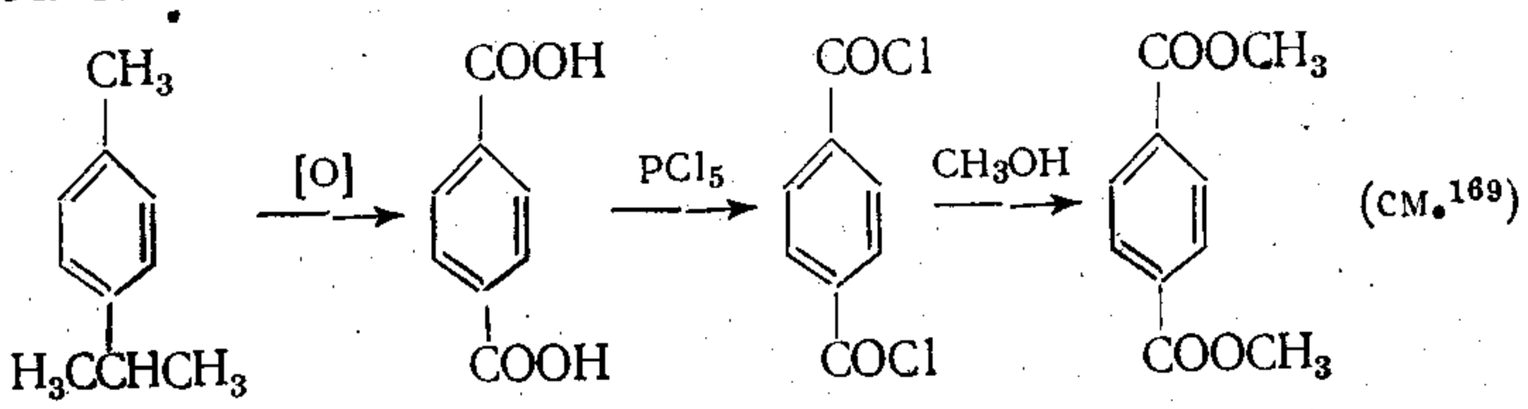
1. Перманганат калия вводят через третье горло колбы, открывая его на несколько секунд.

2. Если раствор содержит еще небольшое количество избыточного перманганата, для его обесцвечивания добавляют 10—15 *мл* спирта или несколько кристалликов щавелевой кислоты.

Другие методы получения

См. работу 254.

254. ТЕРЕФТАЛЕВАЯ КИСЛОТА И ЕЕ МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР*



(см.169)

Реактивы

п-Цимол технический (т. кип. 171—174°)	35 *г*
Бихромат калия	360 *г*
Серная кислота, концентрированная	580 *г*
Пятихлористый фосфор	60 *г*
Метиловый спирт, абсолютный	260 *г*
Едкий натр	10 *г*
Соляная кислота, концентрированная	30 *мл*

Аппаратура

Колбы круглодонные	емк. 2 *л* и 250 *мл*
Холодильник обратный	
Холодильник Либиха	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Колба коническая	
Баня воздушная	
Воронка капельная	емк. 200 *мл*
Прибор для перегонки с паром	

* Проверила J. Wąsowska.

А. Терефталевая кислота

В круглодонную колбу емкостью 2 *л*, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 360 *г* (1,22 моля) бихромата калия, 580 *мл* воды и 35 *г* (0,26 моля) *п*-цимола. Затем, встряхивая колбу, к смеси приливают из капельной воронки тонкой струей 150 *г* концентрированной серной кислоты, причем реакционная смесь приобретает темную кирпично-красную окраску. Смесь нагревают на воздушной бане до легкого кипения в течение 1—1,5 часа до тех пор, пока бихромат не растворится полностью; затем в течение 3—4 часов по каплям приливают еще 430 *г* концентрированной серной кислоты, регулируя скорость подачи ее и нагревание таким образом, чтобы реакция не была слишком бурной. По окончании приливания кислоты смесь нагревают в течение 15—18 часов, поддерживая ее в состоянии легкого кипения, до изменения окраски реакционной смеси в темно-зеленый цвет. Уже после нескольких часов нагревания на стенках колбы начинает выделяться осадок, количество которого возрастает по мере нагревания. Для отделения непрореагировавшего *п*-цимола реакционную смесь подвергают перегонке с водяным паром до исчезновения запаха *п*-цимола в дистилляте (около 300 *мл* дистиллята).

Остаток после перегонки с паром растворяют в 200 *мл* воды и фильтруют через воронку Бюхнера; осадок несколько раз промывают холодной водой и сушат на пористой тарелке, а затем в сушильном шкафу при температуре 105°.

Выход неочищенной терефталевой кислоты составляет 20,5—21,5 *г* (47—50% от теоретического).

Б. Метиловый эфир терефталевой кислоты

Сырую терефталевую кислоту, содержащую обычно некоторое количество *п*-толуиловой кислоты, лучше всего очистить путем перевода ее в кристаллический метиловый эфир.

21,5 *г* (0,13 моля) терефталевой кислоты нагревают на водяной бане с 60 *г* (0,29 моля) пятихлористого фосфора в круглодонной колбе емкостью 250 *мл*, снабженной обратным холодильником. Реакция начинается через 5—10 минут (выделение хлористого водорода), а еще через 20 минут осадок полностью растворяется; нагревание продолжают до прекращения выделения хлористого водорода (около 30 минут). Затем колбу охлаждают в воде со льдом, причем продукт реакции затвердевает. К кристаллической массе через обратный холодильник (без охлаждения) добавляют по каплям 140 *г* (4,4 моля) абсолютного метилового спирта. После добавления первых 50 *мл* спирта содержимое колбы полностью растворяется, а при добавлении следующих порций начинают выделяться чешуйчатые кристаллы. После введения всего количества спирта реакционную массу нагревают в течение 30 минут на кипящей водяной бане, затем охлаждают в воде со льдом и выделившийся осадок отсасывают на воронке Бюхнера. Из фильтрата отгоняют спирт до объема 40—50 *мл*, охлаждают и выделяют вторую порцию кристаллов (несколько граммов), которую присоединяют к основному осадку.

Сырой эфир отжимают на пористой тарелке, переносят в колбу со 130 *мл* абсолютного метилового спирта и кипятят с обратным холодильником на водяной бане (примечание 1), затем охлаждают водой со льдом, выделившийся осадок отделяют на воронке Бюхнера, промывают 3 раза холодным метиловым спиртом, отжимают на пористой тарелке и сушат в сушильном шкафу при температуре 80°.

Выход метилового эфира терефталевой кислоты составляет 18,5—19,5 *г*, т. пл. 141—142°. Из фильтрата, упаривая его до небольшого объема, можно выделить еще 1,5—2 *г* эфира, который очищают, как описано выше, нагревая с 15—20 *мл* спирта. Общий выход эфира составляет 20—21 *г* (80—84% от теоретического, считая на терефталевую кислоту).

Эфир гидролизуют следующим образом. В круглодонной колбе емкостью 300 *мл* нагревают с обратным холодильником до кипения 20 *г* (0,1 моля) метилового эфира терефталевой кислоты с раствором 10 *г* (0,25 моля) едкого натра, растворенного в 180 *мл* воды. Эфир постепенно растворяется, и через 15 минут образуется прозрачный раствор. Раствор нагревают еще 15 минут, затем заменяют обратный холодильник холодильником Либиха и отгоняют метиловый спирт, собирая около 25 *мл* дистиллята; к горячему остатку осторожно добавляют горячую разбавленную (1 : 1) соляную кислоту до кислой реакции на бумагу конго. Смесь охлаждают до комнатной температуры, выделившуюся терефталевую кислоту отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат вначале на пористой тарелке, а затем в сушильном шкафу.

Выход терефталевой кислоты составляет 15—15,5 *г* (90—93% от теоретического, считая на эфир).

Кислота при нагревании не плавится; сублимируется при температуре около 300°.

Примечание

1. Метиловый эфир терефталевой кислоты на холоду плохо растворяется в метиловом спирте, а метиловый эфир *п*-толуиловой кислоты — значительно лучше.

Другие методы получения

Терефталевую кислоту можно также получить из неочищенного ксилола окислением его перманганатом калия и отделением одновременно образующейся изофталевой кислоты через бариевую соль[170]

255. АЦЕТАЛЬДЕГИД*

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[[CrO_3]]{[O]} CH_3CHO \xrightarrow{NH_3} [CH_3CH(OH)NH_2]_3 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CHO \quad (см.^{171,172})$$

Реактивы

Этиловый эфир, абсолютный	300 *мл*
Этиловый спирт	125 *мл*
Серная кислота, концентрированная	378 *г* (210 *мл*)
Бихромат натрия	200 *г*
Хлористый кальций	
Аммиак из баллона	
Двуокись углерода из баллона	

Аппаратура

Колба круглодонная, двухгорлая, со скошенной боковой трубкой (или круглодонная колба с насадкой)	емк. 1,5 *л*
Воронки капельные	емк. 500 и 125 *мл*
Холодильник Либиха	дл. 60—80 *см*
Холодильник спиральный	
2 трубки U-образные	
2 склянки промывные	
Термометр	от —10° до +100°
Колба коническая	емк. 500 *мл*
Колба Бунзена	емк. 500 *мл*
Воронка Бюхнера	∅ 6 *см*
Колба круглодонная, широкогорлая	емк. 500 *мл*
5 стаканов	емк. 500 *мл*
Баня воздушная	
Баня водяная	

Прибор состоит из круглодонной колбы емкостью 1,5 *л* с длинной шейкой и скошенной, направленной вверх боковой трубкой (или из круглодонной колбы с соответствующей насадкой); в одном из горл на резиновой пробке укреплена капельная воронка емк. 500 *мл* с трубкой, доходящей до дна колбы, и стеклянная трубка для ввода двуокиси углерода (из баллона или аппарата Киппа). Для выравнивания давления верхнее отверстие капельной воронки соединяют с трубкой для ввода газа. В боковую трубку колбы при помощи резиновой пробки вставлен наклонно поставленный холодильник Либиха длиной 60—80 *см*; через холодильник в трубку колбы на стальной проволочке подвешен термометр (от —10° до +100°) так, чтобы ртутный шарик достигал середины холодильника. Конец холодильника при помощи резиновой пробки (поддерживающей также проволочку с термометром) соединен с U-образной трубкой средней величины, заполненной хлористым кальцием. Трубка при помощи резиновых пробок и соответствующих стеклянных трубок соединена со спиральным холодильником и далее с двумя последовательно поставленными промывными склянками, которые служат сборниками и ловушками для пара. Каждая промывная склянка содержит 100 *мл* абсолютного эфира; склянки охлаждают смесью льда с солью, следя за тем, чтобы во время реакции температура эфирного раствора поддерживалась около —10°.

Вода в спиральном холодильнике должна иметь температуру ниже 10° (в зимнее время воду пускают непосредственно из крана, в остальное время предварительно пропускают через охлаждаемый льдом змеевик). В холодильнике Либиха вода должна иметь температуру ~26°.

В колбу прибора наливают 135 *мл* (2 моля) этилового спирта и $^1/_3$ смеси, состоящей из 150 *мл* (270 *г*) концентрированной серной кислоты и 250 *мл* воды. Смесь нагревают до кипения на водяной бане. В оставшиеся $^2/_3$ серной кислоты приливают 100 *мл* воды, растворяют 200 *г* бихромата натрия и еще теплый раствор из капельной воронки постепенно приливают к кипящему спирту. Во время реакции выделяется тепло, и нагревание становится излишним.

Одновременно в колбу, во избежание дальнейшего окисления альдегида, пропускают слабый ток углекислого газа, который и уносит образующийся альдегид. Пары его конденсируются в сильно охлаждаемых сборниках. Скорость подачи хромовой смеси нужно регулировать таким образом, чтобы реакционная смесь кипела, а термометр в холодильнике показывал 25—30°.

Хромовую смесь приливают в течение 30 минут, затем еще в течение 10 минут пропускают CO_2 для отгонки остатков альдегида в сборник; сборники отключают от прибора и одновременно прекращают подачу тока CO_2.

Уксусный альдегид нельзя выделить из эфирного раствора путем перегонки, поэтому его переводят в кристаллический альдегидоаммиак. Для этой цели содержимое сборников переносят в коническую колбу емкостью 500 *мл*, охлаждаемую охладительной смесью, и через трубку, доходящую до дна колбы, вводят ток сухого аммиака. Отверстие колбы нужно закрыть ватой с тем, чтобы реакционную смесь можно было перемешивать трубкой для ввода аммиака и чтобы уменьшить испарение эфира (*находящиеся поблизости горелки должны быть погашены*).

Для полного связывания альдегида (из расчета на теоретический выход) необходимо 30—33 *л* аммиака. Во время введения аммиака начинается кристаллизация альдегидоаммиака. Полноту осаждения проверяют, насыщая небольшую пробу прозрачной жидкости аммиаком; осадок не должен выделяться. Смесь фильтруют через воронку Бюхне-

ра, осадок промывают несколько раз абсолютным эфиром и сушат вначале на бумаге, а затем в эксикаторе при обычном давлении.

Чистый сухой продукт может сохраняться длительное время, загрязненный — через несколько дней темнеет и разлагается.

Выход альдегидоаммиака составляет 49—61 *г* (40—50% от теоретического).

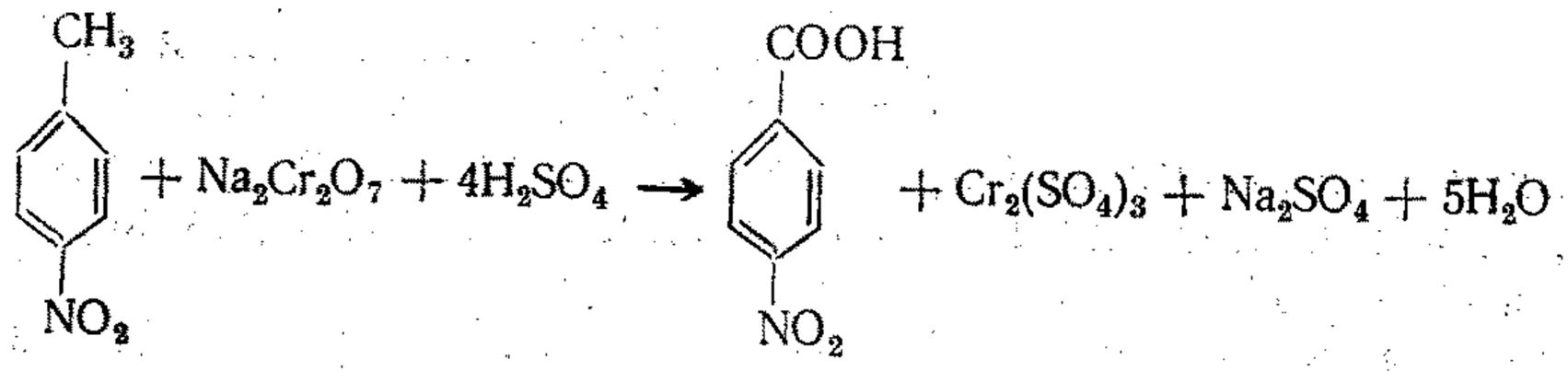
В круглодонной широкогорлой колбе емкостью 500 *мл*, помещенной на водяной бане, растворяют 50 *г* альдегидоаммиака в 50 *мл* воды. Колбу плотно закрывают резиновой пробкой с 4 отверстиями, в которых помещены капельная воронка емкостью 150 *мл*, доходящая до дна стеклянная трубка для ввода двуокиси углерода и широкая трубка, соединяющая колбу (через наполненную хлористым кальцием U-образную трубку) с поставленным вертикально спиральным холодильником. В четвертое отверстие пробки вставляют термометр, ртутный шарик которого должен находиться на уровне трубки холодильника. Холодильник присоединяют к сборнику, охлаждаемому смесью льда с солью.

В капельную воронку заливают разбавленную серную кислоту (60 *мл* концентрированной кислоты и 80 *мл* воды) и по каплям в течение 30 минут приливают ее к раствору альдегидоаммиака, одновременно пропуская сильный ток двуокиси углерода. Выделяющийся ацетальдегид отгоняют, подогревая колбу на водяной бане; т. кип. ацетальдегида 21°.

Другие методы получения

В промышленности издавна ведут окисление этилового спирта кислородом воздуха в присутствии металлических катализаторов: меди, серебра или таллия[173, 174]. Часто применяется способ, заключающийся в присоединении воды к ацетилену в присутствии сульфата ртути и 60%-ной серной кислоты[175].

256. *n*-НИТРОБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА*



Реактивы

n-Нитротолуол (см. работу 22, стр. 215)	34,2 *г*
Бихромат натрия	83,5 *г*
Серная кислота, концентрированная	270 *г*
Едкий натр	13 *г*
Этиловый спирт	190 *мл*

Аппаратура

Колбы круглодонные	емк. 500 и 750 *мл*
Колба Бунзена	емк. 750 *мл*
Холодильник обратный	
Воронка Бюхнера	
Колба коническая	емк. 500 *мл*

В круглодонную колбу емкостью 750 *мл* помещают 34,2 *г* (0,25 моля) *n*-нитротолуола, 83,5 *г* (0,28 моля) бихромата натрия и 200 *мл* воды. Колбу соединяют с обратным холодильником, добавляют, энергично встряхивая, 255 *г* концентрированной серной кислоты и нагревают до кипения

* Проверила Z. Bańkowska.

в течение 4 часов. После охлаждения выпавший осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой и затем растворяют в 250 *мл* 5%-ного раствора едкого натра; осадок гидроокиси хрома вновь отсасывают на воронке Бюхнера и к фильтрату, содержащему *n*-нитробензоат натрия, добавляют, при перемешивании, концентрированную серную кислоту до кислой реакции на бумагу конго. При этом выпадает желтый кристаллический осадок *n*-нитробензойной кислоты, который отфильтровывают на воронке Бюхнера и тщательно промывают водой.

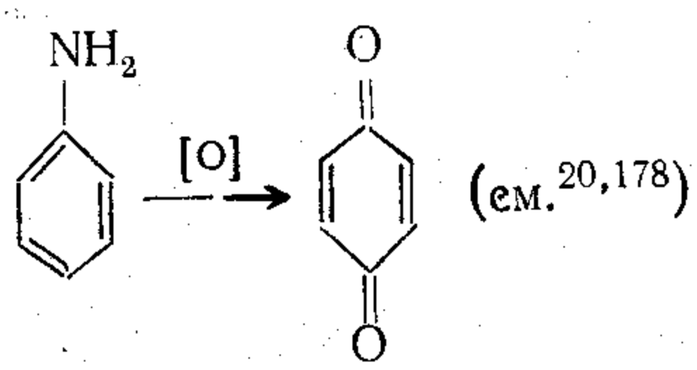
Продукт перекристаллизовывают из разбавленного спирта или ледяной уксусной кислоты. Для этой цели сырую *n*-нитробензойную кислоту растворяют в 190 *мл* спирта и при температуре кипения добавляют воду до появления помутнения (около 80 *мл*). При охлаждении выпадают желтые кристаллы с т. пл. 242°.

Выход *n*-нитробензойной кислоты составляет 31.5—34 *г* (75,5—81,5% от теоретического).

Другие методы получения

n-Нитробензойную кислоту получают из *n*-нитротолуола окислением при помощи перманганата калия в щелочном растворе[176] или при помощи хромового ангидрида в серной кислоте[177].

257. *n*-БЕНЗОХИНОН*



(см.[20,178])

Реактивы

Анилин (см. работу 184, стр. 507)	23 *г*
Серная кислота, концентрированная	100 *мл*
Бихромат натрия	70 *г*
Этиловый эфир	1 *л*
Лед	
Соль	

Аппаратура

Стакан толстостенный	емк. 1 *л*
Воронка капельная	емк. 250 *мл*
Термометр	
Мешалка	
Воронка делительная	емк. 1 *л*
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	емк. 1 *л*
Колба круглодонная	емк. 750 *мл*
Холодильник Либиха	
Сборник	емк. 150 *мл*
Прибор для перегонки с паром	

23,0 *г* (0,25 моля) свежеперегнанного анилина растворяют в разбавленной серной кислоте (100 *мл* концентрированной кислоты и 500 *мл* воды) в толстостенном стакане емкостью 1 *л*. Стакан помещают в бане с охлаждающей смесью из мелко истолченного льда с солью (примечание 1) и устанавливают в нем мешалку и термометр. Реакционную смесь охлаждают до температуры +2° и, при перемешивании, начинают медленно (по каплям) приливать раствор 30 *г* бихромата натрия в 75 *мл* воды (примечание 2) с такой скоростью, чтобы температура реакции не превышала +5°. После добавления всего количества бихромата смесь перемешивают

* Проверила H. Niebojewska.

еще в течение 15 минут и оставляют на ночь в холодильнике. На другой день в аналогичных условиях приливают вторую порцию бихромата (40 *г* $Na_2Cr_2O_7$ в 120 *мл* воды), после чего перемешивают реакционную массу еще в течение 0,5 часа (примечание 3), а затем отсасывают выделившийся осадок сырого хинона на воронке Бюхнера. Осадок фильтруется медленно, поэтому фильтруют одновременно на двух воронках.

Фильтрат переносят в делительную воронку и извлекают эфиром (примечание 4), не слишком энергично встряхивая, так как расслаиваются жидкости с трудом. Эфир из вытяжки полностью отгоняют на водяной бане. Отогнанный эфир употребляют для повторного экстрагирования, после чего вытяжку переносят в ту же колбу и снова отгоняют эфир. К остатку после отгонки эфира добавляют осадок сырого хинона и через колбу пропускают струю водяного пара, регулируя скорость подачи его таким образом, чтобы в колбе конденсировалось как можно меньше воды. Через некоторое время в трубке холодильника появляются желтые иглы хинона, которые вместе с водным раствором хинона постепенно перемещаются в сборник. Сборник следует охлаждать льдом с солью. Выделившийся в сборнике хинон отсасывают на воронке Бюхнера, осадок отжимают и сушат между листами фильтровальной бумаги, а затем в эксикаторе над хлористым кальцием. Хинон следует сохранять в плотно закрытых сосудах из темного стекла. Его можно перекристаллизовать из спирта или петролейного эфира.

Выход—около 14 *г* (50% от теоретического); т. пл. 116°.

Хинон плохо растворим в воде, лучше—в спирте и эфире; летуч с водяным паром; раздражает слизистые оболочки; на коже оставляет коричневые пятна.

Примечания

1. Наибольшее влияние на выход продукта реакции оказывает температура во время реакции, в особенности во время добавления бихромата; лучший выход получается при более низкой температуре. Появление после оставления раствора на ночь на его поверхности темно-желтого осадка с характерным запахом хинона свидетельствует о правильности ведения реакции.

2. Вместо бихромата натрия можно применять бихромат калия, однако выход в этом случае ниже в связи с меньшей растворимостью последнего в воде.

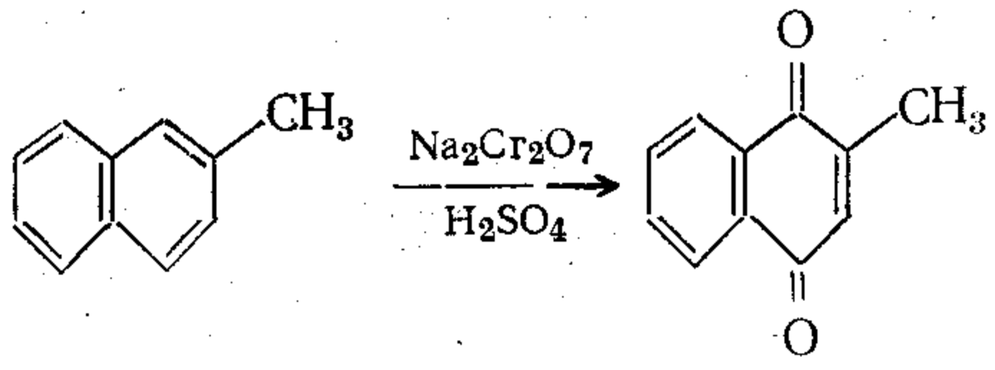
3. Для получения хорошего выхода хинона все операции следует заканчивать в течение 2 дней: в первый день введение первой порции бихромата, во второй—добавление второй порции, через 3 часа фильтрование, экстрагирование и все остальные операции до получения чистого препарата. Отклонения от приводимой методики приводят к снижению выхода.

4. При отсутствии эфира можно выделять хинон путем отгонки с водяным паром всей реакционной смеси, но выход в этом случае ниже.

Другие методы получения

Хинон получают окислением гидрохинона хромовым ангидридом в уксусной кислоте[179]; окислением бензола перекисью серебра в присутствии азотной кислоты[180]; окислением фенола озоном (наряду с другими продуктами)[181]; из 4-фенолсульфокислоты действием двуокиси марганца и серной кислоты[182], а также из хингидрона (вместе с гидрохиноном) путем кипячения его водного раствора[183].

258. 2-МЕТИЛНАФТОХИНОН-1,4*



Реактивы

2-Метилнафталин	60 *г*
Ацетон	300 *мл*
Серная кислота, 77%-ная	500 *г*
Бихромат натрия	300 *г*
Метиловый спирт	300 *мл*

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 1,5 *л*
Холодильник обратный	
Воронка капельная	емк. 100 *мл*
Мешалка с ртутным затвором	
Стакан	емк. 2 *л*
Колба круглодонная	емк. 750 *мл*
Колба коническая	емк. 500 *мл*
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	емк. 500 *мл*
Воронка стеклянная с нагревателем	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 1,5 *л*, снабженную мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают раствор 60 *г* (0,42 моля) 2-метилнафталина в 300 *мл* ацетона и добавляют раствор 300 *г* (1,1 моля) бихромата натрия в 120 *мл* воды. Колбу охлаждают льдом с солью и, по каплям, приливают 500 *г* 77%-ной серной кислоты. Реакция экзотермична; в связи с этим реакционную массу нужно сильно охлаждать и регулировать скорость приливания кислоты таким образом, чтобы температура не превышала температуру кипения ацетона и чтобы пары ацетона успевали конденсироваться в холодильнике (примечание 1). После введения всего количества серной кислоты реакционную массу оставляют, при перемешивании и комнатной температуре, на 1 час (примечание 2), а затем в течение двух часов нагревают на водяной бане при температуре 60°.

Реакционная масса расслаивается—верхний слой состоит из ацетона и 2-метилнафтохинона, а нижний—из водного раствора неорганических продуктов реакции (ацетон высаливается почти полностью).

Светло-желтый ацетоновый слой отделяют и выливают в холодную воду, объем которой должен в 3 раза превышать объем ацетонового слоя. 2-Метилнафтохинон вместе с побочными продуктами выделяется в виде желтого аморфного осадка, который отсасывают на воронке Бюхнера, тщательно промывают водой и сушат на воздухе (примечание 3). Полученный сырой продукт очищают путем кристаллизации из метилового спирта (примечание 4). Для этой цели его растворяют в 300 *мл* метилового спирта в круглодонной колбе емкостью 750 *мл*, снабженной обратным холодильником, добавляют 1 *г* активированного угля, нагревают до кипения в течение 3 минут и фильтруют горячим. По охлаждении 2-метилнафтохинон кристаллизуется в виде ярко-желтых игл; его отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат (примечание 5). Чистый продукт имеет т. пл. 105—106°.

Выход сырого 2-метилнафтохинона—63 *г*, т. пл. 95—96°.

После перекристаллизации получается 32 *г* чистого продукта с т. пл. 105—106° (53% от веса сырого продукта, 42% от теоретического).

---

* Разработала St. Janiszewska-Brożkowa.

Примечания

1. Если реакция проходит слишком бурно и ацетон улетает в воздух, следует уменьшить скорость прибавления кислоты и восполнить убыль растворителя.

2. Содержимое колбы загустевает вследствие выделения продуктов реакции, что затрудняет перемешивание.

3. 2-Метилнафтохинон легко сублимируется, а под действием света легко разлагается, поэтому сушить и сохранять его нужно в темноте, при низкой температуре.

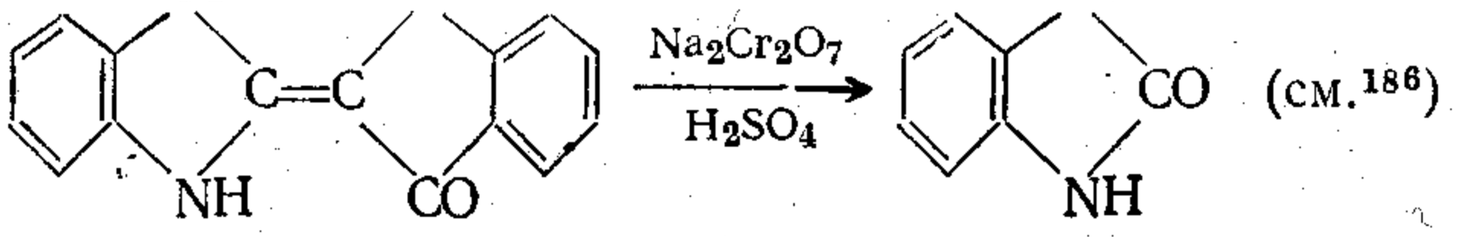
4. 2-Метилнафтохинон можно также очистить сублимацией или перегонкой с водяным паром.

5. 2-Метилнафтохинон в растворе и в парах сильно раздражает кожу, поэтому нужно оберегать лицо и руки от попадания на них этого вещества.

Другие методы получения

2-Метилнафтохинон можно также получить из 2-метилнафталина окислением хромовым ангидридом в ледяной уксусной кислоте[184] или из толухинона и бутадиена методом диенового синтеза[185].

259. ИЗАТИН*



(см.[186])

Реактивы

Индиго (98—99,5%-ное)	130 *г*
Нитробензол	6,5 *г*
Некаль BX (или другое поверхностно-активное вещество)	2 *г*
Бихромат натрия	175 *г*
Серная кислота, 63%-ная	285 *г*
Едкий натр, 50%-ный раствор	80 *г*
Активированный уголь	
Уксусная кислота, ледяная	100 *г*
Соляная кислота, 30%-ная	150 *г*

Аппаратура

Стаканы	емк. 2 и 3 *л*
Воронка капельная	емк. 400 *мл*
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	

В стакан емкостью 2 *л* насыпают 130 *г* (0,5 моля) 98—99,5%-ного индиго, добавляют 2 *г* поверхностно-активного вещества (лучше в растворе) и наливают 400 *мл* воды. Содержимое стакана перемешивают для получения равномерной взвеси и добавляют раствор 175 *г* (0,58 моля) бихромата натрия в 200 *мл* воды, а затем 6,5 *г* нитробензола (примечание 1). Реакционную смесь охлаждают льдом до температуры 10° и, при перемешивании в течение 7—8 часов, по каплям приливают 285 *г* 63%-ной серной кислоты при температуре 0—10°. По мере добавления кислоты реакционная масса изменяет окраску из синей в темно-коричневую. После введения всего количества кислоты реакционная масса должна иметь слабокислую реакцию на бумагу конго. Охлаждение нужно вести все время, так как реакция экзотермична.

Реакционную смесь оставляют на ночь, затем нагревают в течение 15 минут до температуры 65° и эту температуру выдерживают 1,5 часа; при этом содержимое стакана слегка вспенивается. Реакционную массу охлаждают до температуры 20° и фильтруют через воронку Бюхнера.

* Проверил S. Galinowski.

Коричневый осадок изатина тщательно промывают водой. Фильтрат (зеленого цвета), содержащий соли хрома, выбрасывают. Осадок переносят в стакан емкостью 3 *л*, добавляют 1750 *мл* воды и нагревают до температуры 50°. К взвеси добавляют 80 *г* (1 моль) 50%-ного раствора едкого натра; изатин растворяется с образованием сине-фиолетового раствора, который под влиянием избытка NaOH переходит в зеленовато-желтый. Полученный раствор должен иметь щелочную реакцию на фенолфталеин. Не вошедшее в реакцию индиго отфильтровывают, осадок тщательно промывают водой и сушат. Количество индиго составляет 10 *г* (7—8% от взятого).

Для получения чистого изатина из раствора Na-соли применяют метод фракционного осаждения. Для этой цели к раствору (после отделения индиго) добавляют 10 *г* активированного угля и нагревают в течение двух часов при температуре 80°. Затем подкисляют его до pH=3, добавляя 100 *г* ледяной уксусной кислоты, и быстро фильтруют. В этих условиях изатин еще остается в растворе, а содержащиеся в нем загрязнения осаждаются и остаются на фильтре вместе с углем.

Фильтрат, окрашенный в красно-коричневый цвет, переносят в стакан емкостью 3 *л*, нагревают до температуры 65° и подкисляют 150 *г* 30%-ной соляной кислоты. Раствор приобретает оранжевую окраску, и начинается кристаллизация изатина, который выделяется в виде красивых оранжевых кристаллов.

Смесь оставляют при охлаждении на 24 часа, затем отсасывают изатин, промывают водой до нейтральной реакции и сушат при температуре 100°.

Выход изатина—105 *г* (71% от теоретического, считая на индиго, взятое в реакцию, и 77%, считая на прореагировавшее количество индиго), т. пл. 201°.

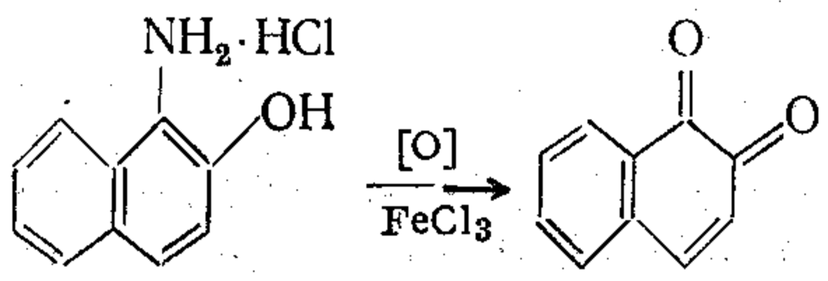
Примечание

1. Применяемое количество бихромата натрия на 75% превышает стехиометрически необходимое.

Другие методы получения

Изатин получают окислением индиго также бихроматом, но в азотной кислоте[187]. Синтетически изатин лучше всего получать по методу Зандмейера из анилина через α-анилид изатина[188] или из анилина через изонитрозоацетанилид[189, 190].

260. 1,2-НАФТОХИНОН*



(см.[191,192])

Реактивы

Хлоргидрат 1-аминонафтола-2 (см. работу 186, стр. 509)	19,6 *г*
Хлорное железо, шестиводное	62 *г*
Соляная кислота, концентрированная	26 *мл*
Едкий кали, гранулированный	
Вата	

Аппаратура

2 колбы конические (одна с широким горлом)	емк. 1,5 *л*
2 колбы конические	емк. 200 *мл*
2 колбы Бунзена	емк. 1,5 *л* и 750 *мл*
Стакан	емк. 800 *мл*
2 воронки Бюхнера	⌀ 45 *мм*
Воронка	⌀ 60 *мм*
Воронка с длинной трубкой	⌀ 95 *мм*
Вакуум-эксикатор	

* Проверил B. Tuszko.

В конической колбе емкостью 200 *мл* растворяют 62 *г* (0,23 моля) шестиводного хлорного железа, в смеси 60 *мл* воды и 25 *мл* концентрированной соляной кислоты, охлаждают раствор до комнатной температуры и фильтруют во вторую колбу емкостью 200 *мл* (примечание 1).

В конической колбе емкостью 1,5 *л* нагревают до температуры 30—35° 750 *мл* воды и 1 *мл* концентрированной соляной кислоты, при энергичном перемешивании растворяют в ней 19,6 *г* (0,1 моля) хлоргидрата 1-аминонафтола-2 (примечание 2). Немедленно и по возможности быстро отфильтровывают нерастворившиеся вещества через вату в стеклянной воронке с длинной трубкой во вторую коническую колбу емкостью 1,5 *л* и к фильтрату добавляют приготовленный раствор хлорного железа, энергично встряхивая колбу. Выделившийся обильный темно-желтый осадок быстро отсасывают через воронку Бюхнера, хорошо отжимают и тщательно промывают небольшим количеством воды. Растворение хлоргидрата 1-аминонафтола-2, фильтрование, окисление, отсасывание и промывка должны продолжаться не более 5—7 минут.

Полученный осадок переносят в стакан емкостью 800 *мл*, содержащий 400 *мл* воды, подогретой до температуры 25—30°. Смесь несколько минут перемешивают стеклянной палочкой и отсасывают на воронке Бюхнера. Осадок отжимают и сушат в вакуум-эксикаторе над твердым едким кали.

Выход 1,2-нафтохинона составляет 14—14,5 *г* (89—94% от теоретического).

Продукт представляет собой темно-желтые игольчатые кристаллы, т. пл. 145—147°, плавится с разложением (примечание 3).

Примечания

1. Выход и чистота продукта в значительной мере зависят от быстроты выполнения процесса. Для экономии времени нужно заранее подготовить соответствующие реактивы и посуду.

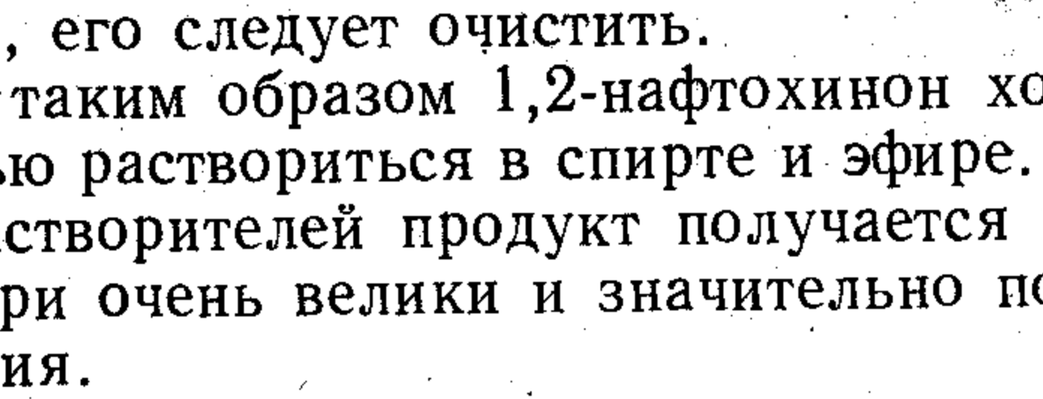
2. В связи с трудностью очистки 1,2-нафтохинона качество продукта зависит прежде всего от чистоты исходного 1-аминонафтола-2, который должен быть бесцветным или почти бесцветным (иглы) и растворяться в слабо подкисленной воде почти полностью. В случае если качество вещества сомнительно, его следует очистить.

3. Полученный таким образом 1,2-нафтохинон хорошо сохраняется. Он должен полностью раствориться в спирте и эфире. В случае кристаллизации из этих растворителей продукт получается в виде темно-оранжевых игл, но потери очень велики и значительно понижается его температура разложения.

Другие методы получения

1,2-Нафтохинон можно получить также из сульфата 1-аминонафтола-2 окислением бихроматом калия в присутствии серной кислоты[193] или из нафталина окислением перекисью водорода в присутствии окиси ртути, ванадия, хрома или окиси молибдена[194].

261. АДИПИНОВАЯ КИСЛОТА*



(см.[195-200])

* Проверил J. Ciechanowski.

Реактивы

Циклогексанол (т. кип. 158—163°)	62,5 *г*
Азотная кислота (d=1,32)	418,5 *г* (317 *мл*)
Ванадат аммония	0,1 *г*
Асбестовая бумага	
Жидкое стекло	
Лед	

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 500 *мл*
Стакан	емк. 500 *мл*
Воронка капельная	емк. 100 *мл*
Холодильник обратный с широкой внутренней трубкой	дл. 50 *см*
Мешалка	
Воронка с пористым дном	
Колба Бунзена	
Баня водяная	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром (до 360°) и капельной воронкой, помещают 418,5 *г* (около 3,3 моля) азотной кислоты (d=1,32). *Прибор помещают под тягой* (примечание 1). Кислоту нагревают почти до кипения, добавляют к ней 0,1 *г* ванадата аммония (примечание 2) и, при энергичном перемешивании, по каплям, приливают из капельной воронки 8—10 капель циклогексанола (примечание 3). Перемешивание продолжают до начала реакции, которая наступает через несколько минут и сопровождается выделением окислов азота. Колбу охлаждают водой со льдом до температуры 55—60° и прибавляют остальное количество циклогексанола (всего 62,5 *г*, около 0,62 моля) с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы поддерживалась в интервале 50—60° (обычно в течение 1—1,5 часа). К концу реакции, после добавления почти всего количества циклогексанола, охлаждение снимают и поддерживают температуру 55—60°, а в случае необходимости слегка подогревают колбу на водяной бане (примечание 4). Для окончания реакции смесь нагревают на кипящей водяной бане до прекращения выделения окислов азота. Горячую жидкость переносят в стакан и по охлаждении выделившуюся адипиновую кислоту фильтруют через воронку с пористым дном, промывают 85 *мл* ледяной воды и сушат на воздухе.

Полученный сырой продукт плавится при температуре 146—149°. Путем упаривания маточного раствора можно получить еще порцию кристаллов, т. пл. 141—144°. Полученную адипиновую кислоту в случае необходимости можно очистить перекристаллизацией из концентрированной азотной кислоты (d=1,42); в этом случае продукт имеет т. пл. 151—152°.

Выход первой порции—около 52 *г*, второй—около 10 *г*, всего 62 *г* (около 68% от теоретического).

Адипиновая кислота образует моноклинные бесцветные призмы с т. пл. 151—153° и т. кип. 265°/100 *мм* рт. ст.; хорошо растворяется в спирте и плохо—в холодной воде.

Примечания

1. Так как реакция сопровождается выделением окислов азота, прибор должен быть помещен под тягой. Лучше всего поглощать окислы азота, соединяя конец обратного холодильника при помощи дважды согнутой стеклянной трубки со склянкой для поглощения газов (рис. 88, стр. 95).

Окислы азота довольно быстро разрушают обычные пробки. Вместо них можно применять асбестовые пробки. Для приготовления таких пробок отрезают от листа асбестовой бумаги полоску шириной 2,5 *см*, смачивают ее жидким стеклом и наматывают вокруг трубки холодильника или термометра и т. п. до получения пробки нужного размера. Пробку вставляют в отверстие аппарата, промазывают жидким стеклом и

оставляют на ночь, чтобы стекло затвердело. Такие пробки можно применять несколько раз.

2. Реакцию можно также вести и в отсутствие катализатора, однако в этом случае температуру нужно повысить до 85—90°.

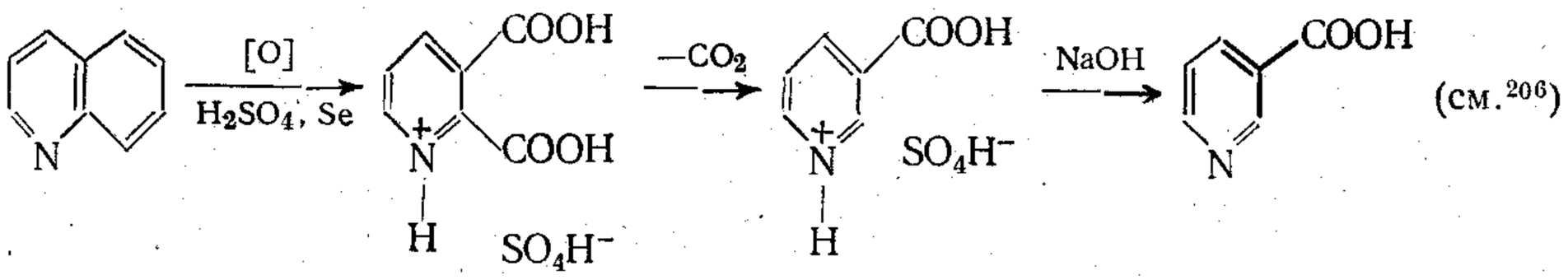
3. Реакцию следует начинать так, как описывается в данной методике. Введение слишком большого количества циклогексанола вызывает слишком бурное течение реакции, иногда даже влечет за собой взрыв.

4. Это делается для облегчения кристаллизации адипиновой кислоты.

Другие методы получения

Адипиновую кислоту получают путем окисления циклогексанола и циклогексанона перманганатом калия[201—205].

262. НИКОТИНОВАЯ КИСЛОТА*



Реактивы

Хинолин (см. работу 278, стр. 723)	32,25 *г*
Селен	25 *г*
Серная кислота, 95%-ная	350 *г*
Едкий натр	80 *г*
Ацетат меди	25 *г*
Соляная кислота	
Активированный уголь	

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 500 *мл*
Мешалка с ртутными затвором	
Дефлегматор (см. рис. 180)	
Холодильник Либиха	дл. 30 *см*
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Колба коническая	

Прибор состоит из круглодонной трехгорлой колбы емкостью 500 *мл*, снабженной мешалкой с ртутным затвором, термометром, доходящим почти до дна колбы, и холодильником Либиха, соединенным с колбой при помощи короткого изогнутого дефлегматора (см. рис. 180). В колбу помещают 32,25 *г* (0,25 моля) хинолина, 25 *г* селена (примечание 1), 350 *г* (3,5 моля) 95%-ной серной кислоты и, при сильном перемешивании, быстро нагревают колбу так, чтобы через 10 минут после начала нагревания температура достигла 250—260° (примечание 2). Через 15—20 минут температура достигает 280—290°, в мерный цилиндр, применяемый в качестве сборника, начинает отгоняться вода и начинается выделение двуокиси серы; температура реакционной массы при этом несколько снижается, SO_2 и вода выделяются обильно и в холодильнике появляется красноватый налет селена. Через 30—35 минут температура смеси повышается снова, вспенивание (выделение SO_2 и воды) прекращается. Реакцию можно считать оконченной после того, как температура реакционной смеси достигнет 335°, что обычно наступает после 50—60 минут нагревания. В цилиндре при этом собирается 70—75 *мл* воды, содержащей взвесь селена. При достижении температуры 330—335° наблюдается довольно внезапное быстрое изменение окраски реакционной массы в светло-желтую

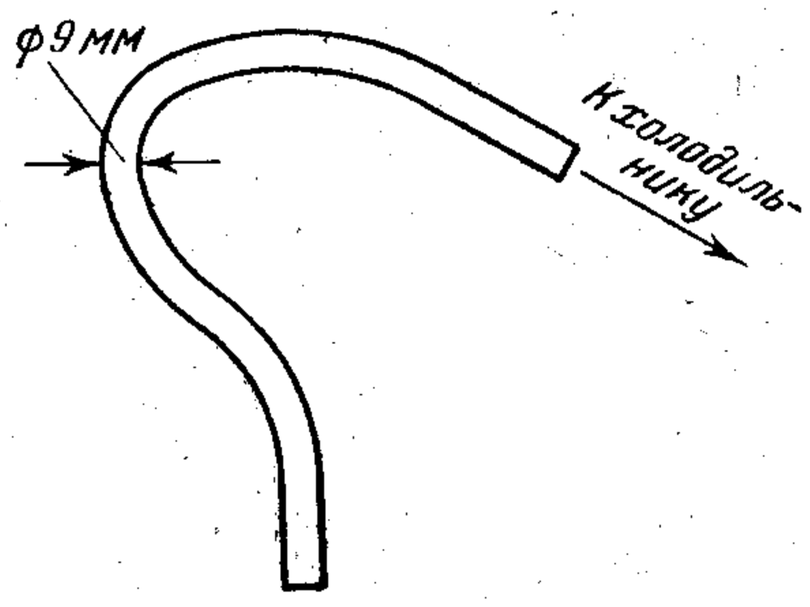


Рис. 180. Дефлегматор.

* Проверил J. Woliński.

(примечание 3). Остаток из колбы вымывают 500 *мл* воды и отфильтровывают от селена (примечание 4).

К фильтрату добавляют раствор 70 *г* едкого натра в 100 *мл* воды и 1 *г* активированного угля, нагревают до кипения в течение 15 минут и фильтруют. Полученный фильтрат (светло-желтого цвета) подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на лакмус и приливают горячий раствор 25 *г* ацетата меди в 600 *мл* воды, подкисленной несколькими каплями соляной кислоты. Из раствора тотчас же выпадает голубовато-зеленый осадок медной соли никотиновой кислоты, который для коогуляции нагревают до кипения в течение 5 минут, выдерживают при комнатной температуре 12 часов и фильтруют.

Выход продукта, промытого водой и высушенного при температуре 110°, составляет 33 *г*.

Полученную соль взмучивают со 100 *мл* воды, добавляют 10 *г* едкого натра и нагревают до кипения в течение 10—15 минут, причем на дне сосуда начинает осаждаться черный осадок окиси меди; жидкость над осадком становится почти бесцветной. Раствор декантируют, добавляют к нему 5 *г* активированного угля, нагревают до кипения в течение 5 минут, фильтруют и фильтрат подкисляют соляной кислотой (проба на лакмусовой бумаге). Выделившуюся никотиновую кислоту отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды.

Выход чистого бесцветного продукта с т. пл. 231—232° составляет 24—26,6 *г* (77,4—86% от теоретического).

Примечания

1. Селен является катализатором реакции. Его можно применять в кусочках или в порошке; во время реакции он расплавляется, поэтому его первоначальное состояние не имеет значения.

2. При медленном нагревании выход продукта реакции значительно уменьшается.

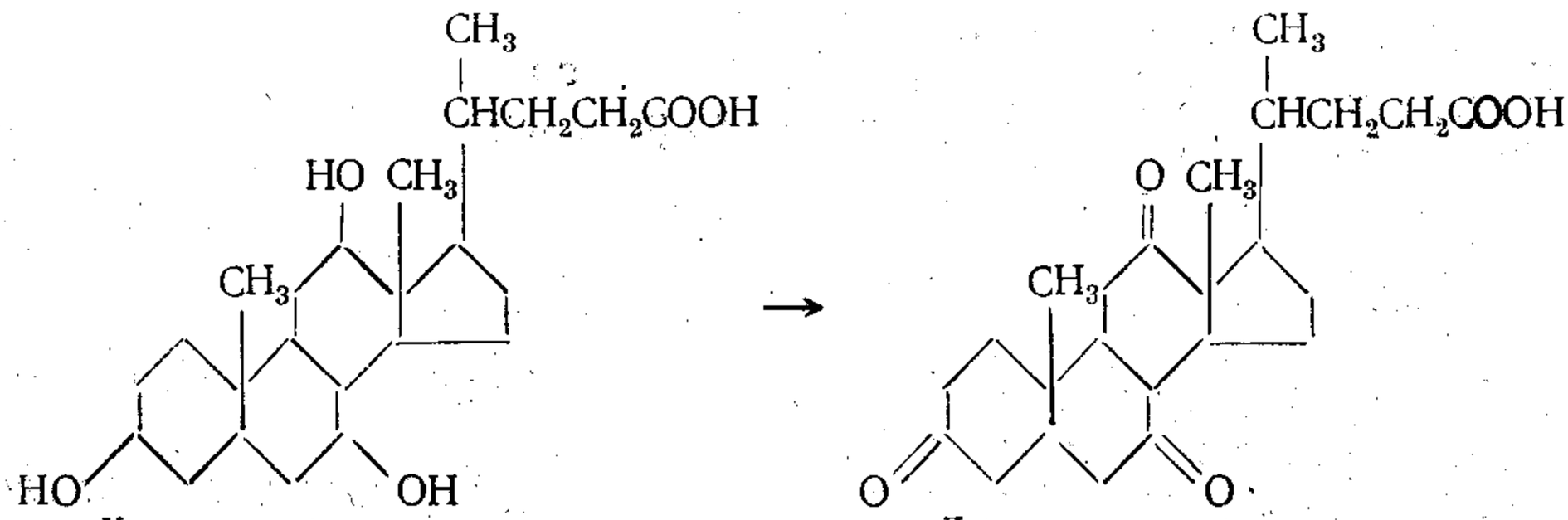
3. В этот момент, после охлаждения колбы, можно добавить новую порцию хинолина и серной кислоты и вести процесс снова.

4. Регенерируется около 90% селена, который можно с успехом применять для следующей реакции.

Другие методы получения

Никотиновую кислоту получают путем окисления никотина азотной кислотой[207—209], перманганатом калия[210], хромовой кислотой [211, 212], окислами марганца в серной кислоте[213], электролитическим окислением никотина[214] и окислением кислородом воздуха в присутствии различных катализаторов[206]. Никотиновую кислоту можно также получить окислением многих производных никотина[127, 215] и хинолина[216—218].

263. ДЕГИДРОХОЛЕВАЯ КИСЛОТА*



Холевая кислота → Дегидрохолевая кислота

* Проверил B. Bobrański.

Реактивы

Холевая кислота, неочищенная, с т. пл. 190—191° (см. работу 302, стр. 760)	50 *г*
Едкий натр	5 *г*
Бикарбонат натрия	51,5 *г*
Лед	750 *г*
Бром	58,5 *г*
Бисульфит натрия, 40%-ный раствор	3 *мл*
Ацетон сухой	200 *мл*
Уксусная кислота, 80%-ная	100 *г*

Аппаратура

Стакан или коническая колба	емк. 1 *л*
Стаканы толстостенные	емк. 2,5 и 4 *л*
Чашка	емк. 3 *л*
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	емк. 250 *мл*
Колба коническая	емк. 200 *мл*
Холодильник обратный, короткий	

В 600 *мл* горячей дистиллированной воды, находящейся в стакане или конической колбе емкостью 1 *л*, растворяют 5 *г* едкого натра, а затем, при перемешивании, 50 *г* измельченной, неочищенной (т. пл. 190—191°) холевой кислоты, высушенной при температуре 120°. Полученный раствор охлаждают до температуры 30°. Отдельно растворяют 51,5 *г* бикарбоната натрия в 700 *мл* холодной воды и полученный раствор фильтруют через бумажный фильтр в толстостенный стакан емкостью 2,5—4 *л*. Затем в этот стакан выливают ранее приготовленный раствор холевой кислоты, добавляют 750 *г* измельченного льда и в течение 1 часа небольшими порциями приливают 58,5 *г* брома (примечание 1), перемешивая жидкость стеклянной палочкой до исчезновения слоя брома. Стакан накрывают и оставляют на 5 дней (примечание 2). Выделившийся осадок сырой дегидрохолевой кислоты отфильтровывают от соломенно-желтого раствора и промывают водой. Полученный продукт помещают в большую чашку с водой, добавляют небольшое количество (3 *мл*) 40%-ного раствора бисульфита натрия до обесцвечивания раствора, отсасывают и тщательно промывают водой. После сушки (вначале на воздухе, а затем в сушильном шкафу при температуре 100°) получают дегидрохолевую кислоту—окрашенное в желтый цвет вещество с т. пл. 222—223°.

Для очистки полученную кислоту растворяют в четырехкратном объеме абсолютного ацетона, причем получается коричневый раствор, из которого через некоторое время выпадают кристаллы. После 12-часовой выдержки при температуре 0—5° (примечание 3) кристаллы отделяют, полученную дегидрохолевую кислоту снова перекристаллизовывают из 2-кратного количества ацетона, кристаллы отфильтровывают и сушат сначала на воздухе, а затем в сушильном шкафу при температуре 100°. После такой очистки получают бесцветный продукт с т. пл. 232°. Этот продукт растворяют в трехкратном (по весу) количестве 80%-ной уксусной кислоты, фильтруют, фильтрат разбавляют горячей водой до появления устойчивого помутнения и оставляют для кристаллизации. Выделившиеся кристаллы отделяют и сушат, как описано выше.

Выход дегидрохолевой кислоты—30 *г*.

Дегидрохолевая кислота представляет собой бесцветный порошок с т. пл. 236°, растворимый в спирте и эфире и нерастворимый в холодной воде.

Примечания

1. При слишком быстром добавлении брома жидкость сильно вспенивается, что может быть причиной потери части продукта.

2. Во время отстаивания постепенно выделяется дегидрохолевая кислота и окраска раствора бледнеет.

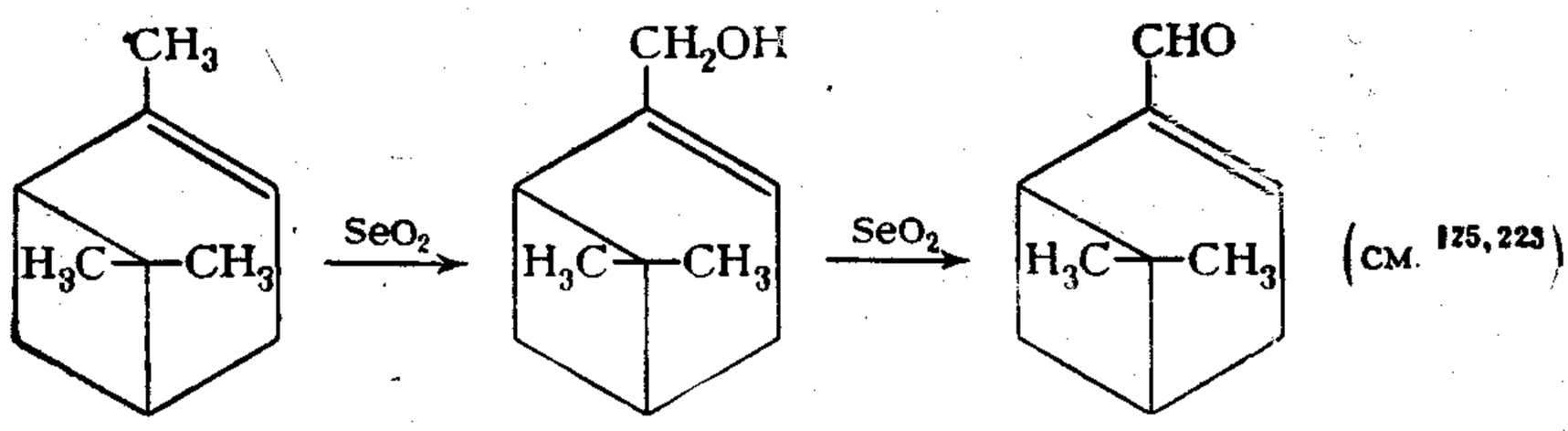
3. Следует охлаждать воронку и колбу для отсасывания.

Другие методы получения

Дегидрохолевую кислоту получают окислением холевой кислоты хромовой кислотой в растворе ледяной уксусной кислоты[219]; это окисление можно вести также в водном растворе, содержащем холевую кислоту, осажденную на соответствующем носителе, например кремнеземе или древесном угле[220]. Для получения дегидрохолевой кислоты можно также окислять холевую кислоту, а также ее метиловый или этиловый эфир действием водно-ксилольной эмульсии хромовой кислоты[221, 222].

264. МИРТЕНОЛ И МИРТЕНАЛЬ

(из α-пинена)*



(см. [125, 223])

Реактивы

α-Пинен	90 *г*
Двуокись селена	30 *г*
Этиловый спирт	50 *мл*
Эфир для экстрагирования	
Бисульфит натрия	10 *г*
Карбонат натрия, безводный	15 *г*
Метиловый спирт	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 300 *мл*
Воронка капельная	емк. 100 *мл*
Холодильник обратный	
Колба перегонная	емк. 25 *мл*
Прибор для перегонки в вакууме	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	

В круглодонную колбу емкостью 300 *мл*, снабженную капельной воронкой, термометром и обратным холодильником, помещают 90 *г* (0,66 моля) α-пинена. Колбу нагревают на водяной бане до температуры 60° и в течение 1 часа по каплям приливают из капельной воронки раствор 30 *г* (0,27 моля) двуокиси селена в 50 *мл* этилового спирта (примечание 1). По окончании добавления окислителя реакционную массу, при перемешивании, нагревают при температуре кипения в течение 4 часов.

По охлаждении реакционной массы выделившийся селен отфильтровывают на воронке Бюхнера, а из фильтрата отгоняют с водяным паром летучие продукты реакции. Полученный продукт после отделения воды и сушки над безводным сульфатом натрия перегоняют в вакууме при температуре 100—114°/21 *мм* рт. ст. Эта фракция является смесью миртенола и миртеналя.

Для разделения этой смеси приготовляют насыщенный водный раствор 10 *г* мелко измельченного бисульфита натрия (2 моля бисульфита на 1 моль альдегида) приблизительно в 18 *мл* воды при температуре 20°. Измеряют объем раствора, добавляют к нему равный объем 70%-ного метилового спирта (не содержащего ацетона) и растворяют выделившийся осадок добавлением небольшого (около 10 *мл*) количества воды. К этому раствору добавляют смесь миртенола и миртеналя, перемешивают 5 часов и затем дважды извлекают миртенол эфиром. Бисульфитное производное миртеналя разлагают добавлением 15 *г* безводного карбоната натрия, отгоняют свободный миртеналь с водяным паром и извлекают его эфиром.

* Разработал W. Zacharewicz

После сушки эфирных вытяжек над сульфатом натрия и удаления растворителя миртенол и миртеналь очищают путем перегонки в вакууме.

Выход миртенола—14 *г* (14% от теоретического).

Миртенол—светло-желтое маслянистое вещество с запахом миртового масла, т. кип. 222—224°, 106—107°/11 *мм* рт. ст., 105,5°/5 *мм* рт. ст.; $d_4^{20}=0{,}9763$, $n_D=1{,}4966$.

Выход миртеналя—7 *г* (7% от теоретического).

Миртеналь—светло-желтое маслянистое вещество с запахом миртового масла; т. кип. 220—221°, 99—100°/15 *мм* рт. ст., 89—92°/11 *мм* рт. ст., $d_4^{20}=0{,}9859$, $n_D=1{,}5061$.

Семикарбазоны *d*- и *l*-миртеналя имеют т. пл. 225° (216°); *dl*-миртеналя—т. пл. 206°.

Примечание

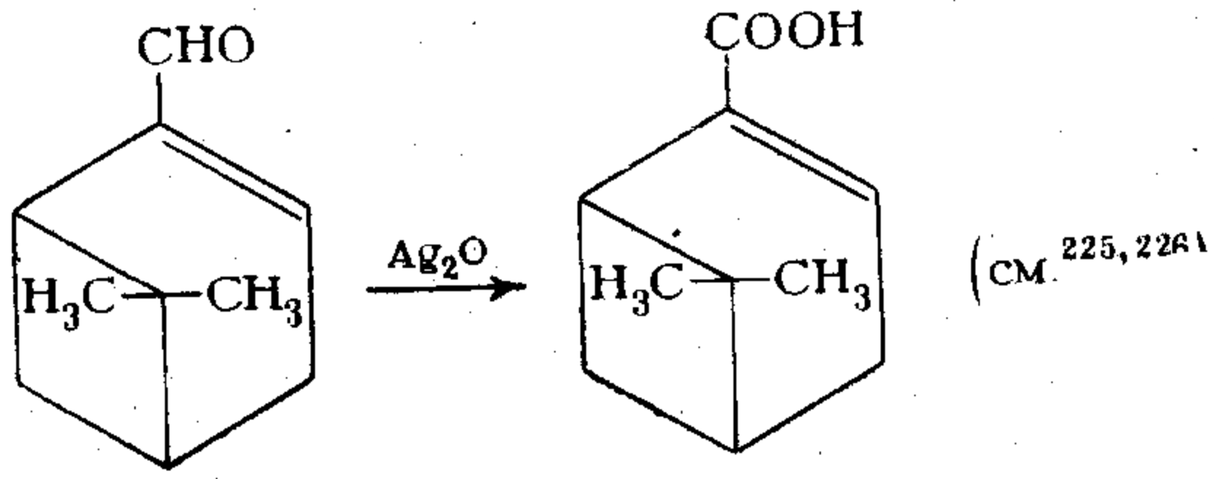
1. В случае быстрого прибавления спиртового раствора двуокиси селена к α-пинену наступает слишком бурная реакция, сопровождающаяся выбросом реакционной массы из холодильника.

Другие методы получения

Миртеналь образуется при самоокислении β-пинена[224] или α-пинена[125].

265. МИРТЕНОВАЯ КИСЛОТА*

(из миртеналя)



(см.[225,226])

Реактивы

Миртеналь (см. работу 264, стр. 689)	3 *г*
Окись серебра	7 *г*
Аммиак, 25%-ный раствор	20 *мл*
Эфир	25 *мл*
Соляная кислота, разбавленная	
Поваренная соль	
Сульфат натрия	

Аппаратура

Склянка	емк. 50 *мл*
Воронка Бюхнера	⌀ 5 *см*
Колба Бунзена	
Аппарат для встряхивания	

В склянку емкостью 50 *мл* помещают 3 *г* (0,02 моля) миртеналя и добавляют раствор 7 *г* (0,03 моля) свежеосажденной окиси серебра (примечание 1) в 20 *мл* 25%-ного раствора аммиака. Смесь встряхивают в течение двух дней на аппарате для встряхивания. О конце реакции судят по образованию серебряного зеркала на стенках сосуда. По окончании реакции осадок отделяют на воронке Бюхнера и к фильтрату прилевают разбавленную соляную кислоту до полного осаждения хлорида серебра. Фильтрат после отделения хлорида серебра насыщают раствором поваренной соли и несколько раз извлекают эфиром. Эфирную вытяжку сушат над сульфатом натрия; после удаления растворителя кристаллизуется миртеновая кислота.

Выход—около 0,5 *г* (около 15% от теоретического).

---

* Разработал W. Zacharewicz.

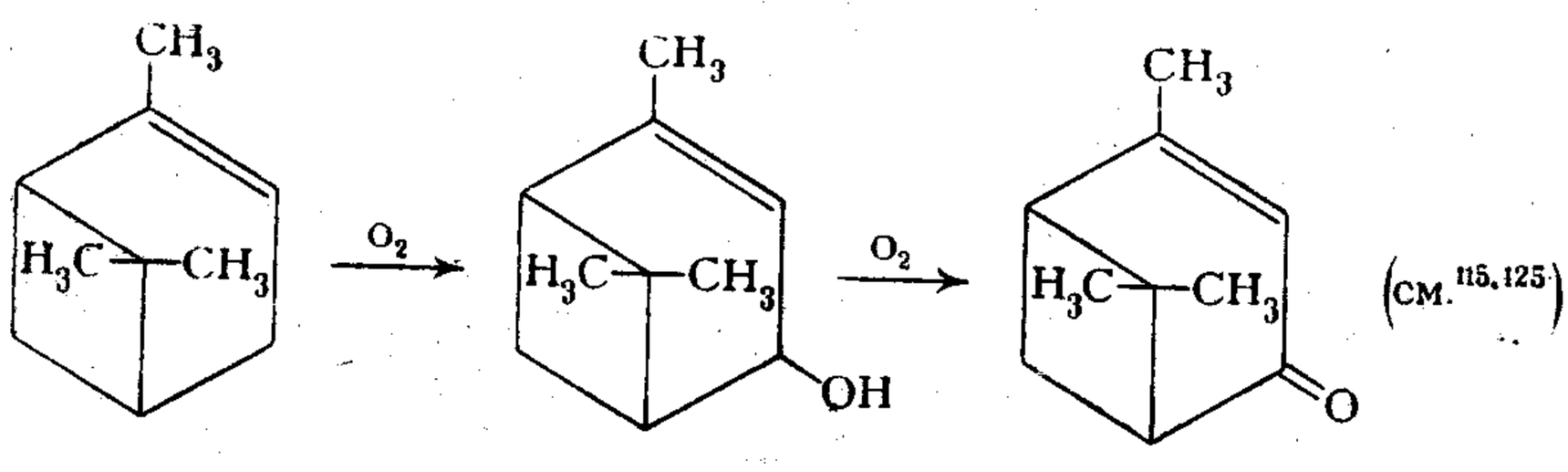
Миртеновая кислота имеет вид бесцветных кристаллов, т. пл. 54—55°, т. кип. 148°/9 *мм* рт. ст.

Примечание

1. Насыщенный раствор 10 *г* нитрата серебра обрабатывают в конической колбе раствором 2,5 *г* едкого натра в 100 *мл* воды. Полученный темно-коричневый осадок тщательно промывают методом декантации.

266. ВЕРБЕНОЛ И ВЕРБЕНОН

(из α-пинена)*



(см. [115,125])

Реактивы

α-Пинен	40,8 *г*
Абиетинат кобальта	1 *г*
Кислород из баллона	
Бисульфит натрия	10 *г*
Карбонат натрия	
Эфир для экстрагирования	
Метиловый спирт	
Сульфат натрия	

Аппаратура

Колба Бунзена	емк. 250 *мл*
Газовая бюретка для кислорода	
Перегонная колба	емк. 75 *мл*
Аппарат для встряхивания	
Прибор для перегонки с паром	
Прибор для перегонки в вакууме	

В колбу Бунзена емкостью 250 *мл* помещают 40,8 *г* (0,3 моля) α-пинена и 0,1 *г* абиетината кобальта (примечание 1). Колбу плотно закрывают резиновой пробкой, а ее боковую трубку при помощи толстостенной резиновой трубки соединяют с газовой бюреткой, наполненной кислородом. Колбу помещают в аппарат для встряхивания, встряхивают и пускают ток кислорода со скоростью 300 *мл* в 15 минут. Когда скорость поступления кислорода снизится до 10 *мл* в 15 минут, закрывают кран бюретки, в колбу добавляют еще 0,1 *г* абиетината кобальта и вновь пускают кислород из бюретки с такой же скоростью, как и ранее. Эту операцию повторяют 10—12 раз, пока не поглотится около 3,4 *л* кислорода. Полученные продукты окисления отгоняют с водяным паром, отделяют от воды, сушат над сульфатом натрия и подвергают фракционной перегонке в вакууме, собирая фракцию, кипящую при температуре 90—120°/15 *мм* рт. ст. Эта фракция представляет собой смесь вербенола и вербенона.

Разделение смеси вербенола и вербенона проводят, как описано для разделения миртенола и миртеналя (см. работу 264, стр. 689), причем следует брать около 10 *г* бисульфита натрия. Разделенные продукты очищают перегонкой в вакууме.

Выход вербенола—5,5 *г* (26,5% от теоретического).

Вербенол—светло-желтое маслянистое вещество с цветочным запахом; т. пл. 24°, т. кип. 216—218° (с разложением), 92°/10 *мм* рт. ст. $d_4^{20}=0{,}9702$, $n_D=1{,}4890$, $[\alpha]_D^{18}=+132{,}3°$.

Выход вербенона—2,4 *г* (11% от теоретического).

* Разработал W. Zacharewicz.

Вербенон—светло-желтое маслянистое вещество с запахом камфары и мяты, разлагающееся на воздухе; т. пл. 9,8°, т. кип. 227—228°, 100—101°/16 *мм* рт. ст., $d_4^{20}=0{,}9754$, $n_D^{18}=1{,}4965$, $[\alpha]_D=+273°$.

Семикарбазоны *d*- и *l*-вербенона имеют т. пл. 208—209°, *dl*-вербенона—т. пл. 180—181°.

Примечание

1. Абиетинат кобальта приготовляют следующим образом: 6 *г* канифоли растворяют в 12,5 *мл* этилового спирта, к раствору добавляют 1 *мл* концентрированной соляной кислоты и нагревают с обратным холодильником при температуре кипения в течение 15 минут. Кислый раствор нейтрализуют раствором едкого натра и по охлаждении выделившийся осадок абиетината натрия отсасывают на воронке Бюхнера. 3,3 *г* сухого абиетината натрия растворяют в возможно малом количестве воды, добавляют насыщенный водный раствор 2,9 *г* азотнокислого кобальта и извлекают образующийся абиетинат кобальта 20 *мл* ксилола. Вытяжку сушат над сульфатом натрия, а ксилол отгоняют в вакууме. Сухой остаток абиетината кобальта измельчают и полученный фиолетовый порошок применяют в качестве катализатора в реакциях окисления.

Другие методы получения

Вербенол и вербенон получаются при самоокислении α-пинена[227]; вербенол получают из вербенона по реакции Пондорфа[228]. Вербенон и вербенол образуются также при окислении α-пинена кислородом воздуха в присутствии коллоидального осмия[229].

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Вагнер, Ber., **21**, 1230 (1888).
2. E. Вагнер, Ber., **23**, 2315 (1890).
3. Fournier, Bull. soc. chim., **5**, 920 (1909).
4. Кларк, Тэйлор, Синтезы органических препаратов, т. 2, Издатинлит, 1949, стр. 556.
5. Glücksmann, Monatsh., **11**, 246 (1890).
6. Steinkopf, Ber., **46**, 100 (1913).
7. Erlenmeyer, Ber., **23**, 3130 (1890).
8. Knorr, Ann., **279**, 223 (1894).
9. Andreocci, Ber., **25**, 227 (1892).
10. А. Е. Чичибабин, Ber., **37**, 1373 (1904).
11. Graebe, Liebermann, Ann. Suppl., **7**, 284 (1870).
12. Fischer, Ber., **14**, 1944 (1881).
13. Schultz, Ber., **18**, 1762 (1885).
14. Willstätter, Ber., **29**, 396 (1896).
15. Beckmann, Ann., **250**, 325 (1889).
16. Beilstein, Geitner, Ann., **139**, 335 (1866).
17. Thiele, Ann., **311**, 353 (1900).
18. Zincke, Ann., **159**, 377 (1871).
19. В. А. Гемилиан, ЖРФХО, **6**, 210, 251 (1874).
20. Пат. США 1957484; С., **1935**, I, 3714.
21. Wolffenstein, Ber., **46**, 586 (1913).
22. Behrend, Ann., **277**, 313 (1893).
23. Mannich, Brose, Ber., **56**, 835 (1923).
24. E. Fischer, Hirschberger, Ber., **22**, 365 (1889).
25. Krafft, Ber., **15**, 1717 (1882).
26. Kiliani, Ber., **21**, 3006 (1888); Ber., **54**, 460 (1921).
27. Н. Н. Зинин, Ann., **34**, 188 (1840).
28. Kiliani, Ber., **55**, 82, 2820 (1922).
29. Dessaignes, Ann., **74**, 361 (1850).
30. Bredt, Ber., **14**, 1782 (1881).
31. Reuter, Ber., **17**, 2028 (1884).
32. Fittig, Ann., **141**, 144 (1867).
33. Noad, Ann., **63**, 289 (1847).
34. Kelbe, Pfeiffer, Ber., **19**, 1723 (1886).
35. Widman, Bladin, Ber., **19**, 583 (1886).

36. Zincke, Ann., **400**, 43 (1914).
37. Bouveault, Locquin, Bull. soc. chim., [4], **3**, 437 (1908).
38. Н. Д. Зелинский, Горский, Ber., **44**, 2314 (1911).
39. Aschan, Ber., **32**, 171 (1899).
40. Ф. Ф. Бельштейн, А. А. Курбатов, Ann., **202**, 215 (1880).
41. Schultz, Ann., **174**, 222 (1874).
42. Докс, Синтезы органических препаратов, т. 1, Издатинлит, 1949, стр. 550.
43. Cohen, J. Chem. Soc., **71**, 1050, 1057 (1897).
44. Leeds, J. Am. Chem. Soc., **2**, 424 (1880).
45. Graebe, Ber., **35**, 2753 (1902).
46. Raschig, Ber., **40**, 4586 (1907).
47. Адамс, Браун, Синтезы органических препаратов, т. 1, Издатинлит, 1949, стр. 158.
48. Ньюмен, Хольмс, Синтезы органических препаратов, т. 2, Издатинлит, 1949, стр. 352.
49. Герм. пат. 377110.
50. Герм. пат. 127388.
51. Герм. пат. 211959
52. Ponzio, C., **1906**, I, 1700.
53. Ундервуд, Уолш, Синтезы органических препаратов, т. 2, Издатинлит, 1949, стр. 546.
54. Milas, J. Am. Chem. Soc., **49**, 2007 (1927); Милас, Синтезы органических препаратов, т. 2, Издатинлит, 1949, стр. 541.
55. Ундервуд, Уолш, Синтезы органических препаратов, т. 2, Издатинлит, 1949, стр. 545.
56. Witz, Jahresber. Chem., **1877**, 1239.
57. Baeyer, Villiger., Ber., **32**, 3625 (1899); **33**, 858 (1900).
58. Caro, Z. angew. Chem., **11**, 845 (1898).
59. Bamberger, Hübner, Ber., **36**, 3803 (1903).
60. Ruzicka, Stoll, Helv. Chim. Acta, **11**, 1159 (1928).
61. Marker и др., J. Am. Chem. Soc., **62**, 525, 650, 2543, 2621 (1940).
62. Rollet, Bratke, Monatsh., **43**, 685 (1922).
63. Wolff, Wolffenstein, Ber., **37**, 3213 (1904).
64. Wolffenstein, Moritz, Ber., **32**, 432, 2531 (1899).
65. Meyer, Bondy, Eckert, Monatsh., **33**, 1447 (1912).
66. Neubauer, Flatow, C., **1907**, II, 901.
67. Witt, Kopetschni, Ber., **45**, 1134 (1912).
68. Meisenheimer, Hesse, Ber., **52**, 1162 (1919).
69. Bamberger, Czerkis, J. prakt. Chem., **68**, 480 (1903).
70. Kempf, Ber., **39**, 3717 (1906).
71. d'Ans, Frey, Ber., **45**, 1848 (1912).
72. d'Ans, Kneip, Ber., **48**, 1141 (1915).
73. А. Е. Арбузов, J. prakt. Chem., **131**, 365 (1931).
74. Браун, Синтезы органических препаратов, т. 1, Издатинлит, 1949, стр. 337.
75. Brooks, Brooks, J. Am. Chem. Soc., **55**, 4310 (1933).
76. Jorissen, van der Beek, Rec. trav. chim., **45**, 245 (1926).
77. Böhme, Ber., **70**, 379 (1937). Боме, Синтезы органических препаратов, т. 3, Издатинлит, 1952, стр. 326.
78. Б. А. Арбузов, Б. Михайлов, J. prakt. Chem., **127**, 97 (1930).
79. M. Godchot, Bédos, C. r., **174**, 461 (1922).
80. Prilezajew, Ber., **42**, 4811 (1909); C., **1911**, I, 1279; C., **1912**, II, 2090.
81. Хибберт, Берт, Синтезы органических препаратов, т. I, Издатинлит, 1949, стр. 321.
82. Boeseken, Schneider, J. prakt. Chem., **131**, 285 (1931).
83. Dimroth, Schweitzer, Ber., **56**, 1375 (1923).
84. Oesper, Deasy, J. Am. Chem. Soc., **61**, 972 (1939).
85. Baer, Grosheintz, Fischer, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2607 (1939); **62**, 1597 (1940).
86. Criegee, Büchner, Ber., **73**, 563 (1940).
87. Criegee, Craft, Rank, Ann., 507, 159 (1933).
88. Dane, Eder, Ann., **539**, 207 (1939).
89. Criegee, Ann., **481**, 263 (1930).
90. Bak, Ann., **537**, 291 (1938).
91. Fieser, Hershberg, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1893 (1938); **61**, 1565 (1939).
92. Criegee, Ber., **64**, 260 (1931).
93. Baer, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1597 (1940).
94. McClenahan, Hockett, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2061 (1938); **61**, 1667 (1939).
95. Dimroth, Friedemann, Ber., **53**, 484 (1920).
96. Malaprade, Bull. soc. chim. France, **39**, 330 (1926); **43**, 683 (1928).

97. Fleury, Lange, C. r., **195**, 1395 (1932).
98. Jackson, Hudson, J. Am. Chem. Soc., **59**, 2049 (1937).
99. Caldwell, Hixon, J. Biol. Chem., **123**, 595 (1938).
100. Grangard, Michell, Purves, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1290 (1939).
101. Rigby, J. Chem. Soc., **1950**, 1907.
102. Newitt, Schmidt, J. Chem. Soc., **1937**, 1665.
103. Wiezevich, Frolich, Ind. Eng. Chem., **26**, 267 (1934).
104. Oil Gas J., **164**, № 7, 130; № 8, 145; № 9, 69 (1945).
105. Loew, Ber., **20**, 144 (1887).
106. Fuchs, пат. США 1956440, 1934 г.
107. Patridge, Ind. Eng. Chem., **23**, 488 (1931).
108. Hull, пат. США 2287803, 1942 г.; 2353157, 1944 г.; 2353159, 1944 г.; 2353160, 1944 г.
109. Hull, Marshall, пат. США 2367501.
110. Weiss, Downs, Ind. Eng. Chem., **12**, 228 (1920); **15**, 965 (1923).
111. Maxted, J. Soc. Chem. Ind. (London), **47**, 101 (1928).
112. Герм. пат. 347610; 379822; J. Ind. Chem. Soc., **11**, 185 (1934); **14**, 185 (1937).
113. Пат. США 2223500, 1940 г.; 2285914, 1942 г.
114. И. В. Мачинская, Т. Веселовская, ЖПХ, **17**, 377 (1944).
115. Dupont, Zacharewicz, Bull. soc. chim. France, [5], **2**, 537 (1935).
116. Смит, Гринвуд, Хэдрлик, Синтезы органических препаратов, т. 4, Издатинлит, 1953, стр. 382.
117. F. G. Fischer, Düll, Ertel, Ber., **65**, 1467 (1932).
118. Г. Э. Фирц-Давид, Л. Бланже, Основные процессы синтеза красителей, Издатинлит, 1957, стр. 116, 125, 126, 350.
119. Willstätter, Ber., **42**, 2147 (1909).
120. Kuhn, Hammer, Ber., **83**, 413 (1950).
121. Неорганические синтезы, т. 1, Издатинлит, 1951, стр. 115.
122. Rilley и др., J. Chem. Soc., **1932**, 1875.
123. Н. Н. Мельников, Усп. хим., **5**, 443 (1936).
124. Stiller, Rosenheim, J. Chem. Soc., **1938**, 353.
125. Dupont, Zacharewicz, Dulou, C. r., **198**, 1699 (1934).
126. Monti, C., **1934**, 1, 3857.
127. Henze, Ber., **67**, 750 (1934).
128. Я. М. Постовский, Луговкин, Ber., **68**, 852 (1935).
129. Astin, Moulds, Riley, J. Chem. Soc., **1934**, 1650.
130. Armstrong, Robinson, J. Chem. Soc., **1934**, 1650.
131. Borgwardt, Schwenk, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1185 (1934).
132. Oppenauer, Oberrauch, Anales asoc. quim. argentina, **37**, **246** (1949); C. A., **1950**, 3871C.
133. Tollens, Ber., **15**, 1635, 1828 (1882).
134. Willstätter, Pfannenstiel, Ber., **37**, 4744 (1904).
135. Fieser, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2559, 3467 (1939).
136. Fenton, Jackson, J. Chem. Soc., **75**, 575 (1899).
137. Dakin, Am. Chem. J., **42**, 477 (1909).
138. v. Wacek, Eppinger, Ber., **73**, 644 (1940).
139. Meerwein, C., **1933**, I, 4038.
140. Arnold, Larson, J. Org. Chem., **5**, 250 (1940).
141. Kuhn, von Klaveren, Ber., **71**, 779 (1938).
142. Criegee, Ann., **522**, 75 (1936).
143. Butenandt и др., Ber., **72**, 1112 (1939).
144. Reich, Sutter, Reichstein, Helv. Chim. Acta, **23**, 170 (1940).
145. Serini и др., Ber., **71**, 1362 (1938); **72**, 391 (1939).
146. Oppenauer, Rec. trav. chim., **56**, 137 (1937).
147. Adkins, Cox, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1158 (1938).
148. Inhoffen, Logemann, Hohlweg, Serini, Ber., **71**, 1032 (1938).
149. C., **1938**, II, 1612.
150. Reichstein, Euw, Helv. Chim. Acta, **23**, 136 (1940).
151. Fournier, Bull. soc. chim., [4], **5**, 920 (1909); C. r., **144**, 332 (1907).
152. Pierre, Puchot, Ann. Chim. Phys., [4], **28**, 366 (1915).
153. Just, Monatsh., **17**, 83 (1896).
154. В. В. Марковников, Ann., **138**, 361 (1866).
155. H. Fournier, Bull. soc. chim., [4], **5**, 923 (1909).
156. B. Bobrański, R. Klimek, Podręcznik Organicznej Preparatyki Chemicznej, Warszawa, 1935.
157. A. J. Vogel, A Text-Book of Practical Organic Chemistry, London, 1948, p. 351.
158. E. A. Kehrer, B. Tollens, Ann., **206**, 236 (1881).
159. L. Wolff, Ann., **208**, 104 (1881).
160. J. Tafel, B. Emmert, Z. Elektrochem., **17**, 570 (1911).
161. R. Fittig, M. Rühlmann, Ann., **226**, 346 (1884).

162. R. Adams, C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc., **42**, 312 (1920).
163. Wolf, Przemysł Chem., **1952**, 5; польск. пат. 35876.
164. Needham, Perkin, J. Chem. Soc., **85**, 148 (1904).
165. Ford-Moore, Rydon, J. Chem. Soc., **1946**, 679.
166. Walker, Hauser, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1386 (1946).
167. Emerson, Heyd, J. Am. Chem. Soc., **69**, 706 (1947).
168. Кельш, Синтезы органических препаратов, т. 4, Издатинлит, 1953, стр. 446.
169. Bogert, Harris, J. Am. Chem. Soc., **41**, 1680 (1919).
170. Smith, J. Am. Chem. Soc., **43**, 1920 (1921).
171. Wertheim, J. Am. Chem. Soc., **44**, 2658 (1922).
172. Fricke, Havestadt, Z. angew. Chem., **36**, 546 (1923).
173. Haeussermann, Chem. Ztg., **29**, 667 (1905).
174. Sabatier, Senderens, C. r., **136**, 738, 922 (1903).
175. М. Г. Кучеров, Ber., **14**, 1540 (1881); Ber., **39**, 179 (1906).
176. A. Bigelow, J. Am. Chem. Soc., **41**, 1575 (1919).
177. A. Schlosser, Zd. H. Skraup, Monatsh., **2**, 519 (1881).
178. Willstätter, Dorogi, Ber., **42**, 2155, 2167 (1909).
179. A. I. Vogel, A Text-Book of Practical Organic Chemistry, London, 1948, p. 709.
180. Kempf, Ber., **38**, 3963 (1905).
181. Gibbs, C., **1909**, II, 597.
182. Schröder, Ber., **8**, 760 (1875).
183. Hesse, Ann., **200**, 244 (1879).
184. L. Fieser, J. Am. Chem. Soc., **61**, 3216 (1939).
185. Г. И. Острожинская, ЖОХ, **16**, 1053 1946.
186. BIOS 1482, 14.
187. Герм. пат. 229815; Frdl., **10**, 353 (1909).
188. Герм. пат. 113979.
189. Герм. пат. 313725.
190. Герм. пат. 320647.
191. L. E. Fieser, M. Fieser, J. Am. Chem. Soc., **57**, 491 (1935).
192. Физер, Синтезы органических препаратов, т. 1, Издатинлит, 1949, стр. 286.
193. C. Lieberman, Jacobson, Ann., **211**, 44 (1882).
194. N. A. Milas, англ. пат. 508526; C. A., **34**, 1031 (1940).
195. Н. Д. Зелинский, ЖРФХО, **35**, 1280 1903.
196. Holleman, van der, Laan, Slijer, Rec. trav. chim., **24**, 23 (1905).
197. Bouveault, Locquin, Bull. soc. chim., [4], **3**, 438 (1908).
198. Chavanne, Simon, C. r., **168**, 1326 (1919).
199. Edwards, Reid, J. Am. Chem. Soc., **52**, 3235 (1930).
200. Пат. США 1960211; C. A., **28**, 4435 (1934).
201. Rosenlew, Ber., **39**, 2202 (1906).
202. Mannich, Hâneu, Ber., **41**, 575 (1908).
203. Blaise, Kohler, Bull. soc. chim., [4], **5**, 628 (1909).
204. v. Braun, Lemke, Ber., **55**, 3529 (1922).
205. Wagner, J. Chem. Education, **10**, 115 (1933).
206. C. F. Woodward, C. O. Badgett, J. Ind. Chem. Soc., **36**, 540 (1944)
207. H. Weidel, Ann., **165**, 330 (1873).
208. A. Pictet, A. Rotschy, Ber., **34**, 702 (1901).
209. S. M. McAlvain, R. Adams, J. Am. Chem. Soc., **45**, 2738 (1923).
210. E. Späth, H. Spitzer, Ber., **59**, 1482 (1926).
211. S. Hoogewerff, W. A. van Dorp, Rec. trav. chim., **1**, 121 (1882).
212. R. Camps, Arch. Pharm., **240**, 353 (1902).
213. Н. А. Васюнина, ЖПХ, **16**, 206 (1943).
214. M. Kulka, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2472 (1946).
215. Z. H. Skraup, A. Cobenzl, Monatsh., **4**, 458 (1883).
216. K. Winterfeld, Ber., **64**, 137 (1931).
217. А. П. Орехов, Ber., **64**, 266 (1931).
218. W. Stix, S. A. Bulgatsch, Ber., **65**, 11 (1932).
219. Hammarsten, Ber., **14**, 71 (1881).
220. Герм. пат. 582727, 1931 г. ; Frdl., 20/I, 940 (1931).
221. Герм. пат. 584704, 1931 г.; Frdl., 20/I, 941 (1931).
222. Герм. пат. 576965, 1931 г.; Frdl., 20/I, 1935 (1931).
223. Zacharewicz, Roczniki Chem., **16**, 291 (1936).
224. Schmidt, Ber., **63**, 1130 (1930); C., **1942**/I, 2531.
225. W. Zacharewicz, Synthèses dans la seria du myrtènol, Paris, 1935, p. 20.
226. H. Schmidt, Schimmel, Ber., **1941**, 70; C., **1942**, I, 2531
227. Bluman, Zeitschel, Ber., **46**, 1194 (1913).
228. Bluman, Schmidt, Ann., **453**, 48 (1927).
229. Wienhaus, Schumm, Ann., **439**, 20 (1924).

ГЛАВА XXXIV

ОТЩЕПЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ВОДЫ, ГАЛОИДОВОДОРОДОВ И ГАЛОИДОВ*

А. ОТЩЕПЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ВОДЫ ОТ СПИРТОВ ОКСИКИСЛОТ, СОЛЕЙ АММОНИЯ И АМИДОВ

Отщепление элементов воды от одноатомных спиртов в зависимости от условий реакции, применяемого дегидратирующего агента и характера самого спирта приводит к образованию алкенов или эфиров.

Отщепление элементов одной молекулы воды от одной молекулы одноатомного спирта дает алкены; аналогично отщепление элементов молекулы воды от β-оксикислот приводит к ненасыщенным кислотам, а отщепление двух молекул воды от гликолей—к алкадиенам.

Отщепление воды от одно- и двухатомных спиртов

Реакция отщепления элементов воды (дегидратации) от спиртов имеет большое препаративное значение и обычно применяется для получения алкенов.

Правило Зайцева[1] относительно отщепления иодистого водорода от иодалканов может быть применено и к реакции дегидратации спиртов. Водород отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода. Например, при отщеплении элементов воды от 3-метилбутанола-2 образуется главным образом 2-метилбутен-2; при отщеплении от диметилэтилкарбинола также в основном образуется 2-метилбутен-2:

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CHOH-CH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH-CH_3 \longleftarrow CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-OH$$

В случае одинаковой степени гидрогенизации обоих атомов углерода следует иметь в виду возможность образования обоих изомеров:

$$RCH=CH-CH_2R' \longleftarrow RCH_2CHOHCH_2R' \longrightarrow RCH_2-CH=CHR'$$

Кроме того, в условиях реакции может происходить перемещение двойной связи и перемещение радикалов, что затрудняет возможность предсказания положения двойной связи в полученном соединении.

3-Метилбутанол-1 под действием хлористого цинка превращается в 2-метилбутен-2:

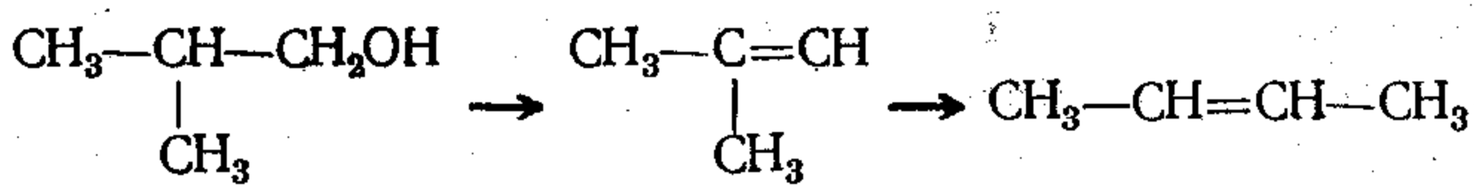
$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_2-CH_2OH \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH=CH_2 \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH-CH_3$$

Этот продукт может получиться только путем перемещения двойной связи в первоначально образующемся 3-метилбутене-1. Изменение поло-

---

* Обработала Z. Bańkowska.

жения двойной связи в большинстве наблюдаемых случаев приводит к образованию более симметричных молекул. При отщеплении молекулы воды от изобутанола (2-метилпропанола-1) с помощью серной кислоты наряду с 2-метилпропеном получается и бутен-2:



Бутен-2 может образоваться только в результате перемещения метильной группы в образующемся 2-метилпропене. Этот пример показывает, что перемещение радикала также происходит в сторону образования более симметричных молекул, однако это не является общим правилом.

Отщепление воды от алициклических спиртов приводит к образованию циклоалкенов.

Отщепление двух молекул воды от гликолей с гидроксильными группами в 1,3-, 1,4- и 2,3-положении приводит к образованию диенов с сопряженными двойными связями.

Дегидратацию спиртов производят двумя методами:

1) нагреванием спиртов с водоотнимающими средствами;

2) пропусканием паров спирта над катализаторами.

Наиболее легко дегидратируются третичные спирты, наиболее трудно—первичные. Высококипящие третичные спирты самопроизвольно отщепляют элементы воды, иногда даже при нагревании ниже температуры их кипения. Так, метилдифенилкарбинол (т. кип. 175—180°/20 *мм* рт. ст.) при нагревании до температуры 210°/30 *мм* рт. ст. превращается в дифенилэтилен[2].

Дегидратация при помощи водоотнимающих средств

В качестве водоотнимающих средств применяют: серную кислоту, бисульфат калия, фосфорную и метафосфорную кислоту, хлористый цинк, хлорокись фосфора, хлористый ацетил, щавелевую и муравьиную кислоты, иод, магнийорганические соединения, *п*-толуолсульфокислоту и т. д.

Отщепление элементов воды от спирта под действием серной кислоты проходит по следующей схеме:

Применение серной кислоты в качестве водоотнимающего средства ограничено из-за ее окислительных свойств. Этилен, полученный путем нагревания этилового спирта с серной кислотой, всегда загрязнен двуокисью углерода и двуокисью серы. Количество этих загрязнений можно уменьшить, прибавляя сульфат меди и пятиокись ванадия, но все же этот метод дает худшие результаты по сравнению с другими методами получения этилена. В общем при применении в качестве водоотнимающего средства серной кислоты следует избегать высоких температур и добавлять ее очень осторожно из-за возможности обугливания вещества. Например, при получении пентена-1 из амилового спирта необходимо употреблять значительно меньшее количество серной кислоты, чем при получении пропена или 2-метилпропена из соответствующих спиртов, так как в первом случае происходит значительное обугливание вещества[3]. Применение малых количеств серной кислоты или проведение реакции в присутствии большого избытка спирта приводит к образованию значительных количеств эфира и в связи с этим—к понижению выхода алкена.

Несмотря на указанные ограничения, этот метод отщепления воды от спиртов находит широкое практическое применение. Например, при нагревании циклогексанола с небольшим количеством серной кислоты (6% по весу) до температуры 130° получают циклогексен с выходом около 80%[4].

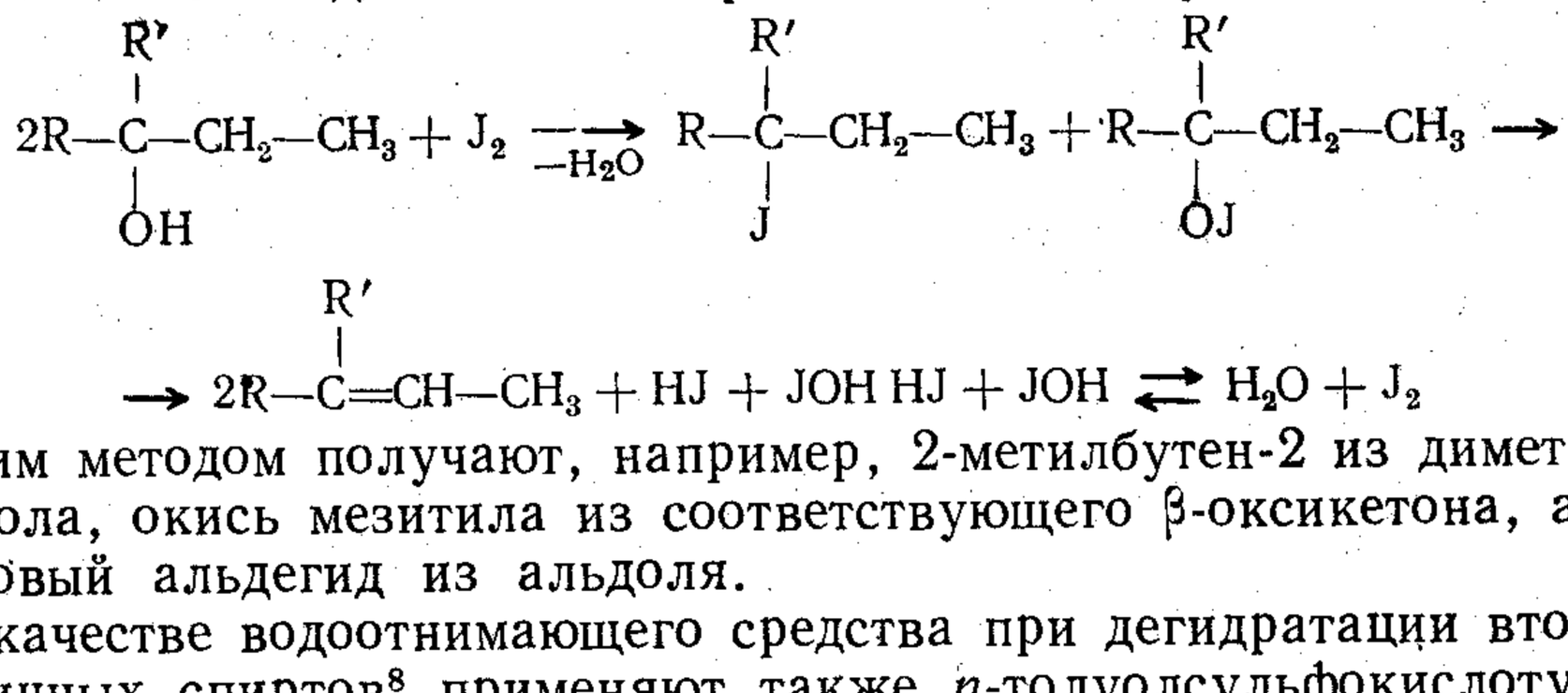
Третичные и некоторые высшие вторичные спирты отщепляют элементы воды и переходят в алкены при медленной перегонке их с 4% объемн. серной кислоты[5].

В качестве водоотнимающего средства при получении этилена применяют также метафосфорную кислоту. Этиловый спирт по каплям добавляют к метафосфорной кислоте при температуре 210—220°. Этот метод пригоден для получения и других алкенов; его преимуществом является то, что небольшого количества метафосфорной кислоты достаточно для дегидратации больших количеств спирта, так как реакция протекает с одновременной отгонкой образующейся воды.

Примером отщепления воды от спирта при помощи хлористого цинка может служить получение октена из каприлового спирта; спирт по каплям добавляют к хлористому цинку при температуре 200°. В некоторых случаях применение хлористого цинка нежелательно; например, при отщеплении воды от амилового спирта при помощи $ZnCl_2$ наряду с амиленом получается значительное количество продуктов полимеризации[3].

Щавелевую кислоту, муравьиную кислоту и бисульфат калия часто применяют для дегидратации терпеновых спиртов; эти спирты дают соединения с различным положением двойной связи в зависимости от применяемого водоотнимающего средства, причем в условиях реакции эти двойные связи могут перемещаться. Например, терпинеол при дегидратации бисульфатом калия дает лимонен, при действии щавелевой кислоты—терпинолен, а при действии серной кислоты—терпин, получающийся в результате изомеризации терпинолена[6].

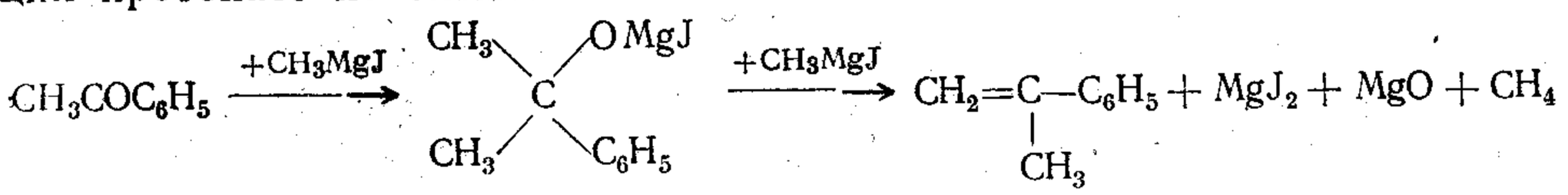
Третичные и некоторые вторичные спирты дегидратируются в алкены при медленной перегонке их в присутствии очень малого (около 0,2% вес.) количества иода. Реакция протекает по следующей схеме[7]:



Этим методом получают, например, 2-метилбутен-2 из диметилэтилкарбинола, окись мезитила из соответствующего β-оксикетона, а также кротоновый альдегид из альдоля.

В качестве водоотнимающего средства при дегидратации вторичных и третичных спиртов[8] применяют также *n*-толуолсульфокислоту.

Галоидные соли магнийорганических соединений применяют в качестве водоотнимающих средств при дегидратации спиртов только в тех случаях, когда исходный спирт получается по реакции Гриньяра; синтез спирта и его дегидратация происходят одновременно. Например, для получения 1-метил-1-фенилэтилена из диметилфенилкарбинола ацетофенон смешивают с магнийиодметилом в среде безводного эфира и после отгонки эфира нагревают реакционную смесь до температуры 100°[9]. Реакция протекает по схеме:



Отщепление элементов воды от высших спиртов и спиртов более сложного строения проводят обычно окольным путем—этерификацией спиртов с последующим отщеплением молекулы кислоты[10].

Многие третичные спирты в условиях реакции ацетилирования непосредственно превращаются в ненасыщенные углеводороды.

Примером отщепления двух молекул воды от гликоля может служить получение производных бутадиенов из соответствующих бутандиолов-1,3 в присутствии фосфорной кислоты при температуре 300°[11], а также превращение пинакона в 2,3-диметилбутадиен в присутствии бромистоводородной кислоты или трихлоруксусной кислоты[12].

Каталитическая дегидратация

При пропускании паров спирта над окисью алюминия, каолином, сульфатом алюминия и алюмосиликатами происходит отщепление молекулы воды. Оптимальную температуру устанавливают экспериментально в каждом отдельном случае для данного спирта и данного катализатора. Отщепление элементов воды от спирта в присутствии окиси алюминия проводят при температурах от 350 до 550°; при дегидратации бутилового спирта и большинства высших спиртов обычно получается смесь изомеров.

Отщепление элементов воды от оксикислот

β-Оксикислоты легко отщепляют молекулу воды и переходят в α,β-непредельные кислоты. Только в исключительных случаях в ряду алициклических соединений подбором соответствующих водоотнимающих средств можно получить β,γ-ненасыщенные кислоты[13]. При нагревании β-оксикислоты теряют молекулу воды самопроизвольно. Эта реакция не имеет большого препаративного значения, так как легче получить непосредственно соответствующие ненасыщенные кислоты, чем сами исходные оксикислоты*. Большое значение имеет реакция отщепления воды от двухосновных оксикислот, например яблочной кислоты, причем в зависимости от условий реакции получается фумаровая[14] или малеиновая кислота[15].

Отщепление элементов воды от солей аммония и амидов

Аммонийные соли низших алифатических кислот уже при нагревании превращаются в соответствующие амиды (один из методов получения амидов). Так, формиат аммония теряет воду при нагревании до температуры 150—180°[16], а ацетат аммония переходит в ацетамид при нагревании в избытке уксусной кислоты[17].

Амиды при отщеплении элементов воды превращаются в нитрилы. Эта реакция имеет препаративное значение для получения нитрилов высших жирных кислот, так как нитрилы низших кислот легче получаются по другому методу. Для дегидратации амидов применяют пятиокись фосфора, пятисернистый фосфор, хлористый тионил. Амид нагревают с пятиокисью фосфора, одновременно отгоняя образующийся нитрил в вакууме[18].

---

* Во многих случаях β-оксикислоты являются промежуточными продуктами в процессе получения α,β-непредельных кислот, например при реакции Реформатского или Дёбнера—Кневенагеля. (*Примечание редактора.*)

Б. ОТЩЕПЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ГАЛОИДОВОДОРОДОВ ОТ МОНО- И ДИГАЛОИДОАЛКАНОВ И МОНО- И ДИГАЛОИДОКИСЛОТ

При отщеплении молекулы галоидоводородов от галоидопроизводных образуются ненасыщенные соединения. В качестве веществ, отщепляющих галоидоводород, применяют спиртовой или водный раствор едкого кали, твердое едкое кали, натронную известь, амид натрия, окись свинца, диметиламин, диметиланилин, пиридин, хинолин и др. Выбор средства, отщепляющего галоидоводород, обусловливается строением как исходного соединения, так и ожидаемого продукта реакции. При обработке галоидоалкила водным раствором КОН наряду с алкеном получается значительное количество спирта; выход алкена возрастает с ростом концентрации раствора КОН. Для получения ненасыщенных углеводородов часто применяют спиртовой раствор КОН, причем в качестве побочного продукта образуется эфир. Если галоидоводород отщепляется с трудом, необходимо применять твердое едкое кали[19].

Галоидоводороды можно отщеплять каталитически при высокой температуре. Из соответствующих галоидоалканов при температуре красного каления и в присутствии глинозема в качестве катализатора получаются ненасыщенные углеводороды[20]. В качестве катализаторов применяют также хлористый барий, хлористый никель и хлористый свинец.

Отщепление элементов галоидоводородов от моногалоидоалканов и β-галоидокислот

Реакция отщепления элементов галоидоводородов от галоидоалканов и галоидоциклоалканов не имеет большого значения в качестве метода получения ненасыщенных углеводородов, так как галоидоалканы в основном получаются из спиртов, которые сами могут служить для непосредственного получения ненасыщенных углеводородов. Этот метод применяют в тех случаях, когда при отщеплении галоидоводорода от галоидоалканов получаются более однородные продукты, чем при отщеплении воды от спирта.

Отщепление молекулы галоидоводородов происходит в соответствии с правилом Зайцева, с теми же исключениями, что и отщепление элементов воды от спиртов. Наиболее легко отщепляют галоидоводород третичные галоидоалканы, наиболее трудно—первичные. Третичный иодистый или хлористый бутил под действием концентрированного спиртового раствора едкого кали полностью превращается в 2-метилпропен; бромистый изопропил в этих условиях переходит в пропен с выходом 75%; из бромистого пропила получается пропен с выходом около 20% и этилпропиловый эфир с выходом около 60%[21]. Третичные галоидоалканы в присутствии пиридина легко превращаются в соответствующие ненасыщенные соединения[22].

Положение двойной связи в получаемом непредельном соединении зависит от природы средства, применяемого для отщепления галоидоводорода. Например, иодистый изоамил под действием спиртового раствора КОН превращается в 3-метилбутен-1, а при нагревании до температуры 220° с безводной окисью свинца—в 2-метилбутен-2[23].

β-Галоидокислоты легко отщепляют галоидоводород, превращаясь в α,β-ненасыщенные кислоты. В некоторых случаях, особенно из алициклических соединений, в процессе реакции получаются β,γ-ненасыщенные кислоты. Отщепление галоидоводорода происходит уже при нагревании β-галоидокислот с раствором карбоната натрия. Эта реакция не имеет

препаративного значения по тем же причинам, что и дегидратирование β-оксикислот. В то же время ненасыщенные дикарбоновые кислоты получаются путем отщепления галоидоводорода от соответствующих галоидокислот, причем в зависимости от условий реакции образуются *цис*- и *транс*-изомеры. Например, при нагревании бромянтарной кислоты выше температуры ее плавления или при кипячении ее с водой получается фумаровая кислота.

Отщепление двух молекул галоидоводорода от дигалоидоалканов, дигалоидоциклоалканов и α,β-дигалоидокислот

Отщепление двух частиц галоидоводорода от 1,3- и 1,4-дигалоидоалканов приводит к алкадиенам с сопряженными двойными связями в молекуле. Если оба атома галоида находятся у одного и того же атома углерода, в результате отщепления галоидоводородов образуются алкины; в случае если оба атома галоида находятся у соседних атомов углерода, при отщеплении двух молекул галоидоводорода образуются алкадиены с сопряженными двойными связями.

2-Метил-2,3-дибромбутан в присутствии натронной извести при температуре 600° с хорошим выходом превращается в изопрен[24].

Реакция отщепления двух молекул галоидоводорода от соединений типа $RCX_2—CH_2R'$ и $RCHX—CHXR'$ имеет большое препаративное значение для получения алкинов.

Эти реакции протекают в две стадии:

$$\left.\begin{matrix} RCX_2—CH_2R' \\ RCHX—CHXR' \end{matrix}\right\} \longrightarrow RCX{=}CHR' \longrightarrow RC{\equiv}CR'$$

Отщепление галоидоводородов от соединений второго типа является одним из методов получения ненасыщенных кислот с тройной связью.

Поскольку в первой стадии реакции образуется галоидосоединение, в котором галоид стоит у углеродного атома, связанного двойной связью, вторая частица галоидоводорода отщепляется с трудом; поэтому реакция получения алкинов ведется при повышенной температуре в присутствии веществ, энергично отнимающих галоидоводород. Применение спиртового раствора едкого кали во второй стадии реакции приводит к образованию значительных количеств эфира типа $RCH{=}C(OC_2H_5)R'$, поэтому лучше пользоваться твердым едким кали. Например, ω-бромстирол при нагревании до 130° с раствором KOH в безводном спирте дает фенилацетилен с выходом 60% и большое количество соответствующего эфира[25], а в случае применения твердого едкого кали при температуре 200° выход фенилацетилена повышается до 80%[26].

В качестве вещества, отнимающего галоидоводород от соединений типа $RCH_2CHClCH_2Cl$, вместо едкого кали применяют амид натрия, так как образующийся во время реакции алкилацетилен в присутствии гидроокисей щелочных металлов при повышенной температуре изомеризуется, причем тройная связь перемещается к середине цепи углеродных атомов:

$$RCH_2C{\equiv}CH \xrightarrow{KOH} RC{\equiv}CCH_3$$

Примером применения амида натрия в качестве средства, отнимающего галоидоводород, может служить получение октилацетилена из 2-бромдецилена-1[27].

При отщеплении галоидоводорода от соединений типа $RCHX—CH_2X$ излишне выделять моногалоидопроизводные, образующиеся в первой

стадии реакции. В случае соединений типа RCHX—CHXR в первой стадии реакции образуется смесь *цис*- и *транс*-изомеров, которые отличаются друг от друга легкостью отщепления галоидоводорода. Поэтому часто реакцию задерживают на первом этапе и разделяют стериоизомеры или по мере возможности превращают один стериоизомер в другой. Так, при получении фенилпропиоловой кислоты из α,β-дибром-β-фенилпропионовой кислоты после отщепления одной молекулы бромистого водорода действием очень разбавленного раствора едкого кали на холоду выделяют смесь стериоизомерных α-бромкоричных кислот и при нагревании до температуры 160° переводят *цис*-изомер в *транс*-изомер[28]. Эту смесь можно также разделить на изомеры, превратив их в бариевые соли[29]. Вторую молекулу бромистого водорода отщепляют при нагревании с 20%-ным раствором КОН при температуре, не превышающей 100°. При получении самой фенилпропиоловой кислоты разделение стериоизомеров не является обязательным, так как ее можно получить с хорошим выходом при непосредственном отщеплении обеих молекул бромистого водорода. Описанный способ разделения стериоизомеров применяют при получении производных фенилпропиоловой кислоты.

α,β-Дигалоидодикарбоновые кислоты относительно легко отщепляют две молекулы галоидоводорода. α,β-Дибромянтарная кислота при обработке спиртовым раствором едкого кали превращается в ацетилендикарбоновую кислоту[30].

1,2-Дигалоидоциклоалкены отщепляют две молекулы галоидоводорода под действием диметиламина, диметиланилина или хинолина, превращаясь в циклоалкадиены; 1,4-дигалоидоциклоалкены-2 образуют циклоалкатриены с сопряженными двойными связями. Применение спиртового раствора едкого кали дает худшие результаты, так как отщепляется только одна молекула галоидоводорода, а второй атом галоида замещается этоксильной группой[31]. Применение диметиламина также приводит к отщеплению только одной молекулы галоидоводорода, а второй атом галоида замещается остатком $—N(CH_3)_2$. В этом случае циклоалкадиены получают путем дальнейшего метилирования образовавшегося амина с превращением его в четвертичное аммониевое основание и последующим термическим разложением. При отщеплении галоидоводорода действием хинолина циклоалкадиен получается непосредственно[32]. В первой стадии, вероятно, образуется галоидопроизводное циклоалкенохинолина, которое в условиях реакции (температура около 200°) разлагается с образованием циклоалкадиена. Этим путем получен циклогексадиен[32], циклогептатриен[31] и циклооктатетраен[33].

Из 1,2-дибромциклоалканов с циклом, содержащим более 10 атомов углерода, отщеплением двух частиц бромистого водорода получают циклоалкины. Так, из 1,2-дибромциклопентадекана получен циклопентадецин. При этом первую молекулу бромистого водорода отщепляют путем нагревания со спиртовым раствором едкого кали, а вторую молекулу—при нагревании со спиртовым раствором едкого кали в запаянных трубках при температуре 150—175°[34].

В. ОТЩЕПЛЕНИЕ ГАЛОИДА ОТ ДИ- И ТЕТРАГАЛОИДОАЛКАНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Отщепление одной или двух молекул галоида от соответствующих ди- или тетрагалоидоалканов приводит (в зависимости от положения атомов галоида в молекуле исходных соединений) к алкенам, алкадиенам или алкинам.

Реакция отщепления молекулы галоида от дигалоидоалканов не имеет препаративного значения для получения алкенов, зато имеет огромное значение как метод выделения и очистки ненасыщенных соединений. Сильно загрязненные ненасыщенные соединения превращают в труднорастворимые хорошо кристаллизующиеся дибромиды или дихлориды, из которых затем, отщепляя хлор или бром, получают исходные соединения в очищенном виде. Аналогично при реакции с ненасыщенными соединениями в условиях, когда двойные связи могут подвергаться атаке, их защищают, присоединяя галоид, а затем, по окончании реакции, отщепляют галоид и регенерируют ненасыщенное соединение. Например, при получении акриловой кислоты из акролеина последний превращают в α,β-дибромпропионовый альдегид, который окисляют до кислоты; затем отщеплением брома от дибромпропионовой кислоты получают акриловую кислоту.

Хотя при отщеплении молекулы галоида теоретически можно ожидать образования стериоизомеров, однако образуется главным образом более устойчивый изомер. Например, из α,β-дибромянтарной кислоты получается фумаровая кислота, а из эфира α,β-дибром-β-фенилпропионовой кислоты—главным образом эфир транскоричной кислоты.

Дииодалканы, у которых атомы иода находятся у соседних атомов углерода, легко отщепляют молекулу иода; они очень неустойчивы и иногда уже в момент образования переходят в соответствующие алкены.

Для отщепления брома и хлора применяют следующие средства; цинк в виде пыли или стружки в спирте, воде или влажном эфире, цинк в уксусной кислоте (в случае соединений с двумя атомами галоида у соседних атомов углерода[35]). Дибром- и дихлоралканы можно также перевести в алкены при помощи раствора иодистого натрия в ацетоне[36]. Первоначально образующиеся соответствующие дииодалканы отщепляют иод и превращаются в алкены.

В качестве примера отщепления брома действием цинка в спиртовой среде можно привести получение производных ацетилена из соединений типа $RCBr{=}CHBr$[37]. 1,3-Дибромпропен при обработке цинком в 80%-ном спирте превращается в аллен.

Для отщепления галоидов применяется также магний, который в виде стружки добавляют небольшими порциями к раствору галоидопроизводного в эфире. Этим методом получают 3,4-дигидронафталин из 1,2-дибромтетралина с количественным выходом, в то время как в случае применения цинка в спиртовой среде выход составляет только 80%, так как в этом случае образуются продукты полимеризации 3,4-дигидронафталина. Если отщепление брома цинком вести в эфире, ацетоне или бензоле, реакция идет очень бурно и количество продуктов полимеризации значительно возрастает[38].

267. ЭТИЛЕН*

$$CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + H_2O \quad (см.^{39})$$

Реактивы		Аппаратура	
Этиловый спирт	90 *г* (110 *мл*)	Колба круглодонная, широкогорлая	емк. 1,5 *л*
Серная кислота, концентрированная	225 *г* (130 *мл*)	Воронка капельная	емк. 200 *мл*
Едкий натр, 4 н. раствор		Баня песочная	
Песок	30 *г*	Склянка промывная	
		2 трубки Т-образные	
		Склянка Вульфа	
		Трубки стеклянные	

* Проверили J. Beer, St. Lewak.

Реакцию дегидратации этилового спирта проводят в круглодонной широкогорлой колбе емкостью 1,5 *л*; в тщательно подобранную пробку вставляют термометр так, чтобы он доходил почти до дна колбы, и довольно широкую Т-образную трубку (примечание 1). В колбу предварительно помещают около 30 *г* сухого чистого, мелкозернистого песка (примечание 2). К Т-образной трубке присоединяют при помощи резиновой трубки капельную воронку емкостью 200 *мл* с длинной отводящей трубкой; воронку следует закрепить в лапке. Боковое отверстие Т-образной трубки соединяют при помощи резиновой трубки с концом второй Т-образной трубки, второй конец которой соединяют с промывной склянкой, содержащей кислоту, а третий—с горлом капельной воронки. Промывную склянку в свою очередь соединяют с согнутой трубкой, доходящей почти до дна склянки Вульфа, которую заполняют 4 н. раствором едкого натра. Среднее отверстие склянки Вульфа закрывают пробкой с вертикально поставленной предохранительной трубкой, нижний конец которой погружают в жидкость на 2—4 *мм* (примечание 3).

Во время реакции следует обращать внимание на то, чтобы уровень раствора в предохранительной трубке был не выше 20 *см* над уровнем жидкости в склянке. Этилен собирают в газометре или отводят к месту потребления (например, поглощают в склянке с бромом при получении дибромэтана).

Через капельную воронку в колбу вливают свежеприготовленную теплую смесь 20 *г* (25 *мл*) этилового спирта и 120 *г* (70 *мл*) концентрированной серной кислоты. Кран капельной воронки закрывают и вливают в нее смесь 70 *г* (85 *мл*) спирта и 105 *г* (60 *мл*) серной кислоты, а затем закрывают горло капельной воронки. Колбу помещают на песочную баню (примечание 4) и реакционную смесь осторожно нагревают до температуры 160°. Когда начинается энергичное выделение этилена, медленно добавляют из капельной воронки смесь спирта с серной кислотой, регулируя подачу таким образом, чтобы реакция шла равномерно, без чрезмерного вспенивания (примечание 5). После введения всего количества смеси колбу нагревают до прекращения выделения газа, затем убирают горелку, вынимают пробку из верхнего отверстия капельной воронки и оставляют колбу для охлаждения.

Продолжительность реакции не должна превышать двух часов.

Примечания

1. Наружный диаметр Т-образной трубки должен быть на 1—2 *мм* меньше внутреннего диаметра отводящей трубки капельной воронки.

2. В присутствии кварца реакция ускоряется. Песок можно заменить таким же количеством обезвоженного (прокаленного) сульфата алюминия.

3. Небольшие примеси спирта и эфира задерживаются серной кислотой. Поскольку этилен при соприкосновении с горячей серной кислотой образует этилсерную кислоту, следует обращать особенное внимание на температуру кислоты в промывной склянке и в случае необходимости охлаждать ее смесью льда с солью. Раствор едкого натра в склянке Вульфа поглощает из этилена примеси серного ангидрида. Полученный по этой методике этилен содержит также некоторое количество двуокиси углерода.

4. Песочную баню можно заменить асбестовой сеткой.

5. Иногда наблюдается сильное вспенивание, которое можно уменьшить, регулируя нагревание. Пенообразование происходит за счет окислительного действия серной кислоты; при применении фосфорной кислоты пена не образуется.

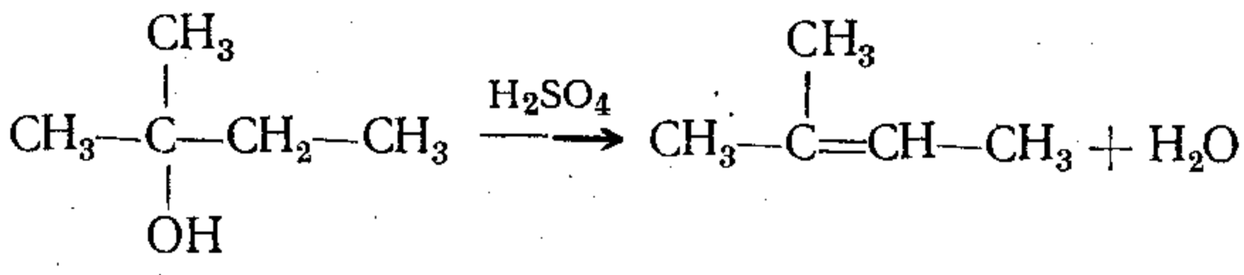
Другие методы получения

Этилен получают из иодистого или бромистого этила при нагревании его со спиртовым раствором едкого кали[40, 41], или из бромистого этилена действием гранулированного цинка[42—45]. Модификации описанной выше методики заключаются в замене серной кислоты фосфорной[46—48] и замене песка (или сульфата алюминия) медью[49].

268. АМИЛЕНЫ*

А. 2-Метилбутен-2

(триметилэтилен, β-*изо*-амилен)



Реактивы

трет-Амиловый спирт (2-метилбутанол-2[50])	44 *г*
Серная кислота, концентрированная	34 *мл*
Сульфат магния	
Едкий натр, 10%-ный раствор	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Дефлегматор	
Холодильник Либиха	
Колба Бунзена	
Воронка делительная	
Колба коническая	

В круглодонную колбу емкостью 500 *мл* вносят предварительно приготовленную и охлажденную до комнатной температуры смесь 34 *мл* концентрированной серной кислоты, 64 *мл* воды, 44 *г* (54,5 *мл*, 0,5 моля) 2-метилбутанола-2 и несколько кусочков пористой глины (примечание 1). Колбу снабжают дефлегматором и термометром; дефлегматор соединяют с холодильником Либиха. В качестве приемника используют колбу Бунзена. Колбу осторожно подогревают на водяной бане (примечание 2), причем начинается отгонка продукта. Нагревание регулируют таким образом, чтобы температура в парах (на верху дефлегматора) не превышала 42° и капли дистиллята поступали в приемник с интервалом в 0,5—1,5 секунды. При повышении температуры выше 42° перегонку прекращают.

Дистиллят встряхивают в делительной воронке с 10 *мл* 10%-ного раствора едкого натра (примечание 3), затем с 10 *мл* воды. Продукт сушат над безводным сульфатом магния или безводным хлористым кальцием и фильтруют. Очищенный таким образом 2-метилбутен-2 достаточно чист и его можно применять для большинства синтезов.

Выход 2-метилбутена-2 составляет 22 *г* (70% от теоретического), т. кип. 38,4°.

Примечания

1. 2-Метилбутен-2—очень летучая и очень легко воспламеняющаяся жидкость, поэтому во время проведения реакции *необходимо удалить все горелки на расстоянии не менее 3 м*. Хранить амилен нужно в герметически закрытых сосудах.

2. Вместо нагревания горячей водой можно применить нагревание инфракрасными лучами (лампа мощностью 250 *вт*); регулируют температуру нагревания, изменяя расстояние между лампой и колбой.

3. Это необходимо для удаления возможных примесей серной кислоты.

* Проверили J. Beer, St. Lewak.

Другие методы получения

2-Метилбутен-2 получают из 2-иод-3-метилбутана действием спиртового раствора едкого кали[51] или путем дегидратации 2-метилбутанола-2 при помощи бромистоводородной кислоты[52], иодистоводородной кислоты[53] или *п*-толуолсульфокислоты[54].

Б. Пентен-2

(*н*-амилен)

$$CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3 + H_2O$$

Реактивы

втор-Амиловый спирт (пентанол-2[55–58])	44 *г*
Серная кислота, разбавленная (1 : 1)	70 *мл*
Сульфат магния	
Едкий натр, 10%-ный раствор	

Аппаратура

Аппаратура применяется та же, что и при получении 2-метилбутена-2

Реакцию проводят так же, как и при получении 2-метилбутена-2, с той лишь разницей, что в реакцию вводят 70 *мл* разбавленной серной кислоты и 44 *г* (54,5 *мл*; 0,5 моля) пентанола-2. Дистиллят собирают при температуре не свыше 40°. Температура кипения чистого пентена-2 равна 36,4°.

Другие методы получения

Пентен-2 получают действием спиртового раствора едкого кали на 3-иодпентан[59], дегидратацией диэтилкарбинола пятиокисью фосфора[60] или *п*-толуолсульфокислотой[61].

269. МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ*

$$(H_3C)_2C(OH)-COOCH_3 \longrightarrow CH_2=C(CH_3)-COOCH_3 + H_2O \quad (\text{см.}^{62})$$

полимеризация

$$\cdots-C(CH_3)(COOCH_3)-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-CH_2-\cdots$$

Реактивы

Метиловый эфир α-оксиизомасляной кислоты	25 *г*
Трикрезилфосфат	75 *г*
Пятихлористый фосфор	9 *г*
Медный порошок	0,2 *г*
Карбонат натрия	
Сульфат натрия	

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 500 *мл*
Холодильник обратный	
Холодильник Либиха	
Колба коническая	емк. 200 *мл*
Мешалка механическая	
Баня масляная	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную обратным холодильником, термометром и механической мешалкой и помещенную на масляной бане, вносят 75 *г* трикрезилфосфата, 9 *г* пятиокиси фосфора и 0,2 *г* медного порошка. Затем включают мешалку и, при перемешивании, медленно приливают 25 *г* (около 0,2 моля) метилового

* Проверил J. Ciechanowski.

эфира α-оксиизомасляной кислоты, поддерживая температуру бани не выше 65°. После внесения всего количества эфира температуру бани повышают до 80—100° и выдерживают при этой температуре в течение 3 часов. По окончании реакции обратный холодильник заменяют холодильником Либиха и отгоняют фракцию, кипящую при температуре не выше 170°, собирая ее в охлаждаемый приемник.

Дистиллят промывают 10%-ным водным раствором карбоната натрия, сушат над сульфатом натрия и вторично перегоняют над небольшим количеством медного порошка (примечание 1), собирая фракцию, кипящую при температуре 97—100° (примечание 2).

Выход метилового эфира метакриловой кислоты составляет 16—18 *г* (76—88% от теоретического).

Метиловый эфир метакриловой кислоты—бесцветная жидкость с т. кип. 100,3° и специфическим запахом; в воде нерастворим, но растворяется в большинстве органических растворителей. Под действием тепла или ультрафиолетовых лучей полимеризуется в жидкие полимеры (различной вязкости) или в твердые полимеры. Твердые полимеры обладают термопластическими свойствами, очень прозрачны и устойчивы к действию воздуха, света и химических реагентов; растворяются в ледяной уксусной кислоте и некоторых сложных эфирах.

Полимеризация

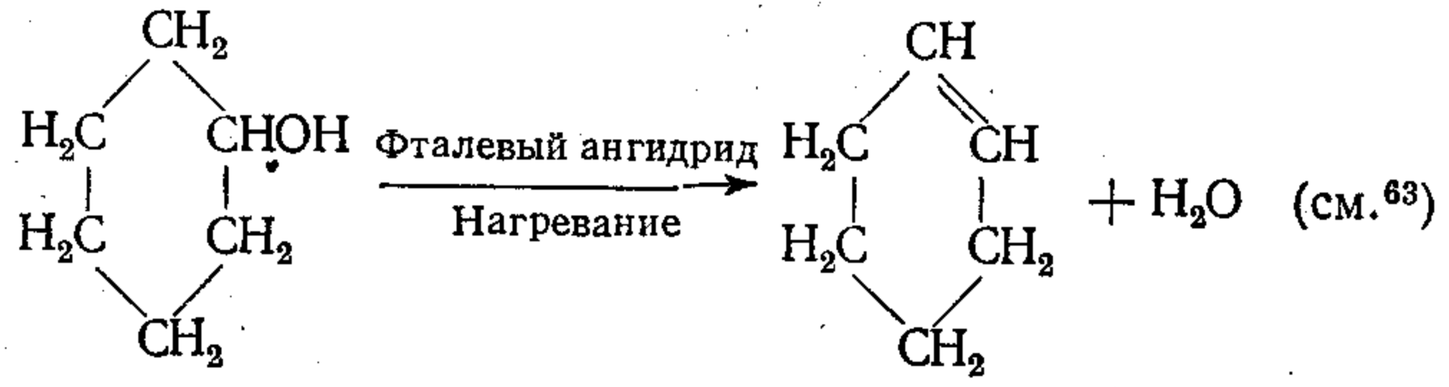
В пробирки с пробками отвешивают по 5 *г* метилового эфира метакриловой кислоты, помещают их в баню (температура 60°), выдерживают 12, 24, 48 часов и 5 суток и получают ряд полимеров различной консистенции (жидких и твердых).

Примечания

1. В качестве веществ, тормозящих полимеризацию эфира при перегонке, применяют медный порошок, серу и дифениламин.

2. Метиловый эфир метакриловой кислоты можно сохранять длительное время, добавив к нему небольшое количество гидрохинона, являющегося ингибитором полимеризации.

270. ЦИКЛОГЕКСЕН*



Реактивы

Циклогексанол	100 *г*
Фталевый ангидрид	148 *г*
Бензолсульфокислота (см. работу 41, стр. 251)	5 *г*
Сульфат натрия, безводный	56 *г*
Поваренная соль	200 *г*
Лед	500 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная, двухгорлая	емк. 500 *мл*
Перегонная колонка без заполнения	⌀ 5 *см* h=80 *см*
Насадка для перегонки	
Воронка капельная	емк. 100 *мл*
Колба Бунзена	емк. 250 *мл*
Холодильник Либиха	
Форштос	
Прибор для обычной перегонки	
Баня масляная	
Котелок	емк. 1 *л*
Колба коническая	емк. 200 *мл*
Дефлегматор Вигре	

* Проверил Z. Eckstein

В круглодонную двухгорлую колбу емкостью 500 *мл* помещают 148 *г* (1 моль) фталевого ангидрида и 5 *г* (0,03 моля) бензолсульфокислоты. В среднее отверстие колбы вставляют дистилляционную колонку (без заполнения) и через насадку соединяют ее с холодильником Либиха. В качестве приемника используют колбу Бунзена емкостью 250 *мл*, охлаждаемую смесью льда с солью. Во второе отверстие колбы вставляют капельную воронку емкостью 100 *мл*, содержащую 100 *г* (1 моль) циклогексанола (примечание 1). В реакционную колбу приливают 10 *мл* циклогексанола и, при перемешивании, подогревают на масляной бане до слабого кипения; затем в течение 60 минут приливают остаток циклогексанола (примечание 2), после чего нагревают еще 10—15 минут до окончания реакции.

При тщательном выполнении реакции одну порцию фталевого ангидрида можно применять для дегидратации нескольких порций циклогексанола (примечание 3). Из остатка регенерируют фталевую кислоту (примечание 4). Полученный дистиллят отделяют от воды и после сушки над безводным сульфатом натрия перегоняют снова с применением дефлегматора Вигре, собирая фракцию, кипящую при температуре 82—84° (примечание 5).

Выход циклогексена составляет 64—50 *г* (80—61% от теоретического).

Примечания

1. Циклогексанол должен быть безводным и иметь т. кип. 159—161°.

2. Циклогексен отгоняется вместе с парами воды, образующейся в процессе дегидратации циклогексанола. Температура паров должна быть 88—89° (термометр помещают в насадке). В конце реакции в колонке появляются крупные игольчатые кристаллы сублимированного фталевого ангидрида.

3. Одной порции фталевого ангидрида и бензосульфокислоты достаточно для дегидратации 5 порций (по 100 *г*) циклогексанола. Выходы реакции в этом случае составляют 80,5, 78, 68, 63,5 и 61% (в среднем 70%).

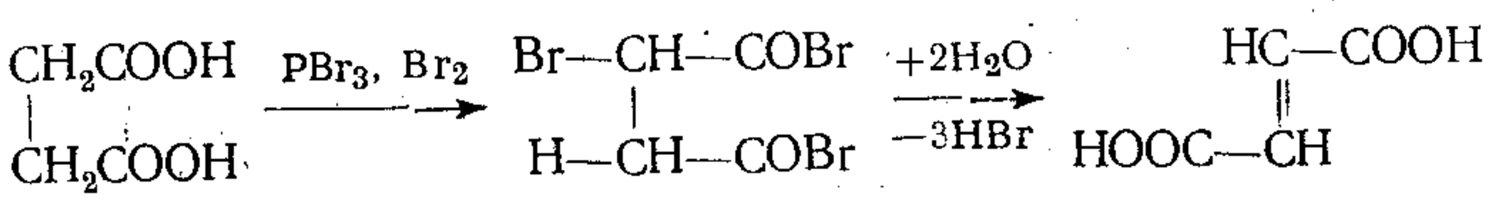
4. Остаток в реакционной колбе с трудом растворяется в водном растворе едкого натра; колбу нужно нагревать на водяной бане. Регенерируется около 70% чистой фталевой кислоты (считая на фталевый ангидрид).

5. Остаток в колбе можно добавлять к циклогексанолу при следующей операции дегидратации.

Другие методы получения

Описанный метод дегидратации циклогексанола[63] можно применять для дегидратации других спиртов. Циклогексен можно получать также нагреванием бромциклогексана с хинолином[64], нагреванием циклогексанола с бисульфатом калия[65] или безводной щавелевой кислотой[66], пропусканием паров циклогексанола над активным кремнеземом при температуре 160°[67], дегидратацией циклогексанола под действием серной или фосфорной кислот и под действием хлористого тионила в присутствии пиридина или диметиланилина[68, 69].

271. ФУМАРОВАЯ КИСЛОТА*



* Проверил J. Wròbel.

Реактивы	
Янтарная кислота	118 *г*
Трехбромистый фосфор	212 *г*
Бром	307 *г* (98,5 *мл*)

Аппаратура	
Колбы круглодонные	емк. 750 *мл* и 1 *л*
Форштос трехрогий	
Форштос двурогий	
Холодильник обратный	
Мешалка с ртутным затвором	
Воронка капельная	емк. 100 *мл*
Склянка поглотительная	

Круглодонную колбу емкостью 750 *мл* устанавливают на водяной бане; колбу снабжают мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником, соединенным с поглотительной склянкой для бромистого водорода, затем в колбу помещают 118 *г* (1 моль) янтарной кислоты (примечание 1), 212 *г* свежеперегнанного трехбромистого фосфора (примечание 2) и при перемешивании, в течение 2 часов, по каплям приливают 307 *г* (98,5 *мл*) сухого брома (примечание 3). При этом реакционная масса постепенно загустевает настолько, что ее становится трудно перемешивать; мешалку выключают, добавляют остаток брома и оставляют реакционную массу на ночь. Затем колбу нагревают на водяной бане, перемешивая содержимое 4 часа) до полного исчезновения брома. Нагревать следует таким образом, чтобы пары брома не проходили через холодильник. Продукт реакции (густую жидкость) переносят в капельную воронку и постепенно, по каплям, приливают к 300 *мл* кипящей воды, помещенной в круглодонную колбу емкостью 1 *л*, снабженную двурогим форштосом и обратным холодильником. В конце приливания начинают выпадать кристаллы образующейся фумаровой кислоты. После прибавления всего количества бромпроизводного в колбу приливают такое количество воды (около 500 *мл*), чтобы осадок при нагревании до кипения полностью растворился, кипятят в течение 30 минут и быстро фильтруют через воронку Бюхнера или воронку с пористым дном. Из фильтрата по охлаждении выпадает фумаровая кислота в виде бесцветных кристаллов.

Кристаллы отсасывают (25—30 *г*), а маточный раствор упаривают на водяной бане до половины объема и выделяют следующую порцию фумаровой кислоты. Если получаются окрашенные кристаллы, их очищают кипячением в водном растворе с активированным углем.

При дальнейшем упаривании маточника отделяется небольшое количество янтарной кислоты (примечание 4).

Выход фумаровой кислоты—59 *г* (51% от теоретического).

Фумаровая кислота—бесцветное, кристаллическое вещество; при нагревании до температуры выше 200° полностью сублимируется; в запаянных капиллярах плавится при температуре 286—287°. В воде растворяется с трудом: в 100 *г* воды при температуре 17° растворяется 0,7 *г* кислоты, при 100°—9,8 *г*; хорошо растворяется в спирте и плохо—в эфире.

Примечания

1. Янтарная кислота должна быть тщательно высушена в сушильном шкафу при температуре 80°, т. пл. ее должна быть 186°.

2. Трехбромистый фосфор легко можно получить следующим образом. В круглодонную колбу емкостью 1 *л*, снабженную мешалкой, капельной воронкой и холодильником, помещают 41 *г* сухого красного фосфора и 250 *мл* сероуглерода. К этой смеси в течение 1,5 часов по каплям приливают раствор 326 *г* (105 *мл*) сухого брома в 200 *мл* сероуглерода. Смесь выдерживают до полного растворения всего фосфора, затем к реакционной колбе присоединяют холодильник Либиха и вначале от-

гоняют на водяной бане сероуглерод (*осторожно! легко воспламеняется!*), а затем на сетке—трехбромистый фосфор, собирая фракцию, кипящую при температуре 170—173°; т. кип. чистого трехбромистого фосфора 172,9°.

Выход—250 *г* (70% от теоретического).

Трехбромистый фосфор следует хранить в запаянной ампуле.

3. Осушка брома необходима, так как часто его сохраняют под водой. Бром сушат в делительной воронке концентрированной серной кислотой в течение приблизительно 12 часов.

4. Растворимость янтарной и фумаровой кислот в воде различна: в 100 *г* воды в зависимости от температуры растворяется от 8,35 *г* (при 25°) до 60,37 *г* (при 75°) янтарной кислоты.

Другие методы получения

Фумаровую кислоту получают из бромянтарной кислоты нагреванием выше ее температуры плавления, нагреванием с водой или с раствором бромистого водорода[70, 71], дегидратацией яблочной кислоты[14] или окислением фурфурола[72, 73].

272. СТИРОЛ*

$$C_6H_5CHClCH_3 \xrightarrow{\text{Хинолин}} C_6H_5CH{=}CH_2$$

Реактивы		Аппаратура	
α-Хлорэтилбензол (см. работу 7, стр. 187)	70 *г*	Колбы круглодонные	емк. 100 и 250 *мл*
Хинолин (см. работу 278, стр. 723)	0,5 *г*	Холодильник четырехшариковый	
Гидрохинон (см. работу 196, стр. 521)	70 *г*	Воронка делительная	емк. 500 *мл*
Соляная кислота, 10%-ная	100 *г*	Колба Клайзена	емк. 200 *мл*
Хлористый кальций, плавленый	25 *г*	Форштос двурогий	

В круглодонную колбу емкостью 250 *мл*, снабженную обратным холодильником, наливают 70 *г* хинолина, в котором предварительно растворяют 0,5 *г* гидрохинона (примечание 1), и нагревают колбу на асбестовой сетке до температуры 190°.

Одновременно в другую круглодонную колбу емкостью 100 *мл* помещают 70 *г* (0,5 моля) α-хлорэтилбензола (примечание 2), нагревают на асбестовой сетке до температуры 150° и быстро выливают его в нагретый до температуры 190° хинолин. Смесь нагревают на небольшом пламени горелки в течение 15 минут так, чтобы за это время температура смеси понизилась от 170 до 150°. Затем реакционную смесь охлаждают, переносят в делительную воронку и встряхивают со 100 *г* 10%-ной соляной кислоты. После отстаивания в верхнем слое собирается стирол и непрореагировавший хлорэтилбензол, а в нижнем слое—соляная кислота с растворенным в ней хлоргидратом хинолина. Верхний слой отделяют, дважды промывают водой и сушат над безводным хлористым кальцием.

Сырой продукт перегоняют в вакууме из колбы Клайзена емкостью 200 *мл*. Стирол перегоняется при температуре 40—50°/20—25 *мм* рт. ст., а при температуре 50—80°/20—25 *мм* рт. ст. перегоняется непрореагировавший хлорэтилбензол.

Выход стирола—45,5 *г* (87,6% от теоретического). Стирол—бесцветная жидкость с запахом, напоминающим запах бензола и нафталина. При обычных условиях кипит с частичной полимеризацией при темпе-

* Проверил St. Porejko.

ратуре 146°. Полимеры стирола широко используются в качестве пластических масс.

Примечания

1. Гидрохинон добавляют в качестве ингибитора полимеризации стирола.

2. Для реакции можно применить как чистый α-хлорэтилбензол, так и содержащий примеси β-изомера.

Другие методы получения

Стирол получают из α-хлорэтилбензола, нагревая его с пиридином при температуре 130°[74] или с водой при 100°[75], а также путем отщепления воды от β-фенилэтилового спирта[76]. См. также работу 276, на стр. 719.

273. НИТРИЛ *n*-НИТРОКОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ

$$n\text{-}NO_2C_6H_4CH_2\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}HCN \xrightarrow{NaOOCCH_3} n\text{-}NO_2C_6H_4CH{=}CHCN$$

Реактивы		Аппаратура	
Нитрил α-хлор-β-(*n*-нитрофенил)-пропионовой кислоты	21 *г*	Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Ацетат натрия	30 *г*	Холодильник обратный	
Этиловый спирт	830 *мл*	Колба коническая	емк. 1 *л*
Активированный уголь	5 *г*	Воронка Бюхнера	
		Колба Клайзена	

В круглодонную колбу емкостью 500 *мл*, снабженную обратным холодильником и установленную на асбестовой сетке, помещают 21 *г* (0,1 моля) нитрила α-хлор-β-(*n*-нитрофенил)-пропионовой кислоты, 30 *г* кристаллического ацетата натрия, 80 *мл* воды и 180 *мл* этилового спирта. Смесь нагревают в течение 4 часов при температуре кипения. При этом вначале содержимое колбы полностью растворяется, а после 1,5 часа нагревания выпадает желтый кристаллический осадок. По окончании нагревания колбу оставляют на 12 часов; затем осадок отсасывают на воронке Бюхнера и получают 5,5 *г* сырого продукта в виде ярко-желтого осадка.

Для очистки продукт перекристаллизовывают из 650 *мл* этилового спирта с добавлением 5 *г* активированного угля; фильтрат после отделения угля оставляют на 12 часов для кристаллизации, выпавший осадок отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при температуре 100°.

Выход нитрила *n*-нитрокоричной кислоты—8 *г* (43% от теоретического).

Продукт имеет вид желтых игл, т. пл. 200—201°.

Повысить выход продукта упариванием маточного раствора не удается, так как при этом образуются только смолы.

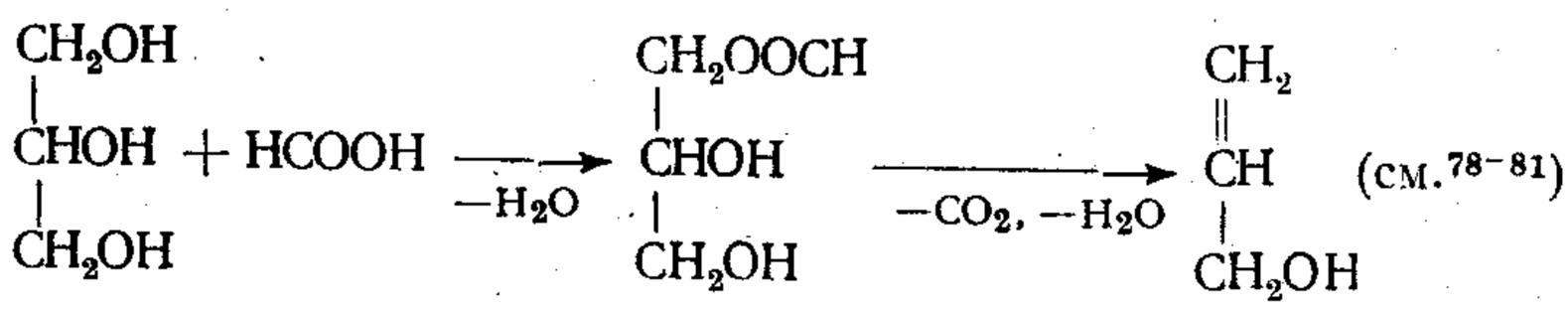
Другие методы получения

Нитрил *n*-нитрокоричной кислоты получают нагреванием ацетильного производного оксима *n*-нитрокоричного альдегида с уксусным ангидридом[77].

---

* Проверили St. Benbenek, St. Malinowski.

274. АЛЛИЛОВЫЙ СПИРТ*



(см. 78-81)

Реактивы

Глицерин		200 *г* (159 *мл*)
Муравьиная кислота, 80%-ная		170 *г* (143 *мл*)
Углекислый калий		

Аппаратура

Колбы перегонные	емк. 250 и 500 *мл*
Колба круглодонная	емк. 200 *мл*
Холодильник Либиха	
Холодильник обратный	
Склянка поглотительная	

В перегонную колбу емкостью 500 *мл*, снабженную холодильником Либиха и термометром, наливают 200 *г* (около 2,2 моля) глицерина и 70 *г* технической 85%-ной муравьиной кислоты. Ртутный шарик термометра должен быть погружен в жидкость. В качестве приемника используют вторую перегонную колбу, которую при помощи плотнсй пробки надевают на конец холодильника.

Боковую трубку колбы-приемника присоединяют к поглотительной склянке с концентрированным раствором едкого натра (для поглощения акролеина, который иногда может образоваться при проведении этой реакции). Прибор устанавливают в вытяжном шкафу. К реакционной смеси добавляют несколько кусочков пористой глины и быстро нагревают колбу на пламени горелки до 195°, причем отгоняется небольшое количество предгона (при медленном нагревании происходит осмоление вещества и образование значительного количества акролеина, что сильно снижает выход аллилового спирта). Предгон содержит значительное количество муравьиной кислоты. Нагревание и отгонку дистиллята продолжают до достижения температуры 260°, когда начинается разложение вещества с выделением белого дыма. Основная реакция проходит при температуре 225—235°. Дистиллят, отгоняющийся в температурном интервале 195—260° (около 75 *мл*), собирают отдельно. Затем реакционную массу охлаждают до температуры 100—125°, добавляют к ней еще 50 *г* муравьиной кислоты и снова нагревают при температуре 195—260°; собирают 50 *мл* дистиллята. Эту операцию повторяют в третий раз, вновь добавляя 50 *мл* муравьиной кислоты, и собирают около 35 *мл* дистиллята, отгоняющегося в температурном интервале 195—260°. При этом глицерин используется полностью, и дальнейшее добавление муравьиной кислоты излишне.

К соединенной фракции дистиллята, отогнанного в интервале 195—260°, добавляют углекислый калий для высаливания аллилового спирта и нейтрализации примеси небольших количеств муравьиной кислоты.

Аллиловый спирт перегоняют из колбы с дефлегматором, собирая фракцию, кипящую при температуре около 103°. Содержание аллилового спирта составляет 68—70%.

Для дальнейшей очистки продукт нагревают в круглодонной колбе емкостью 200 *мл*, снабженной обратным холодильником, добавляя измельченный прокаленный карбонат калия до тех пор, пока вновь добавляемые порции его не перестанут комковаться, а будут оставаться порошкообразными. Осушенный таким образом продукт содержит 98—99% аллилового спирта и имеет т. кип. 94—97° (примечание 1).

Выход 68—70%-ного аллилового спирта—около 84 *г*, что соответствует 57—59 *г* чистого спирта (45—47% от теоретического).

---

* Проверил J. Ciechanowski.

Аллиловый спирт—бесцветная, сильно гигроскопичная жидкость с характерным острым запахом; т. кип. 97°; смешивается в любом отношении с водой и этиловым спиртом.

Примечание

1. Углекислый калий абсорбирует значительное количество спирта, что является причиной больших потерь продукта.

Совершенно безводный аллиловый спирт можно получить следующим образом: к спирту добавляют четыреххлористый углерод в количестве $^1/_4$ объема спирта и перегоняют полученную смесь из круглодонной колбы, снабженной хорошей (длиной около 80 *см*) дистилляционной колонкой. Вначале отгоняется смесь четыреххлористого углерода, аллилового спирта и воды. Эту фракцию сушат над безводным карбонатом калия, снова сливают в колбу и снова отгоняют азеотропную смесь. Операцию повторяют до тех пор, пока вода не перестанет отгоняться. Тогда перегоняют всю жидкость через колонку, собирая три фракции: с температурой кипения до 90°—фракция I; с температурой кипения 90—95°—фракция II и с температурой кипения 95—97°—фракция III. Последняя фракция содержит чистый аллиловый спирт. После сушки и перегонки фракции I и II получают дополнительное количество безводного аллилового спирта.

Рекомендуемый некоторыми авторами метод получения аллилового спирта путем нагревания глицерина с щавелевой кислотой дает худшие результаты.

Другие методы получения

Аллиловый спирт получают также из глицерина и щавелевой кислоты[82, 83].

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Зайцев, Ann., **179**, 300 (1875).
2. Аллен, Конверс, Синтезы органических препаратов, т. 1, Издатинлит, 1949, стр. 207.
3. R. Adams, C. S. Marvel, O. Kamm, J. Am. Chem. Soc., **40**, 1950 (1918).
4. Колеман, Джонстон, Синтезы органических препаратов, т. 1, Издатинлит, 1949, стр. 509.
5. J. Senderens, C. r., **154**, 778 (1912).
6. O. Wallach, Ann., **275**, 106 (1893).
7. H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc., **37**, 1748 (1915).
8. Wuyts, Bull. soc. chim. Belges, **26**, 304 (1912).
9. A. Klages, Ber., **35**, 2633 (1902).
10. F. Kraft, Ber., **16**, 3020 (1883).
11. F. Bayer, C., **1913**, II, 324.
12. L. P. Kyriakides, J. Am. Chem. Soc., **36**, 991 (1914).
13. O. Wallach, Ann., **365**, 257 (1909).
14. A. Baeyer, Ber., **18**, 676 (1885).
15. K. Anschütz, Ber., **14**, 2791 1881).
16. A. Braun, J. Am. Chem. Soc., **40**, 793 (1918).
17. Колеман, Альваредо, Синтезы органических препаратов, т. 1, Издатинлит, 1949, стр. 63.
18. F. Kraft, B. Stauffer, Ber., **15**, 1729 (1888).
19. G. Fischer, K. Löwenberg, Ann., **494**, 272 (1932).
20. J. Senderens, C. r., **146**, 1211 (1908).
21. J. Nef, Ann., **309**, 126 (1899).
22. A. Klages, S. Heilmann, Ber., **37**, 1451 (1904).
23. А. П. Эльтеков, Ber., **11**, 414 (1878).
24. C. Harries, Ann., **383**, 164 (1911).
25. J. V. Nef, Ann., **308**, 265 (1899).
26. J. C. Hessler, J. Am. Chem. Soc., **44**, 425 (1922).
27. Bourguel, Ann. Chim., [10], **3**, 231 (1925).
28. A. Michael, Ber., **34**, 3648 (1901).

29. J. Sudborough, J. Tomson, J. Chem. Soc., **83**, 1155 (1903).
30. A. Baeyer, Ber., **18**, 674, 2269 (1885).
31. K. Willstätter, Ann., **317**, 204 (1901).
32. A. Baeyer, Ann., **278**, 94 (1894).
33. K. Willstätter, Ber., **46**, 517 (1913).
34. L. Ruzicka, M. Hürbin, A. Boekenoogen, Helv. Chim. Acta, **16**, 498 (1933).
35. K. Brand, Ber., **54**, 1987 (1921).
36. H. Finkelstein, Ber., **43**, 1530 (1910).
37. R. Lespieau, Bull. soc. chim., **29**, 532 (1921).
38. J. Braun, G. Kirschbaum, Ber., **54**, 604 (1921).
39. Erlenmeyer, Bunte, Ann., **168**, 64 (1873); **192**, 244 (1878).
40. J. Nef, Ann., **309**, 130 (1899).
41. Ad. Lieben, Rossi, Ann., **158**, 166 (1871).
42. J. H. Gladstone, A. Triebe, Bér., **7**, 365 (1874).
43. А. Сабанеев, ЖРФХО, **9**, 33 (1877).
44. L. Moser, F. Lindinger, Monatsh., **44**, 150 (1923).
45. Ott, Helv. Chim. Acta, **7**, 890 (1924).
46. G. S. Newth, J. Chem. Soc., **79**, 915 (1901).
47. W. Glutterbuck, J. B. Cohen, J. Chem. Soc., **121**, 124 (1922).
48. L. Moser, F. Lindinger, Monatsh., **44**, 146 (1923).
49. L. Moser, F. Lindinger, Monatsh., **44**, 142 (1923).
50. J. Meisenheimer, Ann., **442**, 202 (1925).
51. A. Wiszniegradskij, Ann., **190**, 365 (1878).
52. A. Michael, F. Zeidler, Ann. **385**, 257 (1911).
53. L. P. Kyriakides, J. Am. Chem. Soc., **36**, 1002 (1914).
54. H. Wuyts, Bull. soc. chim. Belg., **26**, 305 (1912).
55. C. Friedel, Jahresber. Chem., **1869**, 513.
56. A. Bielohoubek, Ber., **9**, 924 (1876).
57. L. Clarke, Ber., **40**, 353 (1907); Am. Chem. J., **39**, 89 (1908).
58. R. H. Pickard, J. Kenyon, J. Chem. Soc., **99**, 56 (1911).
59. Е. Вагнер, А. Зайцев, Ann., **175**, 375 (1875); **179**, 302 (1875).
60. C. Harries, Ann., **395**, 243 (1913).
61. H. van Risseghem, C. r., **158**, 1694 (1914); C., **1914**, II, 304.
62. Alyea, Gartland, Graham, Ind. Eng. Chem., **34**, 458 (1942).
63. F. Petr, Chem. Listy, **42**, 54 (1948); **43**, 75 (1949).
64. A. Baeyer, Ann., **278**, 107 (1894).
65. L. Brunel, Bull. soc. chim., [3], **33**, 270 (1905).
66. Н. Д. Зелинский, Я. Целиков, Ber., **34**, 3252 (1901).
67. G. Chavanne, B. van Roehan, Bull. soc. chim. Belg., **22**, 410 (1908); C., **1909**, I, 73.
68. G. Darzens, C. r., **152**, 1316 (1911).
69. Синтезы органических препаратов, т. 2, Издатинлит, 1949, стр. 568.
70. J. Volhard, Ann., **242**, 153 (1887); **268**, 256 (1892).
71. Müller, Suckert, Ber., **37**, 2598 (1904).
72. Milas, J. Am. Chem. Soc., **49**, 2007 (1927).
73. Милас, Синтезы органических препаратов, т. 2, Издатинлит, 1949, стр. 541.
74. Klages, Ber., **36**, 1632 (1903).
75. Ward, J. Chem. Soc., **1927**, 454.
76. S. Sabetay, Bull. soc. chim., [4], **45**, 69 (1929).
77. O. Brady, C. Thomas, J. Chem. Soc., **121**, 2109 (1922).
78. Tollens, Henninger, Ann., **156**, 139 (1870).
79. Hoff, Oversigt Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Fork., **1915**, 199; C. A., **10**, 1035 (1916).
80. Delaby, Dubois, C. r., **187**, 767, 949 (1928); **188**, 710 (1929); Bull. soc. chim., **47**, 584 (1930).
81. Dewaël, Bull. soc. chim. Belg., **39**, 40 (1930); C., **1930**, I, 2717.
82. Tollens, Henninger, Ann., **156**, 134, 149 (1870); **167**, 222 (1873).
83. Coffey, Ward, J. Chem. Soc., **119**, 1301 (1921).

ГЛАВА XXXV

РЕАКЦИИ ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЯ*

Декарбоксилированием называется реакция отщепления карбоксильной группы от карбоновой кислоты с выделением двуокиси углерода:

$$RCOOH \longrightarrow RH + CO_2$$

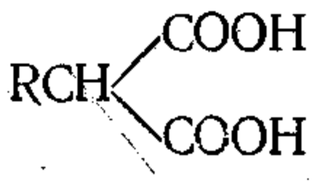
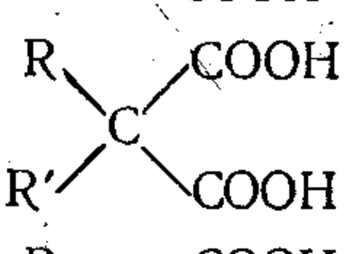
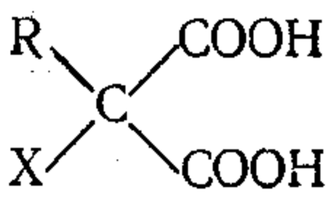
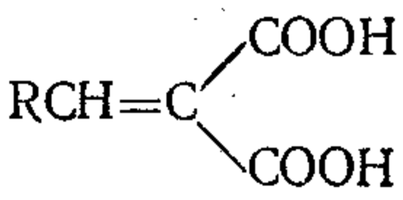
Практическое значение имеют только те реакции декарбоксилирования, в процессе которых продукты реакции не подвергаются дальнейшим деструктивным превращениям, например разложению или полимеризации.

Обычно монокарбоновые кислоты, как алифатические, так и ароматические, очень устойчивы. Наличие заместителей в цепи углеродных атомов или в циклическом ядре в зависимости от характера этих заместителей и их местоположения в молекуле в большей или меньшей степени способствует декарбоксилированию.

Это влияние заместителей на легкость декарбоксилирования кислот иллюстрируется данными, приведенными в табл. 24.

Таблица 24

Условия декарбоксилирования органических кислот

Кислоты	Условия декарбоксилирования	Продукт декарбоксилирования
CH_3COOH	Устойчива при 390°	
CCl_3COOH	» 200°	
CJ_3COOH	Декарбоксилируется при 150°	Иодоформ
O_2NCH_2COOH	То же, 87—89°	Нитрометан
$NCCH_2COOH$	» 165°	Ацетонитрил
$HOOCCH_2COOH$	» 133°	Уксусная кислота
	» 130—168°	Первичные монокарбоновые кислоты
	» 130—180°	Вторичные монокарбоновые кислоты
	» 100—160°	Первичные монокарбоновые α-галоидокислоты
	» 130—180°	Монокарбоновые α,β-ненасыщенные кислоты

* Обработал W. Dahlig.

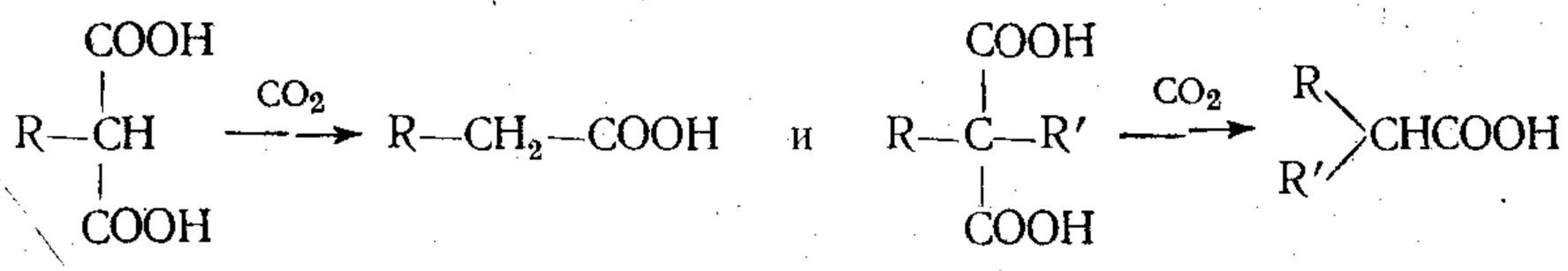
Продолжение табл. 24

Кислоты	Условия декарбоксилирования	Продукт декарбоксилирования
$C_6H_5CH_2COOH$	Декарбоксилируется при >350°	Толуол
$C_6H_5CH_2CH_2COOH$	То же, 370°	Этилбензол
$C_6H_5CHBrCH_2COOH$	Соль декарбоксилируется с одновременным отщеплением бромистого водорода	Стирол
$C_6H_5CH_2CHBrCOOH$	Не декарбоксилируется	
$C_6H_5CHBrCHBrCOOH$	Декарбоксилируется при >195°	ω-Бромстирол
	Соли декарбоксилируются на холоду	
$C_6H_5CH(O)CHCOOH$	Декарбоксилируется при >100°	Фенилуксусный альдегид
$C_6H_5CH=CHCOOH$	То же, 350°	Стирол
$C_6H_5CBr=CHCOOH$	Не декарбоксилируется	
$C_6H_5CH=CBrCOOH$	То же	
$C_6H_5CBr=CBrCOOH$	»	

Из приведенных данных следует, что наличие таких заместителей, как нитрогруппа, карбоксильная группа, бром или иод, способствует декарбоксилированию. Декарбоксилирование нитропроизводных кислот приводит к образованию первичных и вторичных нитросоединений; этим путем получают нитрометан, нитроэтан и фенилнитрометан. Особенно сильно это влияние сказывается в случае малоновой кислоты и ее производных.

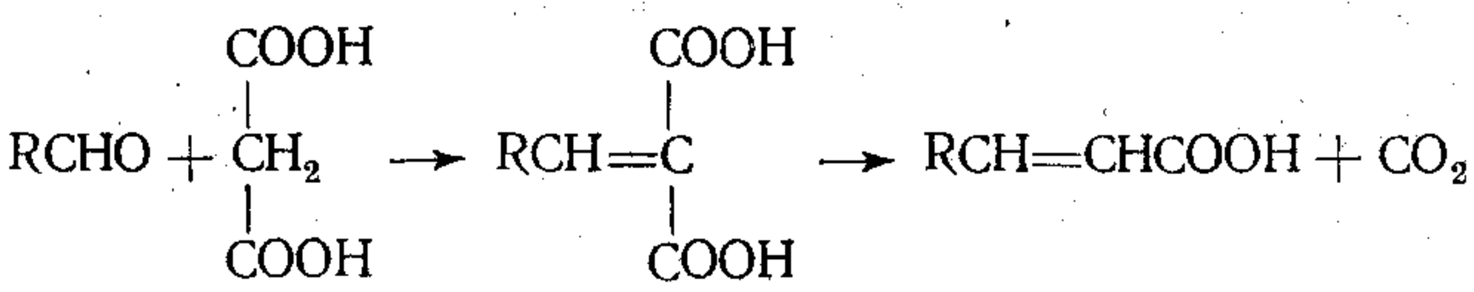
Производные малоновой кислоты легко декарбоксилируются, это широко используется в препаративной практике. Примерами таких реакций служат следующие:

а) Получение монокарбоновых насыщенных кислот. Из малонового эфира и галоидных алкилов в присутствии натрия получают гомологи малоновой кислоты, которые легко декарбоксилируются; при этом образуются монокарбоновые кислоты с прямой или разветвленной цепью.



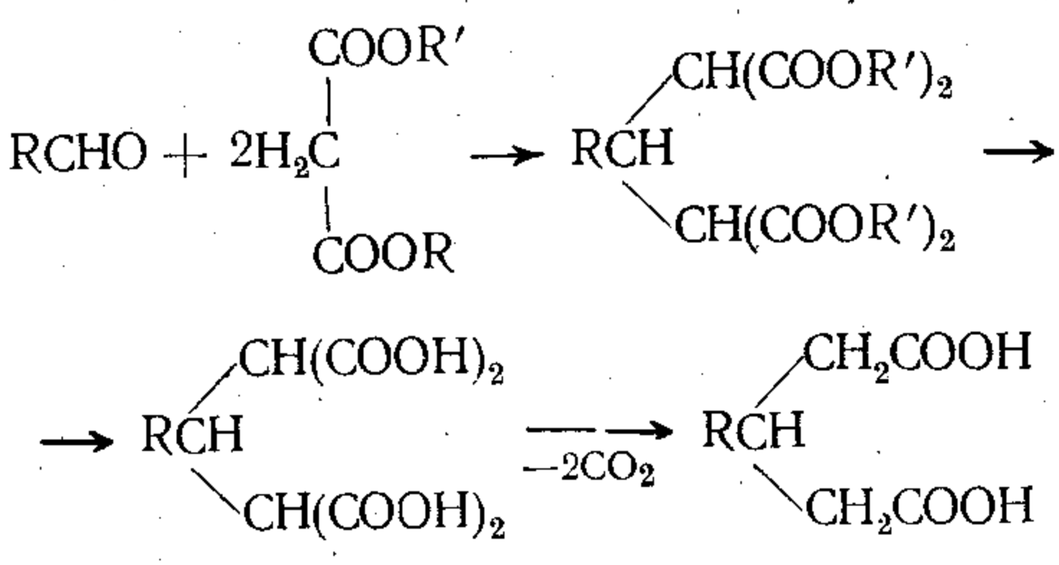
Декарбоксилирование таких соединений протекает легко, с выходом свыше 65%. Этим способом получают, например, β-метилвалериановую кислоту[1], пеларгоновую кислоту[2] и из соответствующего бромпроизводного — α-бромизовалериановую кислоту[3].

б) Получение монокарбоновых ненасыщенных кислот.



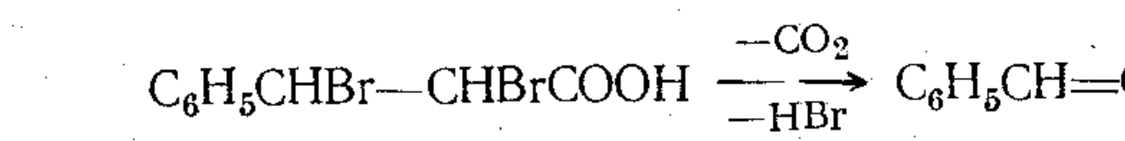
По этому методу получаются главным образом α,β-ненасыщенные кислоты, но иногда, в зависимости от природы применяемого конденсирующего агента, образуются β,γ-ненасыщенные кислоты. Этим методом получают, например, кротоновую и коричную кислоты.

в) Получение дикарбоновых кислот. Из двух молекул малонового эфира действием металлического натрия и иода с последующим гидролизом и декарбоксилированием промежуточно образующегося тетракарбонового эфира получают янтарную кислоту. Взаимодействие двух молекул малонового эфира с одной молекулой альдегида дает гомологи глутаровой кислоты:

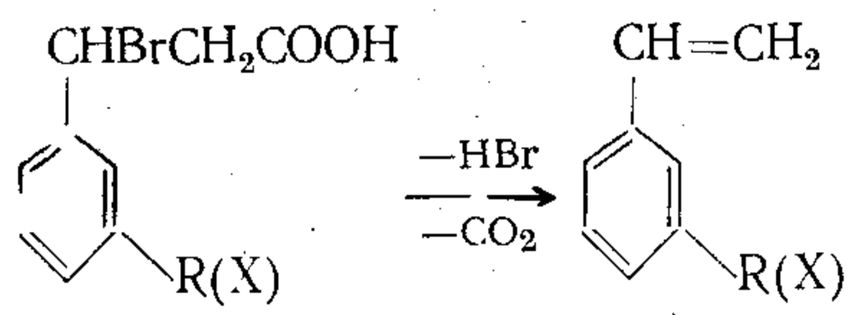


Реакция декарбоксилирования глицидных кислот, в результате которой образуются альдегиды, имеет большое препаративное значение, особенно для получения душистых веществ, и применяется даже в промышленном масштабе (например, получение фенилацетальдегида декарбоксилированием фенилглицидной кислоты[4], получение метилгептаналя, метилдеканаля и многих других). Отщепление двуокиси углерода происходит уже при подкислении раствора соответствующей соли, но в некоторых случаях необходимо повышать температуру. Реакции протекают с высокими выходами, но следует иметь в виду неустойчивость получаемых продуктов.

Реакция декарбоксилирования имеет практическое значение и для получения ω-бромстирола из α,β-дибром-β-фенилпропионовой кислоты



и некоторых *м*-замещенных β-бром-β-фенилпропионовых кислот

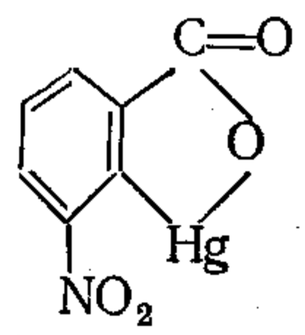


Декарбоксилирование коричной кислоты и ее производных с заместителями в ядре ведут в присутствии катализаторов (меди и ее солей) в органических основаниях. Механизм реакции еще не вполне выяснен[5]. При одновременном присутствии сульфата меди и хинолина декарбоксилирование коричной кислоты проходит с почти количественным выходом[6]. Некоторые производные коричной кислоты более устойчивы, чем она сама, однако этим методом можно получить нитро-, галоидо-, циан- и алкоксипроизводные стирола. Например, *м*-цианстирол получается с выходом 51% от теоретического[7].

Легкость декарбоксилирования ароматических кислот в зависимости от природы заместителей иллюстрируется данными табл. 25.

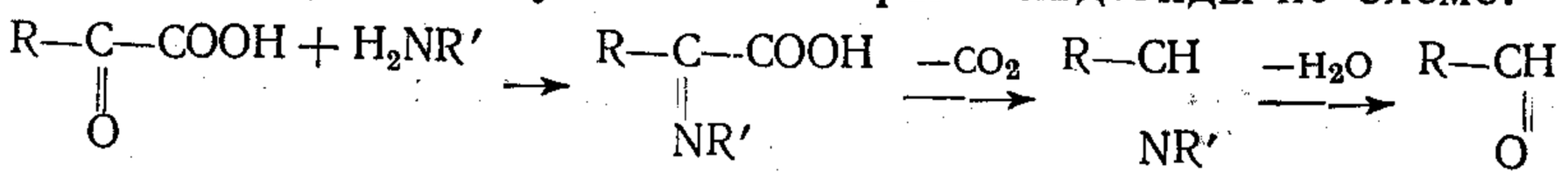
Таблица 25

Условия декарбоксилирования ароматических и некоторых гетероциклических кислот

Кислота	Условия декарбоксилирования	Продукт декарбоксилирования
Бензойная	Не декарбоксилируется	—
о-Оксибензойная	Декарбоксилируется при 200°	Фенол
п-Оксибензойная	То же, 300°	»
м-Оксибензойная	Не декарбоксилируется	
2,4,6-Тринитробензойная	Декарбоксилируется при 210°	1,3,5-Тринитробензол
2,4-Диокси-5-бромбензойная	Декарбоксилируется при 100°	4-Бромрезорцин
Фталевая	Не декарбоксилируется	—
3-Нитрофталевая	Декарбоксилируется в присутствии солей ртути	
Фуранкарбоновая-2	Декарбоксилируется при 205°	Фуран
2,6-Диметилпиридиндикарбоновая-3,5	То же, 300°	2,6-Диметилпиридин

Декарбоксилирование производных пирослизевой кислоты протекает с хорошим выходом только в присутствии хинолина и солей меди[8].

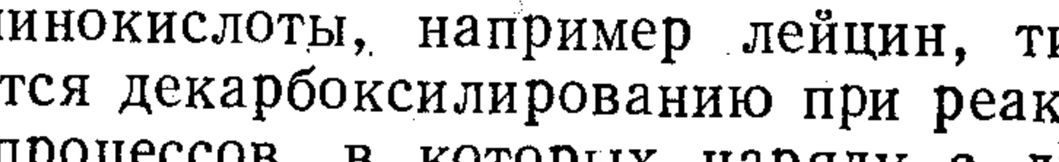
Заслуживает внимания реакция декарбоксилирования α-кетокислот при взаимодействии с аминами. При этом промежуточно образуются нестойкие α-иминокислоты, легко отщепляющие CO_2 и затем гидролизующиеся. Этим путем получают некоторые альдегиды по схеме:



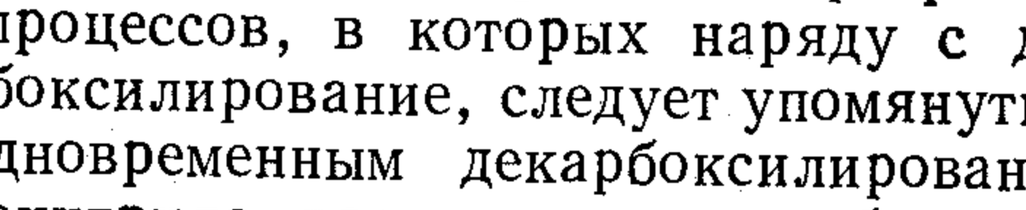
Так получают, например, *п*-пропилбензальдегид.

Некоторые аминокислоты, например лейцин, тиразин, триптофан и т. д., подвергаются декарбоксилированию при реакциях с мочевиной.

Из сложных процессов, в которых наряду с другими реакциями протекает и декарбоксилирование, следует упомянуть гидролиз нитрильной группы, с одновременным декарбоксилированием. Например, из α-фенилацетилацетонитрила получается метилбензилкетон с выходом 80%[9]. При термическом разложении винной кислоты одновременно происходит отщепление молекулы воды и декарбоксилирование, в результате чего получается пировиноградная кислота[10]:



Циклизация адипиновой кислоты в циклопентанон также сопровождается одновременной дегидратацией и декарбоксилированием[11]



275. ПИРОВИНОГРАДНАЯ КИСЛОТА*

$$\begin{matrix}CH(OH)COOH\\ |\\ CH(OH)COOH\end{matrix} \xrightarrow{KHSO_4} CH_3COCOOH + CO_2 + H_2O \quad (см.^{12-14})$$

Реактивы

Винная кислота	100 *г*
Бисульфат калия, плавленый	150 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 750 *мл*
Холодильник Либиха	
Баня масляная	
Прибор для перегонки в вакууме	

В круглодонную колбу из термически прочного стекла (например, Дюран) емкостью 750 *мл*, снабженную холодильником Либиха (заполненным водой, но не проточной) и установленную в вытяжном шкафу, помещают смесь 150 *г* (1,1 моля) свежеплавленого и хорошо измельченного бисульфата калия и 100 *г* (0,7 моля) порошкообразной винной кислоты. Смесь должна быть хорошо перемешана и растерта в ступке. Колбу нагревают на масляной бане до температуры 210—220°. Реакционная масса плавится, пенится и темнеет, приобретая вначале бурую, а затем черную окраску. Выделяются газы с запахом гари, и отгоняется краснова-тая кислая жидкость. Нагревание ведут до прекращения отгонки.

Реакция протекает бурно, однако ее можно регулировать, изменяя интенсивность нагрева (примечание 1). В колбе остается бисульфат калия вместе с обугленной массой (примечание 2). Дистиллят перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 75—80°/25 *мм* рт. ст.

Выход пировиноградной кислоты составляет 29—32 *г* (50—55% от теоретического).

Продукт представляет собой бесцветную жидкость с запахом, напоминающим запах уксусной кислоты; т. пл. 13,6°, т. кип. 165°; при температуре кипения кислота слегка разлагается; смешивается в любом отношении с водой, спиртом и эфиром.

Примечания

1. Если смесь слишком сильно пенится, следует осторожно нагревать верхнюю часть колбы пламенем горелки.
2. Оставшуюся в колбе массу легко удалить, продувая ее водяным паром.

Другие методы получения

Пировиноградную кислоту получают гидролизом α,α'-дихлорпропионовой[15, 16] или α,α'-дибромпропионовой кислоты[17], путем перегонки глицериновой кислоты[18] или путем окисления бисульфитного производного метилглиоксаля[19].

276. СТИРОЛ**

$$C_6H_5CH{=}CHCOOH \xrightarrow[CuSO_4]{\text{Хинолин}} C_6H_5CH{=}CH_2 + CO_2 \quad (см.^{6})$$

Реактивы

Коричная кислота (см. работу 234, стр. 604)	59 *г*
Хинолин (см. работу 278, стр. 723)	129 *г*
Гидрохинон (см. работу 196, стр. 521)	0,3 *г*

Аппаратура

Колба перегонная	емк. 250 *мл*
Холодильник воздушный	дл. 30 *см*
2 термометра	до 360°
2 колбы конические	емк. 250 *мл*
Баня со сплавом Вуда	

* Проверил J. Ciechanowski.
* Проверил W. Dahlig.

Сульфат меди, безводный	6 *г*
Соляная кислота, концентрированная	100 *г*
Едкий натр	40 *г*
Хлористый кальций, безводный	10 *г*

Воронка делительная	емк. 250 *мл*
Прибор для перегонки в вакууме	
Прибор для перегонки с паром	

В перегонной колбе емкостью 250 *мл*, снабженной термометром и воздушным холодильником и помещенной в бане со сплавом Вуда, нагревают смесь 59 *г* (0,4 моля) коричной кислоты, 129 *г* хинолина, 6 *г* безводного сульфата меди и 0,15 *г* гидрохинона. При температуре бани около 250° реакционная масса сильно темнеет, и из нее начинают выделяться пузырьки газа. Температуру бани повышают до 280—290°, причем увеличивается скорость разложения и одновременно отгоняется смесь стирола и хинолина. Температура отходящих паров возрастает от 150 до 200° и в конце реакции достигает 220—230°. В начале реакции скорость отгонки должна составлять 1 *мл* в минуту, а в конце—2 *мл* в минуту. Декарбоксилирование продолжается около 1 часа, причем отгоняется около 90 *мл* жидкости. Дистиллят подкисляют избытком соляной кислоты и отделяют стирол (примечание 1) в делительной воронке (верхний слой); нижний слой содержит хлоргидрат хинолина (примечание 2). Стирол промывают водой, раствором карбоната натрия и вновь водой. К промытому стиролу добавляют 0,15 *г* гидрохинона и сушат над 10 *г* хлористого кальция. Получают около 40 *г* неочищенного продукта, который перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую в интервале 71—72°/70 *мм* рт. ст.

Выход стирола—около 35 *г* (84% от теоретического) (примечание 3).

Примечания

1. Присутствие стирола в дистилляте легко устанавливается следующей пробой: несколько капель дистиллята подкисляют соляной кислотой; если стирола нет, жидкость остается прозрачной.

2. Хинолин регенерируют с выходом 90% путем перегонки с паром подщелоченного раствора; регенерировать его нужно как из дистиллята, так и из остатка реакционной массы в колбе.

3. Декарбоксилирование в отсутствие катализаторов идет с выходом около 40%[20].

Другие методы получения

Стирол получается декарбоксилированием коричной кислоты и без катализаторов[6]. Описано декарбоксилирование замещенных коричных кислот; см.[5, 7, 21].

Другие способы получения см. также работу 272 на стр. 710.

277. ДИБЕНЗИЛКЕТОН*

$$2C_6H_5CH_2COOH + CaCO_3 \rightarrow (C_6H_5CH_2COO)_2Ca + H_2O + CO_2$$

$$(C_6H_5CH_2COO)_2Ca \rightarrow C_6H_5CH_2COCH_2C_6H_5 + CaCO_3 \quad (\text{см.}^{22,23})$$

Реактивы

Фенилуксусная кислота (см. работы 209, стр. 550, и 210, стр. 551)	136 *г*
Карбонат кальция	60 *г*
Хлористый кальций	10 *г*

Аппаратура

Чашка фарфоровая	емк. 2 *л*
2 колбы перегонные	емк. 250 *мл* и 1 *л*
Прибор для перегонки в вакууме	
Ступка	
Баня водяная	

* Проверил J. Wolinski.

Взвесь 136 *г* (1 моля) фенилуксусной кислоты в 1 *л* воды помещают в фарфоровую чашку емкостью 2 *л*, нагревают на кипящей водяной бане и медленно нейтрализуют 60 *г* (0,6 моля) измельченного в порошок карбоната кальция до pH=7. Полученную взвесь кальциевой соли фенилуксусной кислоты упаривают досуха, тщательно измельчают и сушат при температуре 80—90° в течение 4 часов. Сухую соль подвергают термическому разложению в вакууме при давлении от 10 до 30 *мм* рт. ст. Реактором служит обычная перегонная колба емкостью 1 *л*, а приемником—вторая перегонная колба емкостью 250 *мл*, охлаждаемая снаружи водой. Температура не контролируется. Разложение проходит спокойно: соль вначале расплавляется и по мере течения реакции затвердевает. Отгоняющийся сырой дибензилкетон собирается в приемнике в виде светло-бурой жидкости. Продукт сушат над хлористым кальцием (около 10 *г*) и перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при температуре 182—183°/25 *мм* рт. ст. Чистый кетон плавится при температуре 34—36°. Выход дибензилкетона составляет 70—80 *г* (66,7—76,2% от теоретического).

Другие методы получения

Дибензилкетон получают сухой перегонкой также и бариевой соли фенилуксусной кислоты[24], взаимодействием хлористого фенилацетила с триэтиламином[25]; из фенилуксусной кислоты, пропуская ее пары над ториевым катализатором[26]; из хлористого бензила по реакции Гриньяра[27] и из фенилуксусной кислоты и уксусного ангидрида[28].

ЛИТЕРАТУРА

1. Влиет, Марвел, Юзуех, Синтезы органических препаратов, т. 2, Издатинлит, 1949, стр. 317.
2. Рид, Рухоф, Синтезы органических препаратов, т. 2, Издатинлит, 1949, стр. 406.
3. Марвел, дю Виньо, Синтезы органических препаратов, т. 2, Издатинлит, 1949, стр. 107.
4. C., **1932**, II, 2747.
5. C. Walling, K. B. Wolfstirn, J. Am. Chem. Soc., **69**, 852 (1947).
6. Galimberti, C., **1941**, I, 2107.
7. R. Wiley, N. Smith, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1560 (1948).
8. A. F. Shepard, N. R. Winstow, J. R. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **52**, 2083 (1930).
9. Джулиан, Оливер, Синтезы органических препаратов, т. 2, Издатинлит, 1949, стр. 316.
10. Хауард, Фрезер, Синтезы органических препаратов, т. 1, Издатинлит, 1949, стр. 345.
11. Торпе, Кон, Синтезы органических препаратов, т. 1, Издатинлит, 1949, стр. 518.
12. Erlenmeyer, Ber., **14**, 321 (1881).
13. de Jong, Rec. trav. chim., **19**, 278 (1900).
14. Wohl, Maag, Ber., **43**, 2188 (1910).
15. Richter, Ber., **5**, 477 (1872).
16. Beckurts, Otto, Ber., **18**, 228, 235 (1885).
17. Kowski, Ann., **342**, 132 (1905).
18. Böttinger, Ann., **188**, 314 (1877).
19. Neuberg, Kobel, Biochem. Z., **258**, 365 (1933).
20. Абботт, Джонсон, Синтезы органических препаратов, т. 1, Издатинлит, 1949, стр. 370.
21. R. Wiley, N. Smith, J. Am. Chem. Soc., **70**, 1560, 2295 (1948).
22. A. Popow, Ber., **6**, 560 (1873).
23. S. Young, J. Chem. Soc., **59**, 621 (1891).
24. K. Russwurm, Ann., **308**, 175 (1899).
25. E. Wedekind, Ber., **34**, 2075 (1901).
26. J. B. Senderens, Bull. soc. chim., [4], 7, 648 (1910).
27. D. Ivanow, Bull. soc. chim., **43**, 441 (1928).
28. Ch. D. Hurd, Ch. L. Thomas, J. Am. Chem. Soc., **55**, 2589 (1933); **58**, 1240 (1936).

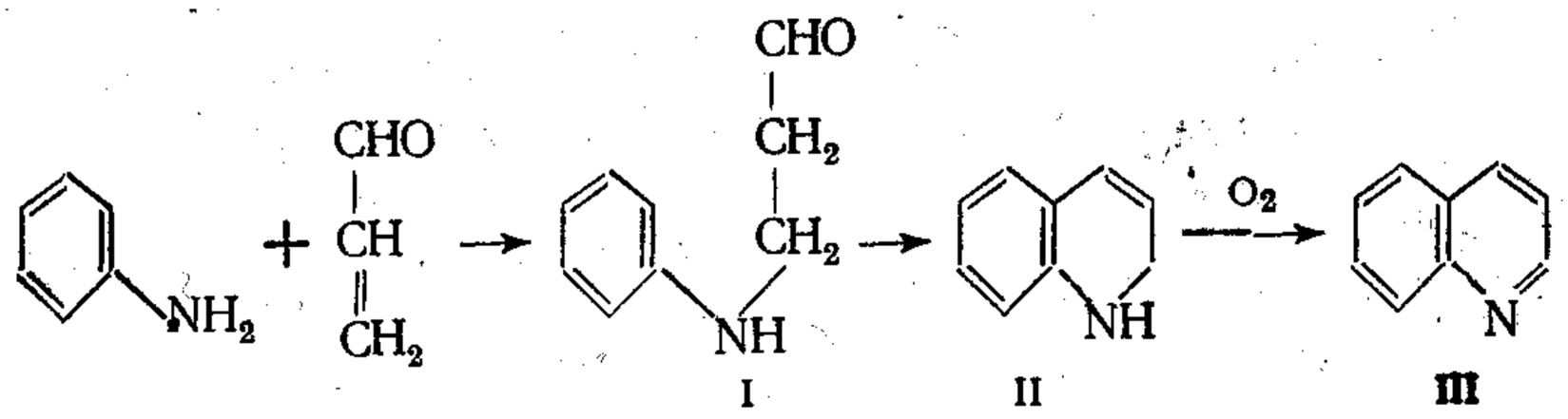
ГЛАВА XXXVI

СИНТЕЗ СКРАУПА*

Одним из наиболее часто применяемых методов получения хинолина и его производных является синтез Скраупа**. Этот синтез заключается в нагревании первичного ароматического амина, в котором по крайней мере одно орто-положение по отношению к аминогруппе не замещено, с глицерином и серной кислотой в присутствии окислителя. При этом наблюдается замыкание шестичленного гетероциклического кольца с азотом в первом положении.

Обычно для проведения реакции Скраупа амин смешивают с тройным (против рассчитанного) количеством глицерина, концентрированной серной кислотой и окислителем (чаще всего нитробензолом или мышьяковым ангидридом) и медленно нагревают до начала реакции. Обычно реакция протекает энергично, а часто даже бурно, поэтому рекомендуется применять большие реакционные сосуды и соблюдать меры предосторожности. Иногда рекомендуется один из реагентов постепенно добавлять к смеси остальных; в этом случае реакция протекает более спокойно.

Механизм реакции Скраупа до сих пор окончательно не выяснен. Вероятно, образующийся в первой стадии реакции акролеин (вследствие дегидратации глицерина концентрированной серной кислотой) присоединяется к анилину, и получающийся при этом β-ариламиноальдегид (I) циклизуется под влиянием серной кислоты в 1,2-дигидрохинолин (II). Последний при действии окислителя превращается в хинолин (III):



I II III

Хотя реакция Скраупа является общим методом получения производных хинолина, однако гомологи и производные анилина обычно реагируют труднее и с меньшим выходом, чем сам анилин. Например, *о*-толуидин дает 8-метилхинолин с выходом 47% от теоретического, а реакции с нитроанилинами протекают с еще меньшими выходами. В зависимости от химической природы и положения заместителя в анилине получают производные хинолина, замещенные в положениях 5, 6, 7 или 8. Из орто-однозамещенных анилинов получают производные хинолина, замещенные в положении 8, из пара-однозамещенных анилинов—в положении 6. Мета-замещенные анилины дают смесь двух изомерных продуктов реакции, содержащих заместители в положении 5 и 7. Когда мета-заместитель в анилине принадлежит к ориентантам первого рода, образуются пре-

---

* Обработала B. Skawrońska-Serafinowa.

** Подробнее о реакции Скраупа см. Р. Манске, М. Кулка, Органические реакции, Сборник 7, Издатинлит, 1956, стр. 100. (*Примечание редактора.*)

имущественно 7-изомеры; а когда к ориентантам второго рода—образуются преимущественно 5-изомеры.

Аминопроизводные нафталина и высших ароматических углеводородов также вступают в реакцию Скраупа, причем в первом случае образуются производные бензхинолина.

Ароматические диамины также вступают в реакцию Скраупа, реагируя с двумя молекулами глицерина; при этом образуются так называемые фенантролины. Теоретически в случае реакции с *м*- и *п*-фенилендиаминами возможно возникновение линейных кольцевых систем (типа антрацена). Однако установлено, что все три изомера фенилендиамина дают ангулярные кольцевые системы (типа фенантрена). Это же относится и к β-нафтиламину. Склонность к образованию ангулярных кольцевых систем в данном случае настолько велика, что иногда наблюдается даже отщепление заместителя[1, 2].

Наиболее часто применяемым в реакции Скраупа окислителем является нитробензол или нитросоединение, соответствующее применяемому в синтезе амину.

В процессе реакции нитросоединение восстанавливается до амина, что повышает выход конечного продукта (например, получая 8-оксихинолин из *о*-аминофенола, в качестве окислителя применяют *о*-нитрофенол). Широкое применение в качестве окислителя получил также мышьяковый ангидрид.

В случае применения его в реакции с нитроанилинами значительно повышается выход продукта реакции[3]. Кроме того, в качестве окислителя применяют сульфат трехвалентного железа или Fe_2O_3 с концентрированной серной кислотой; этот окислитель имеет то преимущество, что при его применении реакция протекает спокойнее, чем в случае использования нитробензола или мышьякового ангидрида[4]. Аналогичное смягчающее влияние на реакцию оказывает также борная кислота[5]. В качестве окислителей иногда используют соли олова (сульфат и хлорид); четыреххлористое олово применяют в виде хлоростанната исходного амина[6].

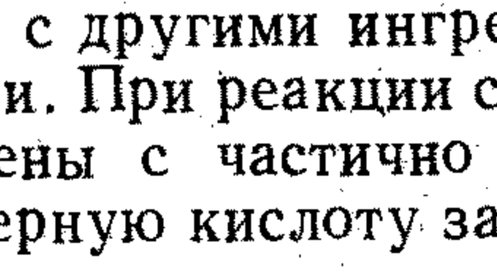
Во избежание слишком бурного течения реакции Скраупа иногда применяют уксусную кислоту, а также ацетильное производное исходного амина[7, 8].

Положительно влияет на выход продукта реакции Скраупа применение катализаторов, например Al_2O_3, ThO_2, HVO_3[9].

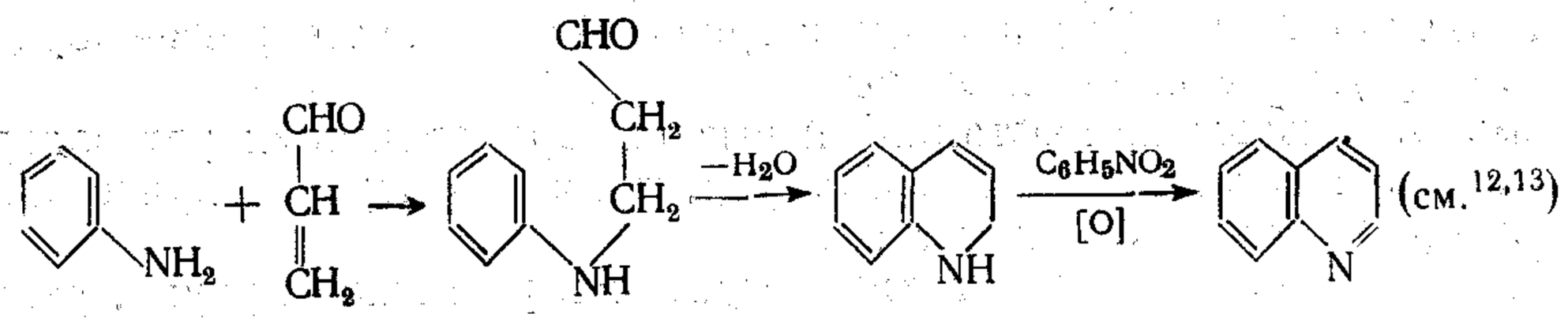
Для реакции Скраупа чаще всего применяют 96%-ную серную кислоту, вводя ее одновременно с другими ингредиентами или же постепенно приливая во время реакции. При реакции с полизамещенными аминами хорошие результаты получены с частично разбавленной (~70%-ной) серной кислотой[10]. Иногда серную кислоту заменяют 80%-ной фосфорной кислотой[11].

Существует много методов синтеза производных хинолина, замещенных как в ароматическом, так и в гетероциклическом кольце. Они отличаются от классического метода Скраупа тем, что в качестве компонентов, доставляющих атомы углерода для построения гетероциклического кольца, вместо глицерина и серной кислоты применяют альдегиды, кетоны, хлоркетоны и α-дикетоны.

278. ХИНОЛИН*



* Проверил J. Ciechanowski.



(см.[12,13])

Реактивы

Глицерин, х. ч. (d=1,26)	108 *г* (86 *мл*)
Анилин (см. работу 184, стр. 507)	27 *г* (27 *мл*)
Нитробензол (см. работу, 21, стр. 214)	21 *г* (18 *мл*)
Сульфат двухвалентного железа, кристаллический	10 *г*
Серная кислота (d=1,84)	92 *г* (50 *мл*)
Едкий натр	108 *г*
Едкий натр, 10%-ный раствор	
Едкое кали	10 *г*
Соляная кислота, концентрированная	50 *мл*
Соляная кислота, 2 н.	60 *мл*
Хлористый цинк	35 *г*
Этиловый эфир	
Лед	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 750 *мл*
Холодильник обратный, с широкой внутренней трубкой	
Холодильник Либиха	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Прибор для перегонки с водяным паром	
Прибор для перегонки в вакууме	
Баня водяная	

В круглодонную колбу емкостью 750 *мл*, снабженную обратным холодильником с широкой внутренней трубкой, вносят 10 *г* порошкообразного кристаллического сульфата двухвалентного железа (примечание 1), 108 *г* (1,2 моля) х. ч. глицерина (примечание 2), 27 *г* (0,3 моля) анилина, 21 *г* (0,17 моля) нитробензола и 92 *г* концентрированной серной кислоты, придерживаясь описанной выше последовательности (примечание 3). Содержимое колбы тщательно перемешивают и осторожно нагревают на пламени горелки. Как только жидкость начнет закипать, горелку отставляют, потому что выделяющегося во время реакции тепла достаточно для поддержания смеси в состоянии кипения в течение 15—20 минут. Если реакция вначале протекает слишком бурно, следует покрыть верхнюю часть колбы мокрой тряпкой. После прекращения бурной реакции смесь нагревают до кипения еще 4 часа на сетке или на песочной бане, затем охлаждают до температуры около 100°, добавляют немного воды и тщательно отгоняют с водяным паром непрореагировавший нитробензол. Несколько охлажденную жидкость осторожно подщелачивают концентрированным раствором едкого натра (94 *г* NaOH в 145 *мл* воды) и выделившийся хинолин вместе с непрореагировавшим анилином отгоняют с водяным паром. Дистиллят извлекают эфиром, эфир отгоняют и неочищенные основания растворяют в смеси 50 *мл* концентрированной соляной кислоты и 200 *мл* воды.

Полученный прозрачный раствор нагревают до температуры 60° и добавляют к нему раствор 35 *г* хлористого цинка в 60 *мл* 1 н. соляной кислоты (примечание 4). Вскоре после охлаждения раствора начинает кристаллизоваться комплексная соль хлористого цинка с хлоргидратом хинолина. Раствор оставляют на некоторое время во льду, периодически тщательно перемешивая, после чего выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают холодной 2 н. соляной кислотой, хорошо высушивают и разлагают 10%-ным раствором едкого натра до полного растворения выделяющегося вначале осадка гидрата окиси цинка. Выделенный хинолин вновь отгоняют с водяным паром, извлекают из дистиллята эфиром и эфирный раствор сушат над едким кали. Затем эфирный

раствор сливают, эфир отгоняют на водяной бане и оставшийся продукт перегоняют, лучше в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 110—114°/14 *мм* рт. ст. или 118—120°/20 *мм* рт. ст. При обычном давлении следует собирать фракцию, кипящую при температуре 235—238°.

Выход хинолина составляет 28—30 *г* (75—80% от теоретического, считая на анилин). Однако иногда этот выход снижается до 50—60% без видимой причины.

Хинолин представляет собой бесцветную жидкость с т. кип. 237,7°, мало растворим в воде, растворим в любых отношениях в спирте, эфире и сероуглероде.

Примечания

1. Реакция Скраупа при ее проведении по оригинальной прописи протекает обычно слишком бурно; это вызывает значительные потери материалов, выбрасываемых из колбы через холодильник. Если же к смеси добавить сульфат двухвалентного железа, играющего, вероятно, роль переносчика кислорода, реакция будет протекать значительно спокойнее.

Вместо сульфата двухвалентного железа можно также применять сульфат меди и работать с дымящей серной кислотой при температуре 135—154°. Можно также первоначально использовать половину необходимого количества серной кислоты, осторожно нагреть на маленьком пламени до появления первых пузырьков и через час очень медленно, по каплям, добавить остаток серной кислоты. Затем следует кипятить еще 3 часа.

Бурное течение реакции при использовании нитробензола можно замедлить путем применения уксусной кислоты[8] или борной кислоты[5].

2. Используемый глицерин не должен содержать более 0,5% воды (d=1,26). Глицерин с бóльшим содержанием воды дает худший выход хинолина. Из продажного глицерина воду можно удалить, нагревая его в фарфоровой чашке под тягой до температуры 180°. Если содержание воды в глицерине известно, его можно не обезвоживать, а добавить к серной кислоте SO_3 (в виде олеума) в количестве, необходимом для связывания воды.

3. Реактивы следует добавлять в указанной последовательности. Если серную кислоту добавить раньше сульфата двухвалентного железа, реакция может начаться немедленно. Все компоненты необходимо хорошо перемешать; сульфат анилина должен раствориться полностью, а сульфат двухвалентного железа должен равномерно распределяться в смеси. Во избежание перегревания жидкости пламя следует помещать под колбой, но не посредине, где собираются твердые вещества, а немного сбоку.

4. Для отделения хинолина от непрореагировавшего анилина пользуются тем, что комплексная соль хлористого цинка с хлоргидратом хинолина $(C_9H_7N)_2 \cdot ZnCl_2 \cdot 2HCl$ нерастворима в воде, а аналогичная комплексная соль анилина в воде растворяется.

Другой метод разделения этих веществ основан на диазотировании их смеси. Диазотируется только анилин, и полученное диазосоединение затем при кипячении разлагается с образованием фенола. После нейтрализации раствора едким натром получается фенолят натрия. При перегонке смеси с водяным паром хинолин отгоняется, в то время как нелетучий фенолят натрия остается в перегонной колбе.

Другие методы получения

Хинолин получают из анилина, глицерина и серной кислоты в присутствии окислителей: мышьякового ангидрида[3], окиси железа[4] и ванадиевой кислоты[9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Lellmann, Schmidt, Ber., **20**, 3155 (1887).
2. G. R. Clemo, G. W. Driver, J. Cem. Soc., **1945**, 829.
3. Knueppel, Ber., **29**, 704, 709 (1896).
4. Barnett, Chem. News, **121**, 205 (1920).
5. E. W. Cohn, J. Am. Chem. Soc., **52**, 3685 (1930).
6. J. G. Druce, Chem. News, **119**, 271 (1919).
7. R. F. Manske, F. Leger, G. Gallagher, Can. J. Research, **19B**, 318 (1941); C. A., **36**, 1325 (1942).
8. E. Cohn, R. G. Gustavson, J. Am. Chem. Soc., **50**, 2709 (1928).
9. R. Delaby, J. Hiron, Bull. soc. chim., [4], **47**, 227 (1930).
10. H. L. Yale, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1230 (1947).
11. H. L. Yale, J. Bernstein, J. Am. Chem. Soc., **70**, 254 (1948).
12. Skraup, Monatsh., **1**, 316 (1880); **2**, 139 (1881).
13. M. Wyler, Ber., **60**, 398 (1927).

ГЛАВА XXXVII

ПЕРЕГРУППИРОВКИ

А. ПЕРЕГРУППИРОВКА ГОФМАНА*

279. ХЛОРГИДРАТ МЕТИЛАМИНА**

$$CH_3CONH_2 + NaOBr + 2NaOH \longrightarrow CH_3NH_2 + NaBr + Na_2CO_3 + H_2O \quad (см.^1)$$

$$CH_3NH_2 + HCl \longrightarrow CH_3NH_2 \cdot HCl$$

Реактивы

Ацетамид	24 *г*
Бром	66 *г* (22 *мл*)
Едкое кали	120 *г*
Соляная кислота, концентрированная	50 *мл*
Этиловый спирт, абсолютный	

Аппаратура

Колбы круглодонные	емк. 500 *мл* и 1 *л*
Воронка капельная	
Прибор для перегонки с водяным паром	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Рубашка для обогрева воронки	
Холодильник обратный	
Алонж	

В круглодонной колбе емкостью 500 *мл* смешивают 24 *г* (0,4 моля) ацетамида с 22 *мл* (0,4 моля) брома, затем, при постоянном охлаждении холодной водой, добавляют такое количество раствора 40 *г* едкого кали в 300 *мл* воды, чтобы первоначально буро-красный цвет раствора перешел в светло-желтый. При этом в растворе образуется бромацетамид. Полученный раствор в течение нескольких минут приливают из капельной воронки в круглодонную колбу емкостью 1 *л*, содержащую раствор 80 *г* едкого кали в 150 *мл* воды. Раствор нагревают 15—30 минут при 70—75° до полного обесцвечивания реакционной массы. Если во время нагревания температура поднимется выше 75°, колбу на несколько минут погружают в холодную воду. Полученный метиламин (примечание 1) отгоняют с водяным паром в охлаждаемый льдом приемник, содержащий 100 *мл* 5 н. соляной кислоты (50 *мл* концентрированной соляной кислоты и 50 *мл* воды). Чтобы обеспечить полное поглощение метиламина, к концу холодильника присоединяют алонж, погружаемый на 1 *см* в соляную кислоту. Перегоняют до тех пор, пока конденсат в холодильнике не перестанет давать щелочную реакцию на лакмусовую бумагу.

Содержимое приемника упаривают досуха в фарфоровой чашке на водяной бане и оставляют на ночь в вакуум-эксикаторе (примечание 2) или непродолжительное время сушат в сушильном шкафу при температуре 100°. Получают около 24 *г* сухого неочищенного продукта. С целью отделения хлоргидрата метиламина от примеси хлористого аммония хорошо высушенный порошкообразный осадок кипятят с абсолютным спиртом. При кипячении обратный холодильник должен быть снаб-

---

* О реакции Гофмана см. Э. Уэллис, Д. Лэн, Органические реакции, Сборник 3, Издатинлит, 1951, стр. 255. (*Примечание редактора.*)

** Проверила Z. Mizgier-Jeziorek.

жен хлоркальциевой трубкой. Горячий раствор фильтруют и фильтрат упаривают до небольшого объема. После охлаждения выпадает кристаллический хлоргидрат метиламина. Его отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством абсолютного спирта и сушат в вакуум-эксикаторе.

Выход хлоргидрата метиламина составляет 12—16 *г* (44—60% от теоретического, считая на ацетамид).

Хлоргидрат метиламина имеет вид бесцветных листочков с т. пл. 227—228°, очень хорошо растворяется в воде и спирте (23 *г* на 100 *мл*), но не растворяется в эфире и хлороформе.

Примечания

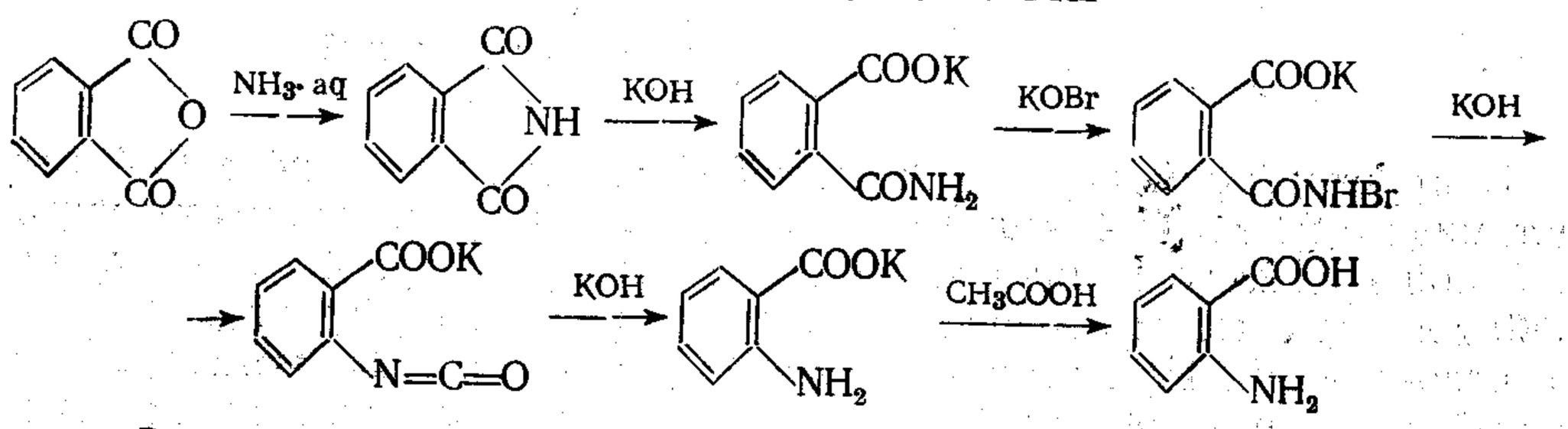
1. При комнатной температуре метиламин представляет собой газ (т. кип. —6,5°).

2. Хлоргидрат метиламина очень гигроскопичен и расплывается на воздухе.

Другие методы получения

Метиламин получают из диметилсульфата и аммиака[2], из хлористого аммония и формальдегида[3], а также из иодистого метила и аммиака[4]. В двух последних случаях получают смесь метиламина, диметиламина и триметиламина в различном соотношении в зависимости от условий реакции. Разделить полученную смесь аминов очень трудно.

280. АНТРАНИЛОВАЯ КИСЛОТА*



Реактивы

Фталевый ангидрид	50 *г*
Аммиак, 28%-ный раствор	40 *г* (44,5 *мл*)
Едкое кали, 50%-ный раствор	72 *мл*
Бром	20 *г* (6,9 *мл*)
Бисульфат натрия, 36%-ный раствор	5 *мл*
Соляная кислота, х. ч., концентрированная	40 *мл*
Уксусная кислота, ледяная	24 *мл*
Едкое кали, в порошке	20 *г*
Лед	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Холодильник воздушный	дл. 35 *см*, ⌀ 10—15 *мм*
Стакан толстостенный	емк. 500 *мл*
Воронка капельная	емк. 25 *мл*
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Баня водяная	
Мешалка механическая	

А. Фталимид[5]

В круглодонную колбу из хорошего стекла (например, дюран) емкостью 500 *мл* помещают 50 *г* (0,34 моля) фталевого ангидрида и 40 *г* (44,5 *мл*, 0,7 моля) 28%-ного водного раствора аммиака. Колбу снабжают воздушным холодильником и нагревают непосредственно пламенем горелки до сплавления смеси в однородную массу (около 300°). Во время

* Проверил J. Ciechanowski.

нагревания следует время от времени встряхивать колбу. Возгоняющийся и оседающий в холодильнике продукт сталкивают обратно в колбу при помощи палочки. Горячий плав выливают в жестяной противень, накрывают листом бумаги и дают ему остыть. Полученный фталимид достаточно чист (т. пл. 232—235°) и пригоден для дальнейшей переработки в антраниловую кислоту (примечание 1).

Выход фталимида составляет 47—48 *г* (95—97% от теоретического).

Продукт кристаллизуется в виде тонких бесцветных пластинок с т. пл. 238°, растворим в спирте и горячей уксусной кислоте; при нагревании легко возгоняется.

Б. Антраниловая кислота[6]

В толстостенный стакан емкостью 500 *мл*, снабженный хорошей механической мешалкой и капельной воронкой, помещают 72 *мл* 50%-ного раствора едкого кали и, при размешивании, добавляют порциями около 200 *г* измельченного льда. Температура понижается до —15°. Затем, охлаждая стакан льдом с солью, приливают по каплям 20 *г* брома (6,9 *мл*) с такой скоростью, чтобы температура не превышала 10°. После растворения всего брома добавляют небольшими порциями 20 *г* (0,14 моля) тонко измельченного фталимида, следя за тем, чтобы температура не превышала 0°. Прозрачный раствор охлаждают до —5° (примечание 2), добавляют 20 *г* порошкообразного едкого кали и перемешивают содержимое стакана еще в течение 0,5 часа. Затем раствор постепенно нагревают до температуры 70°, добавляют 5 *мл* 36%-ного раствора бисульфита натрия (примечание 3), охлаждают и фильтруют. Раствор должен быть светлым и прозрачным. К нему добавляют 30—40 *мл* концентрированной х. ч. соляной кислоты, следя за тем, чтобы реакция среды оставалась щелочной (примечание 4), и осаждают антраниловую кислоту, добавляя около 24 *мл* ледяной уксусной кислоты. Раствору дают отстояться и отфильтровывают продукт, который должен быть почти бесцветным; промывают его небольшим количеством холодной воды и сушат на бумаге; т. пл. 143,5—144°.

Выход антраниловой кислоты—около 16 *г* (около 86% от теоретического).

Кислота имеет вид бесцветных пластинок с т. пл. 145°; мало растворима в холодной воде, но растворима в горячей воде, спирте и эфире. Растворы антраниловой кислоты обладают голубой флуоресценцией и сладким вкусом.

Метиловый эфир антраниловой кислоты содержится в масле «Neroli» (масло из апельсинного цвета).

Примечания

1. Фталимид можно перекристаллизовать из кипящего метилового или этилового спирта (растворимость 5 : 100).

2. Процесс следует проводить при температуре ниже 0°, так как при более высоких температурах образуются загрязнения, содержащие бром, и трудно удаляемые смолистые вещества, придающие продукту темную окраску, причем его выход значительно снижается.

3. Бисульфит натрия добавляют для разложения избытка бромноватистокислого калия.

4. В случае избытка кислоты антраниловая кислота растворяется.

Другие методы получения

Фталимид можно получить нагреванием фталата аммония[7—10], пропусканием сухого аммиака через нагретый фталевый ангидрид[11] или нагреванием фталевого ангидрида с мочевиной[12—14].

Антраниловую кислоту получают из фталимида действием хлорноватистокислого натрия[15], из 2-нитротолуола при действии спиртового раствора едкого натра[16] или путем восстановления 2-нитробензойной кислоты[17].

Б. БЕНЗИДИНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА

281. БЕНЗИДИН*

$$C_6H_5NH—HNC_6H_5 \xrightarrow{HCl} HCl\cdot H_2NC_6H_4—C_6H_4NH_2\cdot HCl \xrightarrow{2NaOH} H_2NC_6H_4—C_6H_4NH_2$$ (см.[18])

Реактивы

Гидразобензол (см. работу 192, стр. 515)	18,4 *г*
Соляная кислота, концентрированная	50 *мл*
Едкий натр	10 *г*
Этиловый спирт	
Этиловый эфир	

Аппаратура

Колбы конические	емк. 300 750 *мл*
Воронка капельная	емк. 200 *мл*
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	

В охлаждаемую льдом коническую колбу емкостью 750 *мл*, содержащую 200 *мл* примерно 10 н. соляной кислоты, добавляют небольшими порциями в течение 30 минут заранее приготовленный раствор 18,4 *г* (0,1 моля) гидразобензола в небольшом количестве (около 180 *мл*) эфира. После добавления каждой порции раствора реакционную смесь сильно встряхивают. В результате реакции выделяется кристаллический хлоргидрат бензидина. Затем к раствору приливают еще 100 *мл* концентрированной соляной кислоты и оставляют в течение 0,5 часа в холодном месте; выделившийся осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, один раз промывают 50 *мл* разбавленной соляной кислоты (1 : 1) и два или три раза—таким же объемом эфира (примечание 1). После высушивания получают обычно совершенно чистый препарат в виде красивых бесцветных кристаллов.

Выход хлоргидрата бензидина—20 *г* (примечание 2).

С целью получения свободного бензидина хлоргидрат растворяют приблизительно в 300 *мл* горячей воды, подкисленной соляной кислотой. После охлаждения раствора до температуры 25° раствор, если нужно, фильтруют и приливают к фильтрату небольшой избыток 40%-ного водного раствора едкого натра. Бензидин выделяется в виде серовато-белой массы, которую после отстаивания в охлаждающей смеси отфильтровывают на воронке Бюхнера и многократно промывают холодной водой. Сырой продукт можно очистить путем кристаллизации из воды или из небольшого количества (около 80 *мл*) этилового спирта (примечание 3). Очищенный бензидин имеет вид серебристых блестящих пластинок, плавится при температуре 127°, растворяется очень хорошо в спирте и эфире, плохо—в холодной воде, лучше—в горячей (примечание 4).

Выход бензидина—10 *г* (54% от теоретического).

Примечания

1. Эфиром промывают для удаления непрореагировавшего гидразобензола, который может присутствовать в продукте.

2. Хлоргидрат бензидина можно очистить путем кристаллизации из воды с добавкой концентрированной соляной кислоты. Обычно очист-

---

* Проверил J. Zwierzchowski.

Бензидин является канцерогенным веществом. Работать с ним необходимо, соблюдая максимальную осторожность, под тягой и в резиновых перчатках. (*Примечание редактора.*)

ка является излишней, поскольку хлоргидрат бензидина, полученный описанным способом, достаточно чист и его можно использовать для дальнейших реакций без перекристаллизации.

3. Путем добавления к маточному раствору разбавленной серной кислоты можно получить еще небольшое количество трудно растворимого сульфата бензидина. Фильтрат после отделения сульфата бензидина может служить для получения изомерного с бензидином *о*-,*п'*-диаминодифенила.

4. Бензидин можно также очищать перегонкой в вакууме.

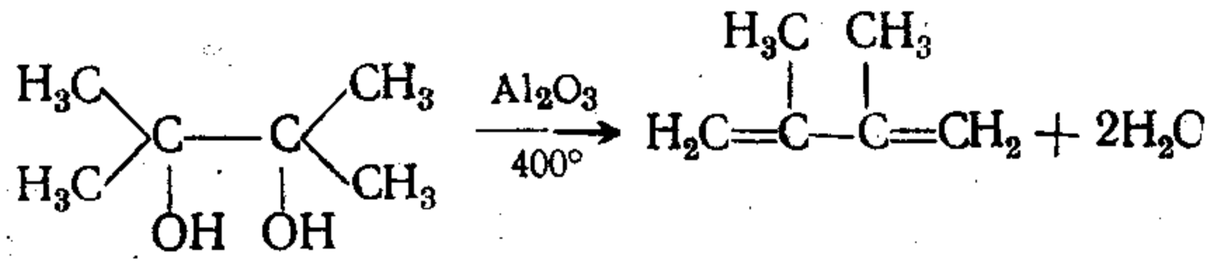
Другие методы получения

Бензидин можно получить путем восстановления азобензола оловом в кислой среде[19] или сернистым ангидридом, растворенным в разбавленной соляной кислоте в присутствии небольшого количества иодида калия[20], а также нагреванием азоксибензола с иодистоводородной кислотой[21, 22].

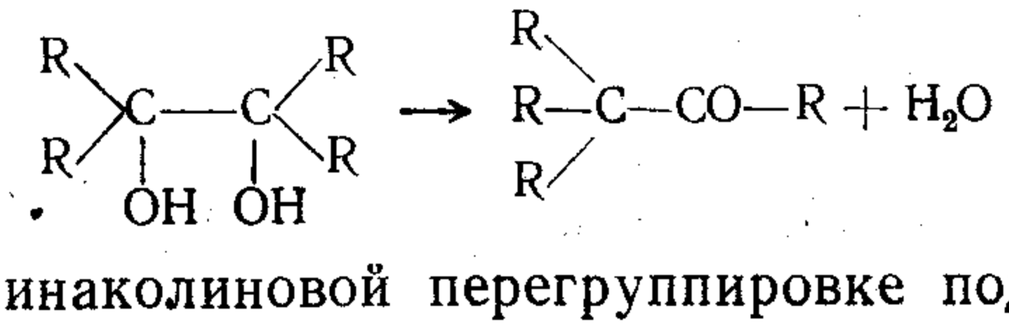
В. ПИНАКОЛИНОВАЯ И РЕТРОПИНАКОЛИНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКИ*

Дегидратация третичных α-гликолей в зависимости от условий реакции может сопровождаться отщеплением одной или двух молекул воды.

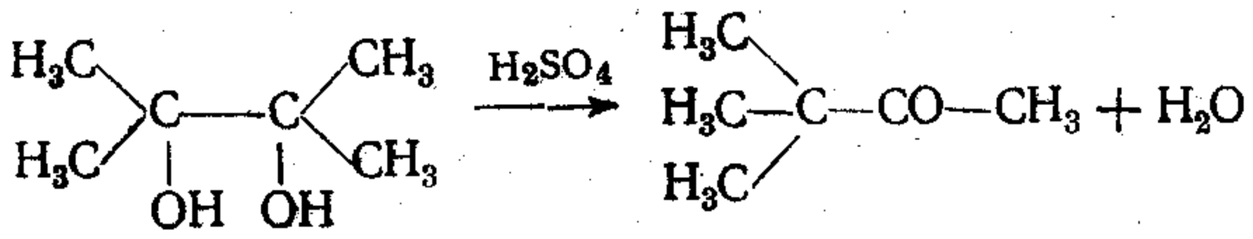
1. При пропускании паров α-гликоля при температуре около 400° над окисью алюминия они теряют две молекулы воды, превращаясь в соответствующие диены, например:



2. При нагревании с минеральными кислотами α-гликоли теряют одну молекулу воды и одновременно подвергаются так называемой пинаколиновой перегруппировке, превращаясь в соответствующие кетоны или альдегиды:



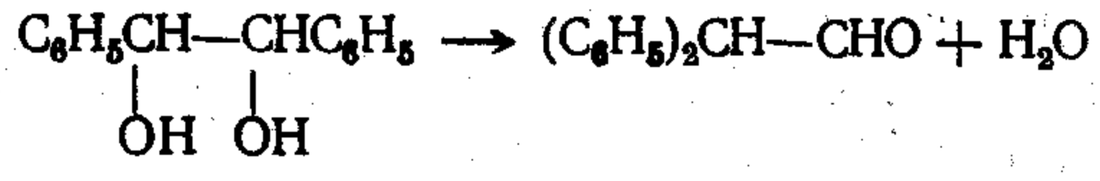
Легче всего пинаколиновой перегруппировке подвергаются алифатические пинаконы, труднее—жирноароматические, наиболее трудно—ароматические. Например, 2,3-диметилбутандиол-2,3, так называемый пинакон, при нагревании с 6 н. серной кислотой теряет одну молекулу воды и превращается в пинаколин[23]:



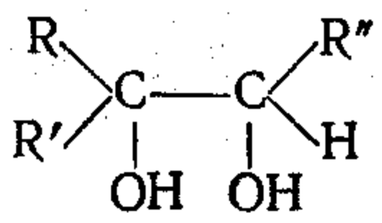
При нагревании бензопинакона до температуры кипения с ледяной уксусной кислотой и с добавкой 1% иода образуется бензопинаколин:

* Обработал St. Malinowski.

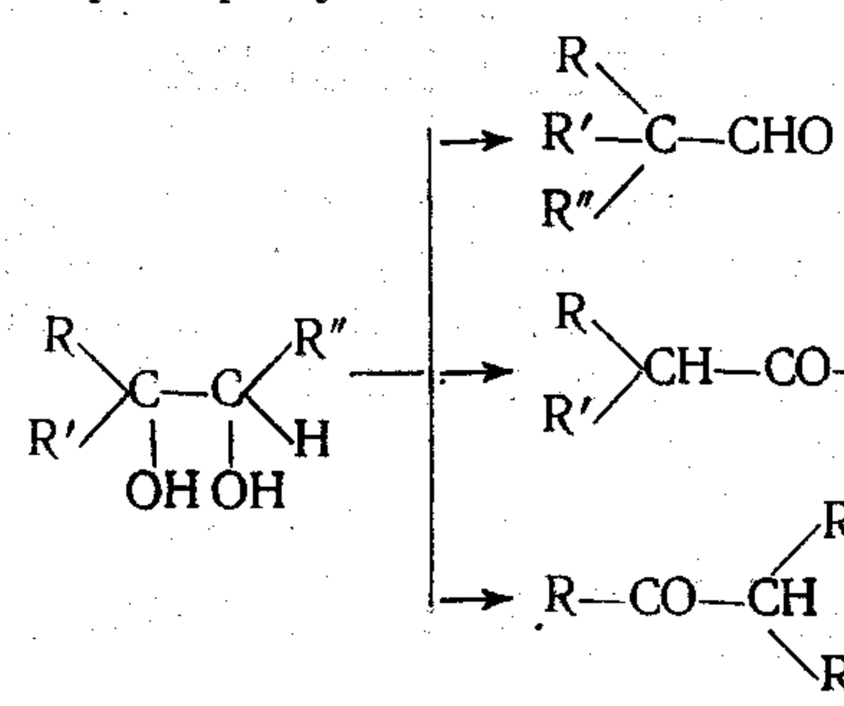
В результате пинаколиновой перегруппировки вторичных α-гликолей образуются альдегиды. Так, при нагревании в течение 3 часов гидробензоина с 20%-ной серной кислотой получается дифенилуксусный альдегид:



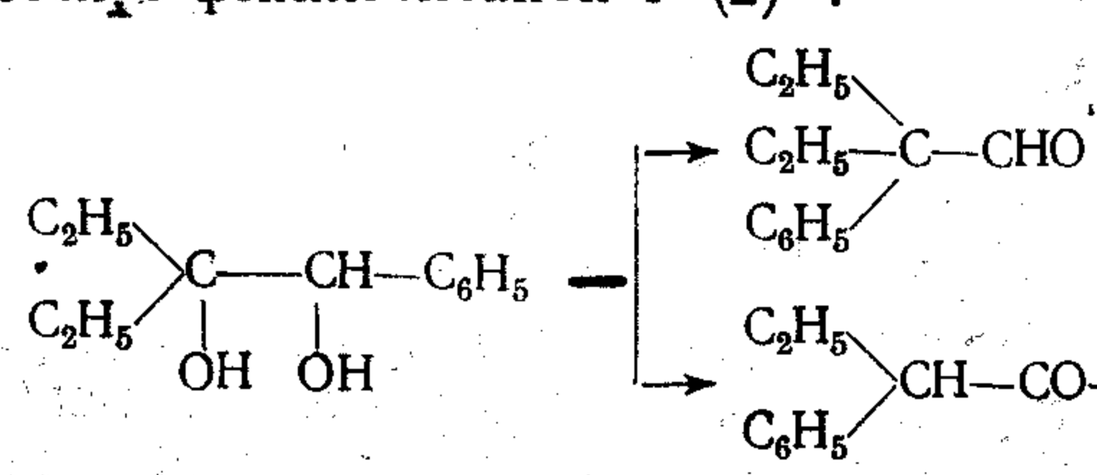
У несимметричных α-гликолей, содержащих вторичную и третичную оксигруппы, направление перегруппировки зависит от характера заместителей при атомах углерода, с которыми связаны оксигруппы, и от реакционной среды. В результате пинаколиновой перегруппировки соединения



могут быть получены три продукта:



Так, при нагревании с разбавленной серной кислотой α,α-диэтил-α′-фенилэтиленгликоля образуется фенилдиэтилуксусный альдегид (1), а под действием концентрированной серной кислоты при температуре 0—10° получается 3-фенилгексанон-4 (2)[24]:

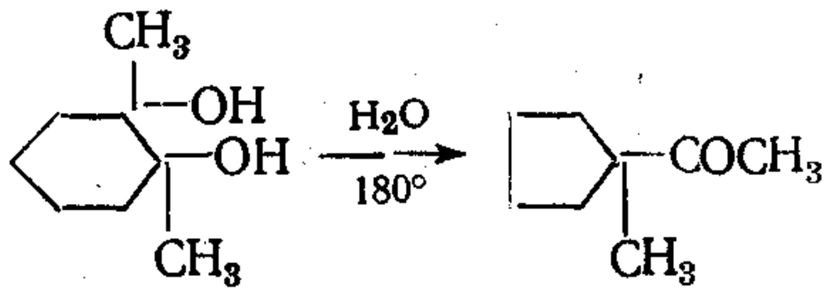


(1)

(2)

Пинаколиновая перегруппировка алициклических α-гликолей часто ведет к изменению в строении кольца и применяется для расширения или сужения кольца. Вместе с тем жирноалициклические пинаконы легче поддаются перегруппировке, чем алифатические пинаконы. В некоторых случаях достаточно нагревания до температуры 80° с 1%-ной серной кислотой или нагревания с 10%-ным водным раствором щавелевой кислоты. Например, диметил-(1-оксициклопентил-1)-карбинол при нагревании в течение 5 часов с 1%-ной серной кислотой превращается в 2,2-диметилцилкогексанон[25]:

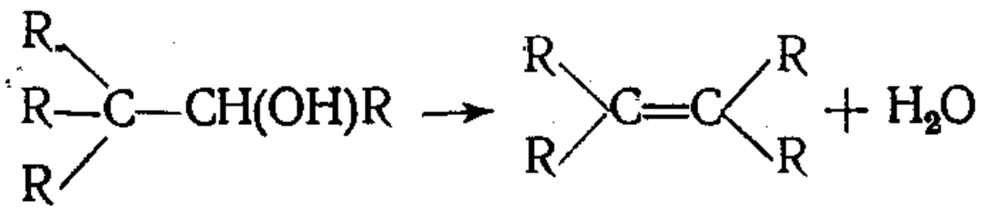
Иногда достаточно нагревания с водой при повышенном давлении. Это касается главным образом алициклических пинаконов, в которых обе оксигруппы находятся в одном кольце. Так, 1,2-диметилциклогександиол-1,2 при нагревании с водой до температуры 180° переходит в (1-метилциклопентил-1)-метилкетон[26]:



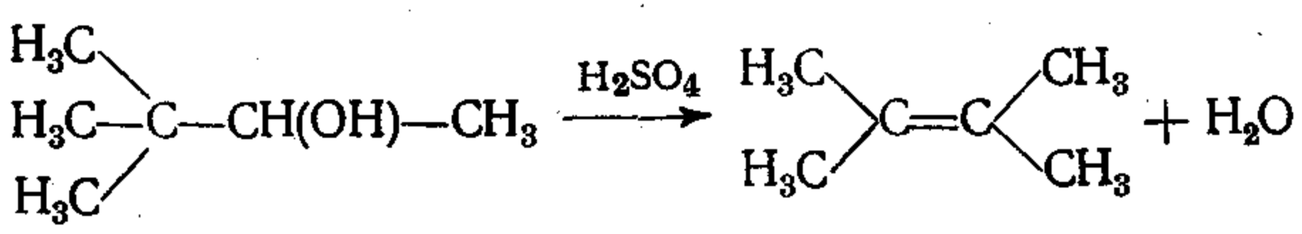
Катализаторами, вызывающими пинаколиновую перегруппировку, обычно являются кислоты. Применяются: разбавленная серная кислота при температуре 80—120°, концентрированная серная кислота при температуре[27] 0°, 50%-ная фосфорная кислота[28], борная кислота[29] и др.

Несимметричные кетоны, полученные методом пинаколиновой перегруппировки, при восстановлении образуют вторичные спирты—так называемые пинаколиновые спирты, т. е. такие, в которых рядом с атомом углерода, связанным с оксигруппой, находится четвертичный атом углерода. Эти спирты, теряя молекулу воды, превращаются в симметричные производные этилена.

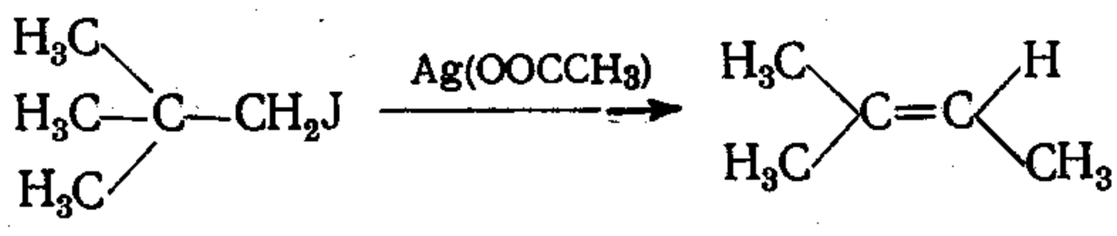
Такая перегруппировка носит название обратной пинаколиновой перегруппировки или ретропинаколиновой перегруппировки:



Например, метил-*трет*-бутилкарбинол превращается в тетраметилэтилен:



Аналогичной перегруппировке подвергаются галоидопроизводные, в которых четвертичный атом углерода находится по соседству с атомом углерода, связанным с атомом галоида. Такие соединения при нагревании в щелочной среде теряют галоидоводород и переходят в производные этилена, например:



Отщепление молекулы воды от спиртов типа $R_3CCHOHR$ происходит с полной или только частичной перегруппировкой; это зависит от характера заместителей и от применяемых дегидратирующих средств. Чаще всего реакцию ведут при кипячении с разбавленной (например, 20%-ной) серной кислотой[30]. Реакция протекает более мягко при нагревании с растворами арилсульфоновых кислот, например с бензолсульфо- или α-нафталинсульфокислотой[31]. Можно проводить реакции также и при нагревании с щавелевой кислотой. Так, пинаколиновый спирт при нагревании с щавелевой кислотой до температуры 100—110° превращается в тетраметилэтилен (около 70%—продукт, полученный путем дегидратации и одновременной перегруппировки[32], и около 30%—1-метил-2-изопропилэтилен[33]). Пропускание паров пинаколинового спирта при тем-

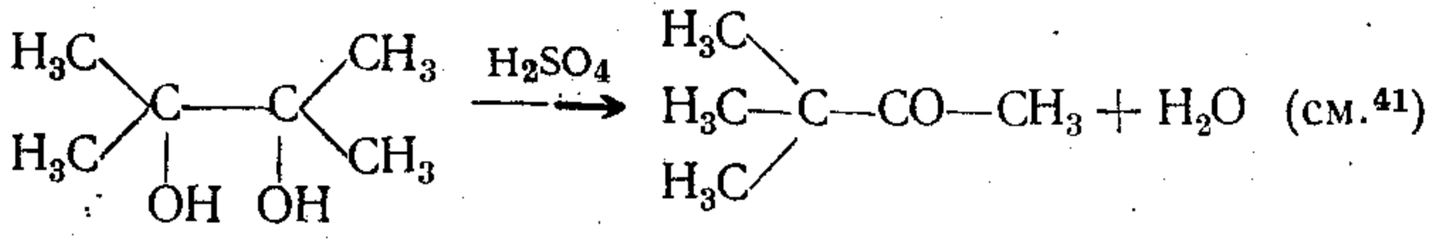
пературе 300° над катализаторами, например над фосфорной кислотой, осажденной на силикагеле, также вызывает дегидратацию, сопровождающуюся частичной перегруппировкой[34].

Отщепление галоидоводородов от соединений типа $R_3C—CHXR$, сопровождающееся ретропинаколиновой перегруппировкой, идет легче всего с иодпроизводными, труднее—с хлорпроизводными. Чаще всего применяют нагревание соответствующих галоидопроизводных со спиртовым раствором едкого натра, едкого кали[35], пиридином, хинолином или анилином[36].

Пинаколиновую и ретропинаколиновую перегруппировки широко применяют в химии терпенов, причем они протекают с выделением или без выделения молекулы воды или галоидоводорода.

Примером такой перегруппировки, при которой отщепляется молекула воды, может служить превращение борнеола в камфен. Эту реакцию удается осуществить при помощи различных водоотщепляющих средств, например при помощи серной кислоты[37] с концентрацией выше 50%, при нагревании с бисульфатом калия[38], при нагревании под давлением с водным раствором хлористого магния[39] или же при дегидратации в паровой фазе над катализатором окисью тория[40] при температуре 350°.

282. ПИНАКОЛИН*



Реактивы

Гидрат пинакона (см. работу 182, стр. 504)	113 *г*
Серная кислота, 25%-ный раствор	340 *г*

Аппаратура

Колба перегонная	емк. 1 *л*
Воронка капельная	емк. 500 *мл*
Холодильник Либиха	
2 приемника	емк. 100 *мл*
Колба коническая	емк. 200 *мл*
Воронка делительная	емк. 500 *мл*

В перегонную колбу емкостью 1 *л*, снабженную капельной воронкой и холодильником Либиха, помещают 113 *г* (0,5 моля) гидрата пинакона (примечание 1) и через капельную воронку быстро приливают 340 *г* 25%-ной серной кислоты. Колбу постепенно нагревают на горелке до кипения смеси; в приемнике собирается дистиллят, который расслаивается: верхний слой—пинаколин, нижний—вода. Перегонку заканчивают примерно через 20 минут, когда верхний слой в приемнике перестает увеличиваться. В делительной воронке емкостью 500 *мл* отделяют пинаколин от водного слоя (примечание 2), сушат его в течение 2 часов над 8—10 *г* хлористого кальция и перегоняют. Фракцию, кипящую до температуры 103°, отбрасывают и собирают фракцию, кипящую в пределах 103—107°.

Выход пинаколина составляет 43—45 *г* (80—90% от теоретического).

Пинаколин—бесцветная жидкость с характерным запахом, т. кип. 106—107°.

Примечания

1. Применяют неочищенный гидрат пинакона, полученный путем добавления по каплям раствора хлорной ртути и ацетона к смеси магниевых опилок с бензолом.

2. Отделенную воду можно вновь поместить в перегонную колбу, добавить еще 27 *мл* концентрированной серной кислоты и новую порцию гидрата пинакона (113 *г*). Этот процесс можно повторить дважды.

* Проверили P. Przytycka, St. Malinowski.

Другие методы получения

Пинаколин получают путем нагревания в течение 3—4 часов пинакона с 50%-ной фосфорной, винной или щавелевой кислотой или путем нагревания в течение 12 часов с 5%-ной щавелевой кислотой[42].

ЛИТЕРАТУРА

1. Hofmann, Ber., **15**, 765 (1882); **18**, 2741 (1885).
2. Denham, Knapp, J. Chem. Soc., **117**, 236 (1920).
3. Werner, J. Chem. Soc., **111**, 848 (1917).
4. Hofmann, Ann., **79**, 16 (1851).
5. В. А. Нойес, П. К. Портер, Синтезы органических препаратов, т. 1, Издатинлит, 1949, стр. **448**.
6. M. Polaczek, Диссертация, Варшава, 1935.
7. Laurent, Ann., **19**, 47 (1836); **41**, 110 (1842).
8. Marignac, Ann., **42**, 220 (1842).
9. Cohn, Ann., **205**, 300 (1880).
10. Landsberg, Ann., **215**, 181 (1882).
11. Kuhara Am. Chem. J., **3**, 29 (1881).
12. Piutti, Gazz. chim. ital., **12**, 170 (1882); Ann., **214**, 18, 21, 22 (1882).
13. Grjmaux, Bull. soc. chim., [2], **25**, 241 (1876).
14. Dunlap, Am. Chem. J., **18**, 333 (1896).
15. Герм. пат. 55988; Frdl., **2**, 545 (1863).
16. Герм. пат. 1114839; C., **1900**, II, 1092.
17. E. Fischer, Ber., **29**, 2064 (1896).
18. E. Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, Braunschweig, 1920.
19. Schmidt, Schultz, Ann., **207**, 330 (1881).
20. Bodenstein, C., **1906**, II, 479.
21. Sendziuk, C., **1870**, 207.
22. Герм. пат. 172569.
23. M. Delacre, Bull. soc. chim., [4], **9**, 240 (1911).
24. M. Tiffenau, Bull. soc. chim., [4], **33**, 740 (1923).
25. H. Meerwein, W. Unkel, Ann., **376**, 152 (1910).
26. С. С. Наметкин, Н. Делекторский, Ber., **57**, 583 (1924).
27. Scholl, Ber., **28**, 1364 (1895).
28. Vorländer, Ber., **30**, 2260 (1897).
29. Thornêr, Ber., **10**, 1473 (1877).
30. M. Lindner, Monatsh., **32**, 421 (1911).
31. Langhlin, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1395 (1934).
32. Н. Д. Зелинский, И. Целиков, Ber., **34**, 3250 (1901).
33. F. G. Whitemore, J. Am. Chem. Soc., **54**, 3274 (1932).
34. F. G. Whitemore, J. Am. Chem. Soc., **55**, 3721 (1933).
35. А. Фаворский, И. Залевская, Bull. soc. chim., [4], **37**, 1227 (1925).
36. A. Haller, C. r., **174**, 1211 (1922).
37. М. И. Коновалов, ЖРФХО, **32**, 76 (1900).
38. Wallach, Ann., **230**, 273 (1885).
39. Ipatiêw, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1120 (1944).
40. Brus, Bull. Inst. Pin., **1934**, 94.
41. R. Scholl, G. Born, Ber., **28**, 1364 (1859).
42. D. Vorländer, Ber., **30**, 2266 (1897).

ГЛАВА XXXVIII

РАЗЛИЧНЫЕ РЕАКЦИИ

283. БЕНЗИЛОВЫЙ ЭФИР БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ*

$$2C_6H_5CHO \xrightarrow{C_6H_5CH_2ONa} C_6H_5COOCH_2C_6H_5 \quad (см.^1)$$

Реактивы

Бензиловый спирт (см. работу 202, стр. 543)	7 *г*
Бензальдегид (см. работу 216, стр. 556)	45,4 *г*
Натрий	0,3 *г*

Аппаратура

2 колбы круглодонные	емк. 100 и 150 *мл*
Колба Клайзена	емк. 100 *мл*
Баня водяная	
Прибор для перегонки в вакууме	

В 7 *г* (0,07 моля) чистого бензилового спирта (примечание 1), помещенного в круглодонную колбу емкостью 100 *мл*, растворяют при нагревании в течение 30 минут 0,3 *г* (0,013 грамм-атома) натрия. Раствор охлаждают до комнатной темпертуры и постепенно, при тщательном перемешивании, приливают его к 45,4 *г* (0,43 моля) бензальдегида (примечание 2), находящегося в круглодонной колбе емкостью 150 *мл*. Смесь самопроизвольно разогревается, причем температура не должна превышать 50—60° (в случае необходимости следует охлаждать колбу водой). Когда самопроизвольное повышение температуры прекратится (~30 минут), реакционную массу нагревают в течение 1 часа на водяной бане, встряхивая время от времени колбу.

После охлаждения продукт реакции взбалтывают с 20 *мл* воды, отделяют образовавшееся масло и еще раз взбалтывают его с таким же количеством воды. Промытое масло перегоняют в вакууме. Вначале отгоняется бензиловый спирт и непрореагировавший бензальдегид вместе с небольшим количеством воды. При дальнейшей перегонке температура быстро поднимается до температуры кипения бензилового эфира бензойной кислоты, который собирают при т. кип. 184—185°/15 *мм* рт. ст. Продукт содержит около 99% эфира (примечание 3).

Выход бензилового эфира бензойной кислоты составляет 41—42 *г* (90—93% от теоретического).

Продукт представляет собой бесцветное масло с очень слабым запахом; т. пл. 21°; т. кип. 323—324°; не растворяется в воде, растворяется в спирте и эфире. Вследствие высокой температуры кипения и малой летучести бензиловый эфир бензойной кислоты применяется в качестве растворителя и фиксатора летучих душистых веществ, например искусственного мускуса.

Примечания

1. Бензиловый спирт должен быть очень чистым, в особенности не должен содержать бензальдегида.

Проба: раствор 1 *мл* спирта в 50 *мл* воды при смешении со свежим раствором ацетата фенилгидразина не должен давать видимого осадка.

---

* Проверил J. Ciechanowski.

Спирт можно очистить от альдегида кипячением с концентрированным раствором едкого натра, отделяя затем водный слой и перегоняя продукт (т. кип. 205,2°; 90°/10 *мм* рт. ст.).

2. Бензальдегид должен быть чистым; в особенности не должен содержать более 1% бензойной кислоты, примесь которой снижает выход эфира.

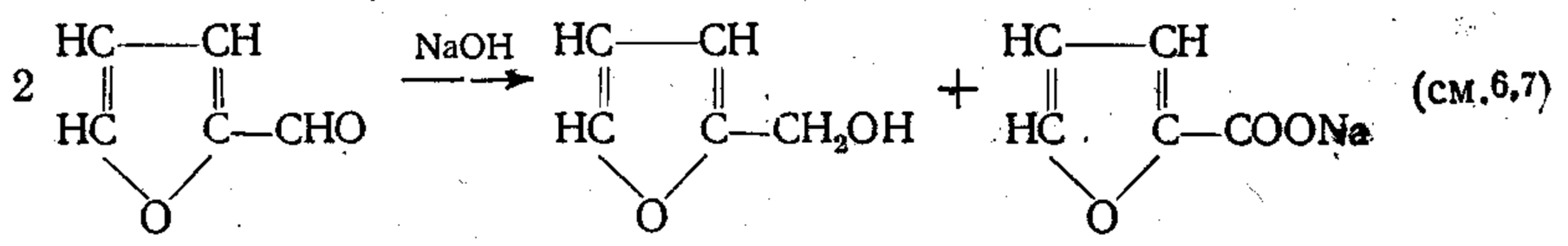
О содержании кислоты можно судить по результатам титрования. Очистка состоит в промывании альдегида раствором карбоната натрия и его перегонке в токе углекислого газа или азота (т. кип. 179,5°).

3. При отступлении от приведенной прописи возможно образование побочных веществ. Например, при перегреве реакционной массы образуется дибензиловый эфир $C_6H_5CH_2OCH_2C_6H_5$, который трудно отделить, так как его температура кипения близка к температуре кипения бензилового эфира бензойной кислоты. При изменении очередности добавления реактивов, т. е. при добавлении бензальдегида к бензилату натрия, особенно когда последний еще не остыл, температура реакционной массы повышается выше 100°, причем опять-таки образуется дибензиловый эфир. Побочные реакции наблюдаются и тогда, когда бензиловый спирт загрязнен бензальдегидом.

Другие методы получения

Бензиловый эфир бензойной кислоты получают из бензальдегида в присутствии этилата алюминия[2], а также из хлористого бензила и бензоата натрия[3, 4] или из бензилового спирта и хлористого бензоила[5].

284. ФУРФУРИЛОВЫЙ СПИРТ И ПИРОСЛИЗЕВАЯ КИСЛОТА*



Реактивы

Фурфурол	96 *г*
Едкий натр	44 *г*
Эфир	200 *мл*
Серная кислота, концентрированная	50 *г*
Сульфат натрия	10 *г*
Поваренная соль	
Активированный уголь	4 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная, широкогорлая	емк. 250 *мл*
Холодильник Либиха	
Воронка капельная	емк. 100 *мл*
Термометр	от —30 до +100°
Воронка делительная	емк. 500 *мл*
Мешалка механическая	
Колба Бунзена	емк. 1 *л*
Воронка Бюхнера	
Колбы конические	емк. 500 *мл*
Прибор для перегонки в вакууме	

В круглодонную широкогорлую колбу емкостью 250 *мл*, снабженную механической мешалкой и капельной воронкой и помещенную в баню со льдом и солью, наливают 96 *г* (1 моль) чистого фурфурола (примечание 1). После охлаждения фурфурола до 0° медленно (приблизительно в течение 30 минут) добавляют по каплям 100 *мл* 33%-ного водного раствора едкого натра с такой скоростью, чтобы температура не превышала 15°; при этом смесь желтеет и сильно загустевает (примечание 2). После добавления всего раствора едкого натра перемешивают еще час, удерживая температуру в тех же пределах; затем приливают 40 *мл* воды для раство-

* Проверили St. Krzyżanowski, St. Malinowski.

рения выделившегося осадка. Раствор должен быть совершенно прозрачным, однако часто побочно образуются нерастворимые в воде смолы, которые следует отфильтровать на воронке Бюхнера. Фильтрат шесть раз экстрагируют эфиром (примечание 3), применяя один раз 50 *мл* и 5 раз по 30 *мл*. Эфирный слой отделяют и сушат над безводным сульфатом натрия. После отгонки эфира на водяной бане остаток перегоняют в вакууме из колбы Клайзена емкостью 100 *мл*. Собирают фракцию, кипящую при температуре 71—73°/15 *мм* рт. ст.

Выход фурфурилового спирта составляет 37—40 *г* (30—41% от теоретического).

Водный слой после извлечения эфиром подкисляют 40%-ной серной кислотой до кислой реакции на конго (около 125 *г* 40%-ной кислоты). По мере подкисления выпадает осадок пирослизевой кислоты, загрязненный неорганическими солями и продуктами побочных реакций.

Неочищенную кислоту растворяют в горячей воде (около 120 *мл*), добавляют 2 *г* активированного угля и кипятят 15 минут. Уголь отфильтровывают и фильтрату дают медленно остыть до комнатной температуры. Выпадает кристаллический осадок пирослизевой кислоты. Если он не вполне бесцветен, следует повторить перекристаллизацию из воды с добавкой активированного угля.

Выход пирослизевой кислоты составляет 38—39 *г* (31,5—32,5% от теоретического).

Пирослизевая кислота представляет собой бесцветные кристаллы с т. пл. 133—134°.

Примечания

1. Сырьем для получения фурфурола служит одна из фракций продуктов сухой перегонки дерева. Это буро-черная жидкость с характерным резким запахом. Для очистки фурфуроловую фракцию перегоняют с водяным паром. Первую фракцию дистиллята, составляющую около 25% объема очищаемого сырья, отбрасывают как почти вовсе не содержащую фурфурол. Следующая фракция (около 40% объема) содержит почти весь фурфурол; в остатке количество фурфурола очень мало. Поэтому перегонку с водяным паром не следует вести до конца. После отделения масла из второй фракции водный слой извлекают дважды бензолом. Масло и бензольную вытяжку объединяют и сушат над безводным сульфатом натрия. После высушивании и отгонки бензола фурфурол перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 57—67°/20 *мм* рт. ст.

Эту фракцию затем встряхивают с 2,5-кратным количеством насыщенного при комнатной температуре раствора бисульфита натрия. Смесь сильно разогревается, причем образуется два слоя—водный и маслянистый. Маслянистый слой отбрасывают, а водный трижды извлекают бензолом с целью удаления загрязнений. Затем водный раствор перегоняют с водяным паром, одновременно добавляя (для разложения бисульфитного соединения) по каплям такое количество раствора карбоната натрия, чтобы смесь постоянно имела слабощелочную реакцию.

Фурфурол отгоняют с водяным паром. После отделения масла от водного слоя дистиллята последний извлекают бензолом, бензольную вытяжку объединяют с маслом и сушат над безводным сульфатом натрия. После отгонки бензола фурфурол перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при температуре 56—57°/18 *мм* рт. ст.

Выход чистого фурфурола по отношению к исходной сырой фракции не превышает 15%.

Полученный таким образом фурфурол является бесцветной жидкостью со слабым приятным запахом, быстро темнеющей при хранении.

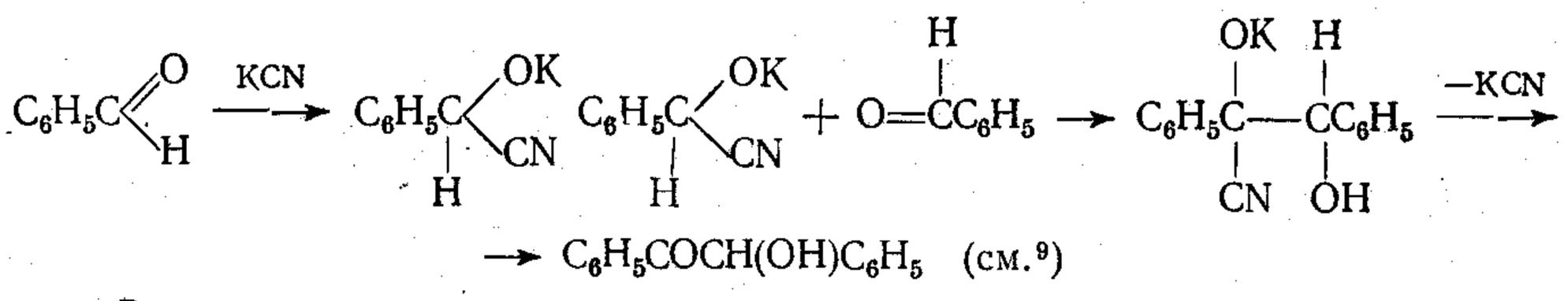
2. Раствор едкого натра не следует добавлять слишком быстро, так как смесь быстро загустевает и из-за этого часто недостаточно хорошо перемешивается. В этом случае образуются места с большим содержанием NaOH, в которых реакция протекает очень бурно и температура поднимается даже до 60°. Такие местные перегревы вызывают смолообразование, что значительно уменьшает выход продуктов реакции.

3. Фурфуриловый спирт можно извлекать эфиром непрерывно в специальном экстракторе. При этом достигается более полное его отделение, однако в результате более длительного нагревания во время экстрагирования имеет место частичное осмоление продукта. Поэтому результаты обоих методов почти одинаковы.

Другие методы получения

Фурфуриловый спирт получают также из фурфурола и формалина при смешанной реакции Канниццаро[8].

285. БЕНЗОИН*



$\rightarrow C_6H_5COCH(OH)C_6H_5$ (см.[9])

Реактивы		Аппаратура	
Бензальдегид (см. работу 216, стр. 556)	20 *г*	Колба коническая	емк. 200 *мл*
Цианистый калий	4 *г*	Холодильник обратный	
Этиловый спирт	150 *мл*	Воронка Бюхнера	
		Колба Бунзена	
		Баня водяная	

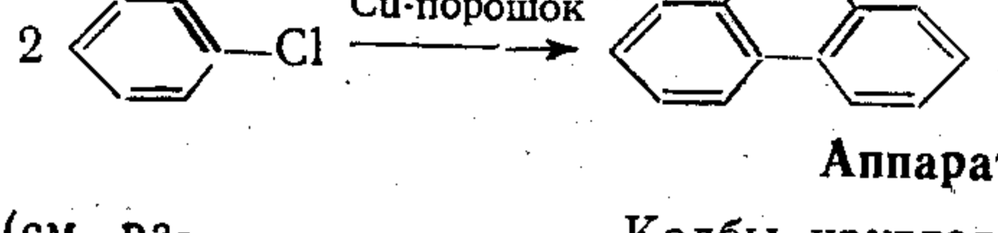
В коническую колбу емкостью 200 *мл* помещают раствор 20 *г* (0,2 моля) свежеперегнанного бензальдегида в 50 *мл* этилового спирта и приливают раствор 4 *г* цианистого калия (0,06 моля) в 10 *мл* воды. Смесь нагревают до кипения в течение 1 часа на водяной бане с обратным холодильником и оставляют на 24 часа. Выпавший осадок бензоина отфильтровывают на воронке Бюхнера и получают 16 *г* неочищенного продукта, который перекристаллизовывают из этилового спирта.

Выход чистого бензоина—13,5 *г* (67,5% от теоретического); т. пл. 134°.

Другие методы получения

Бензоин можно получить из бензальдегида путем нагревания с небольшим количеством цианистого калия[10] до 150°, а также при реакции амида миндальной кислоты с эфирным раствором фенилмагнийиодида[11].

286. 2,2′-ДИНИТРОДИФЕНИЛ**



(см.[12])

Реактивы		Аппаратура	
о-Хлорнитробензол (см. работу 29, стр. 224)	30 *г*	Колбы круглодонные	емк. 200 и 400 *мл*
Медь, в порошке	30 *г*	Мешалка механическая	

* Проверила J. Smolińska.
** Проверил J. Ciechanowski.

Песок, чистый сухой	150 *г*	Баня металлическая или масляная	
Активированный уголь	610 *г*	Стакан химический из стекла пирекс	400 *мл*
Этиловый спирт	(750 *мл*)	Ступка фарфоровая	
Лед		Воронка Бюхнера	
		Колба Бунзена	
		Холодильник Либиха	

В круглодонную колбу емкостью 200 *мл*, снабженную механической мешалкой, помещают 30 *г* (около 0,19 моля) *о*-хлорнитробензола и 50 *г* чистого сухого песка. Колбу погружают в металлическую или масляную баню и нагревают до 220—225°. По достижении этой температуры пускают мешалку и порциями, медленно, в течение около 30 минут добавляют порошкообразную медь (примечание 1). Температура не должна превышать 225° (примечание 2). Новую порцию меди добавляют, когда температура понизится до 200°. После добавления всего количества меди реакционную массу нагревают в течение 90 минут при 225°. Горячую смесь выливают в стакан, содержащий 100 *г* песка, и перемешивают палочкой до образования мелких комочков продукта. Эти комочки измельчают в фарфоровой ступке, порошок высыпают в круглодонную колбу емкостью 400 *мл* и дважды извлекают спиртом или бензолом, встряхивая каждый раз по 10 минут с 250 *мл* растворителя. После каждого извлечения экстракт отфильтровывают, объединенные экстракты охлаждают льдом и отфильтровывают выделившийся продукт на воронке Бюхнера. Маточный раствор упаривают до половины объема. После охлаждения из него выпадает вторая порция кристаллов. Всего неочищенного продукта получается около 14,5 *г*; если получается меньше, экстракцию спиртом или бензолом следует повторить еще раз.

К неочищенному продукту добавляют около 250 *мл* горячего спирта и немного активированного угля, кипятят в течение нескольких минут, фильтруют и охлаждают льдом. Выделяющиеся кристаллы отфильтровывают и еще раз перекристаллизовывают из кипящего спирта (примечание 3).

Выход 2,2′-динитродифенила—около 12 *г* (52% от теоретического).

2,2′-Динитродифенил кристаллизуется в виде желтоватых игл, скошенных с одной стороны; т. пл. 124°, не растворяется в воде, растворяется в кипящем спирте, эфире и горячем бензоле.

Примечания

1. При пользовании порошкообразной медью для реакции Ульмана не всегда удается получить хорошие и совпадающие выходы продукта. Рекомендуется активировать медь следующим образом. 50 *г* порошкообразной меди обрабатывают в течение 5—10 минут 500 *мл* 2%-ного раствора иода в ацетоне. Образуется иодид окисной меди, придающий порошку сероватую окраску. Продукт отфильтровывают на воронке Бюхнера, переносят в колбу и хорошо взбалтывают с 250 *мл* раствора концентрированной соляной кислоты в ацетоне (1 : 1). Двухиодистая медь растворяется, а оставшуюся в осадке порошкообразную медь отфильтровывают, промывают ацетоном и сушат в вакуум-эксикаторе. Использовать ее следует немедленно после приготовления.

2. При повышении температуры сверх 240° может наступить восстановление нитрогрупп и циклизация с образованием карбазола.

3. Спиртовые вытяжки следует упаривать до небольшого объема, а выделенный продукт дважды перекристаллизовывать из спирта.

287. β-ХЛОРКОРИЧНАЯ КИСЛОТА*

$$C_6H_5COCH_2COOC_2H_5 + 2PCl_5 \leftarrow C_6H_5CCl_2CH_2COCl + C_2H_5Cl + 2POCl_3$$

$$C_6H_5CCl_2CH_2COCl + HOH \leftarrow C_6H_5CCl{=}CHCOOH + 2HCl \quad (см.^{13})$$

Реактивы

Этиловый эфир бензоилуксусной кислоты	100 *г*
Хлорокись фосфора	250 *г*
Пятихлористый фосфор	250 *г*
Карбонат натрия	
Серная кислота, 10%-ная	
Этиловый спирт, 50%-ный	

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 1 *л*
Мешалка механическая с ртутным затвором	
Холодильник обратный	
Трубка хлоркальциевая	
Прибор для перегонки в вакууме	
Колбы конические	
Колба круглодонная	емк. 500 *мл*

В круглодонной трехгорлой колбе емкостью 1 *л*, снабженной механической мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, растворяют 100 *г* (0,52 моля) свежеперегнанного этилового эфира бензоилуксусной кислоты (т. кип. 148—149°/12 *мм* рт. ст.) в 250 *г* хлорокиси фосфора. Через третье отверстие колбы постепенно, в течение 30 минут, небольшими порциями вносят 250 *г* (1,2 моля) пятихлористого фосфора. После добавления каждой порции пятихлористого фосфора горло колбы следует плотно закрывать пробкой. Если реакция идет слишком медленно, о чем можно судить по тому, что не выделяется хлористый водород и пятихлористый фосфор не растворяется, колбу нужно слегка подогреть на водяной бане.

После добавления всего количества пятихлористого фосфора колбу нагревают на кипящей водяной бане в течение ~30 минут до прекращения выделения хлористого водорода. Содержимое колбы переливают в колбу Клайзена емкостью 1 *л* и, при нагревании на водяной бане, отгоняют в вакууме хлорокись фосфора (*под тягой!*). Оставшееся густое темно-коричневое масло осторожно выливают на лед и, периодически перемешивая, оставляют в воде до полного гидролиза образовавшегося при реакции хлорангидрида и разложения избытка взятого пятихлористого фосфора. Затем осторожно, избегая сильного вспенивания, добавляют карбонат натрия до щелочной реакции.

К раствору добавляют активированный уголь и нагревают на водяной бане в течение 5—10 минут, после чего уголь отфильтровывают. Бесцветный охлажденный фильтрат подкисляют 10%-ной серной кислотой. Выделившийся бесцветный осадок α-хлоркоричной кислоты (примечание 1) отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно промывают водой и сушат. После перекристаллизации из 50%-ного этилового спирта получают бесцветные блестящие иглы с т. пл. 141—142°.

Выход β-хлоркоричной кислоты—27 *г* (28% от теоретического).

Примечание

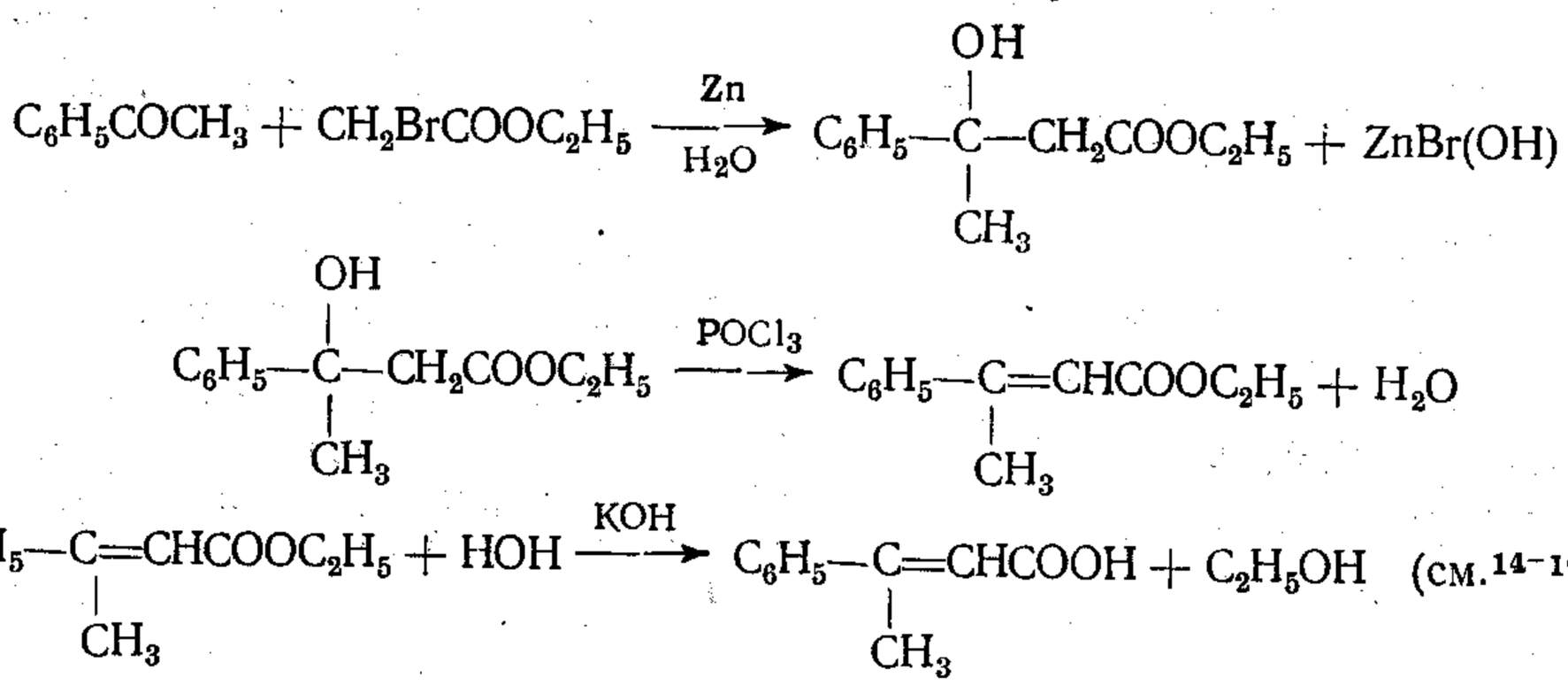
1. В результате этой реакции получается смесь двух изомеров (*цис*- и *транс*-) β-хлоркоричной кислоты. Изомеры можно разделить, используя различную растворимость их калиевых солей в спирте.

---

* Проверила St. Janiszewska-Brożkowa.

288. β-МЕТИЛКОРИЧНАЯ КИСЛОТА*

(реакция Реформатского**)



(см.[14-16])

Реактивы

Ацетофенон (см. работы 66, стр. 303, и 67, стр. 304)	60 *г*
Этиловый эфир бромуксусной кислоты	83,5 *г*
Цинк гранулированный	40 *г*
Бензол, безводный	600 *мл*
Соляная кислота	
Хлористый кальций, безводный	
Хлорокись фосфора	27 *мл*
Этиловый спирт	~175 *мл*
Едкое кали	38 *г*
Активированный уголь	
Этиловый эфир	
Бензин (т. кип. 90—100°)	

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 750 *мл*
Колбы круглодонные	емк. 500 *мл* и 1 *л*
Воронка капельная	емк. 200 *мл*
Холодильник Либиха	
Холодильник обратный	
Мешалка механическая с ртутным затвором	
Воронка делительная	емк. 500 *мл* и 1 *л*
Прибор для перегонки в вакууме	емк. 100 *мл*
Колбы конические	
Воронка Бюхнера	

А. Этиловый эфир β-метил-β-фенил-β-оксипропионовой кислоты

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 750 *мл*, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, механической мешалкой с ртутным затвором и капельной воронкой также с хлоркальциевой трубкой, помещают 60 *г* (0,5 моля) ацетофенона, 40 *г* (0,62 моля) цинка в виде очень мелких гранул и 200 *мл* безводного бензола. Смесь нагревают до слабого кипения на водяной бане, пускают мешалку и из капельной воронки постепенно, в течение 2—3 часов, приливают раствор 83,5 *г* (0,6 моля) свежеперегнанного этилового эфира бромуксусной кислоты (примечание 1) в 50 *мл* безводного бензола (примечание 2). По окончании приливания этилового эфира бромуксусной кислоты смесь нагревают при перемешивании еще 3 часа, затем охлаждают и встряхивают в делительной воронке со 100 *мл* 20%-ной соляной кислоты с целью разложения цинкорганического соединения. После разделения слоев бензольный раствор промывают водой, сушат над хлористым кальцием, отгоняют бензол, а оставшееся масло перегоняют в вакууме, т. кип. 146—147°/15 *мм* рт. ст.; 153—154°/20 *мм* рт. ст.

Выход этилового эфира β-метил-β-фенил-β-оксипропионовой кислоты составляет 88—96 *г* (85—95% от теоретического).

Б. Этиловый эфир β-метилкоричной кислоты

90 *г* этилового эфира β-метил-β-фенил-β-оксипропионовой кислоты растворяют в 360 *мл* безводного бензола в круглодонной колбе емкостью

* Проверила J. Delesòwna.

** О реакции Реформатского см. Р. Шрайнер, Органические реакции, Сборник 1, Издатинлит, 1948, стр. 9. *(Примечание редактора.)*

1 *л*, добавляют 27 *мл* хлорокиси фосфора и кипятят с обратным холодильником в течение 0,5 часа. Охлажденную смесь переливают в делительную воронку и разделяют слои; бензольный слой дважды промывают водой для удаления хлорокиси фосфора и сушат над хлористым кальцием. После отгонки бензола остаток перегоняют в вакууме; т. кип. 146—148°/16,5 *мм* рт. ст.; 154—156°/21 *мм* рт. ст.

Выход этилового эфира β-метилкоричной кислоты составляет 70,2—75,6 *г* (84—92% от теоретического); почти бесцветное тяжелое масло.

B. β-Метилкоричная кислота

Смесь 70 *г* этилового эфира β-метилкоричной кислоты, 175 *мл* спирта и 35 *мл* 50%-ного водного раствора едкого кали нагревают до кипения в течение 2 часов в круглодонной колбе емкостью 500 *мл*, снабженной обратным холодильником. Раствор выливают в 840 *мл* воды и один раз извлекают эфиром с целью удаления побочных продуктов, нерастворимых в едком кали. Бóльшую часть спирта и растворенное в смеси небольшое количество эфира отгоняют при нагревании на водяной бане, а охлажденный раствор калиевой соли β-метилкоричной кислоты подкисляют 10%-ной соляной кислотой, предварительно охлажденной льдом. β-Метилкоричная кислота выпадает в виде слабо-желтого осадка, который перекристаллизовывают из бензина, применяя 225 *мл* растворителя на 100 *г* кислоты.

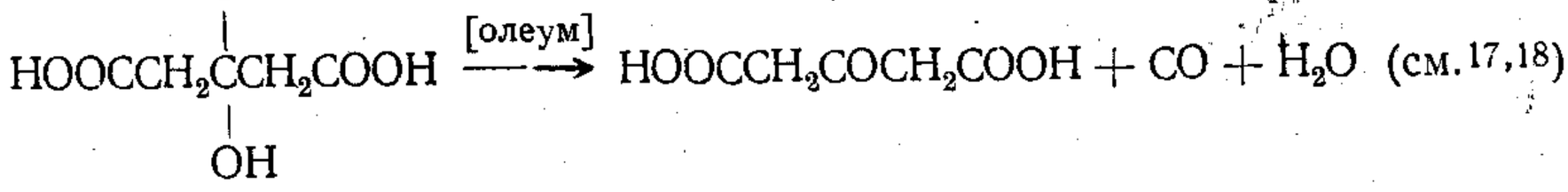
Выход β-метилкоричной кислоты составляет 44,8—49 *г* (75—80% от теоретического); т. пл. 97—98°.

Примечания

1. *Этиловый эфир бромуксусной кислоты является сильным лакриматором. Работать с ним необходимо под тягой и очень осторожно.*

2. Сильное разбавление реакционной смеси и постепенное добавление этилового эфира бромуксусной кислоты предотвращает побочную реакцию, ведущую к образованию этилового эфира янтарной кислоты.

289. АЦЕТОНДИКАРБОНОВАЯ КИСЛОТА*



$$HOOCCH_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}CH_2COOH \xrightarrow{[\text{олеум}]} HOOCCH_2COCH_2COOH + CO + H_2O \quad (\text{см.}^{17,18})$$

Реактивы

Лимонная кислота, моногидрат	450 *г*
Олеум, 18%-ный	900 *г*
Этилацетат	200 *мл*
Лед	5 *кг*
Хлористый натрий	1 *кг*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 4 *л*
Воронка с пористой пластинкой	⌀12 *см*
Стакан химический	емк. 1 *л*
Плитки из пористой глины	5 штук

Круглодонную колбу емкостью 4 *л*, содержащую 900 *г* 18%-ного олеума, охлаждают в бане с водой и льдом и в течение 1 часа добавляют порциями (по 100—150 *г*) 450 *г* (2,1 моля) тонко измельченного моногидрата лимонной кислоты (*выделяется* CO; *работать под хорошо действующей тягой!*). Каждую последующую порцию лимонной кислоты вносят только после полного растворения предыдущей порции; смесь не следует взбалтывать.

После растворения последней порции лимонной кислоты колбу соединяют с несколько сужающейся к концу короткой (около 10 *см*) отвод-

* Проверил B. Bochwic.

ной трубкой, укрепленной в плотно прилегающей резиновой пробке. Колбу помещают в водяную баню с температурой 60°. При этом реакционная смесь начинает сильно вспениваться; когда пена поднимется на высоту около 4 *см* над уровнем жидкости, поджигают окись углерода у выводного отверстия отводной трубки (примечание 1). В процессе реакции следует избегать встряхивания колбы; температура бани должна быть 65—67°.

По истечении 40 минут реакция заканчивается, о чем свидетельствует прекращение горения окиси углерода. Смесь оставляют еще на 5 минут на водяной бане, а затем по возможности быстро охлаждают до 0° в бане со льдом и солью. Не прекращая внешнего охлаждения, в колбу вносят 450 *г* льда как можно более крупными кусками. После растворения льда смесь в колбе слегка взбалтывают и после повторного охлаждения до 0° по возможности быстро отфильтровывают выделившиеся кристаллы продукта на воронке с пористой пластинкой. Тщательно отфильтрованную сырую ацетондикарбоновую кислоту тонким слоем наносят на плитки из пористой глины. Через некоторое время продукт соскабливают с плиток, перемешивают в стакане с 200 *мл* этилацетата, вновь отфильтровывают и сушат в вакуум-эксикаторе (примечание 2).

Выход ацетондикарбоновой кислоты составляет 260—265 *г* (около 65% от теоретического).

Ацетондикарбоновая кислота имеет вид бесцветных кристаллов, плавящихся с разложением при температуре 135°; при хранении на воздухе разлагается на ацетон и углекислый газ; с раствором хлорного железа дает фиолетовое окрашивание.

Примечания

1. При преждевременном поджигании газа может произойти взрыв смеси окиси углерода и воздуха внутри колбы.

2. Очищенная описанным способом ацетондикарбоновая кислота содержит еще 10% примесей (в том числе 4% серной кислоты); она может сохраняться в вакуум-эксикаторе или в холодильнике в течение многих месяцев без заметных изменений.

Степень чистоты ацетондикарбоновой кислоты можно определить следующим образом. Около 5 *г* точно отвешенной сырой ацетондикарбоновой кислоты помещают в мерную колбу емкостью 500 *мл* и добавляют воды (до метки); после растворения кислоты отбирают 25 *мл* раствора и титруют его 0,1 н. NaOH по фенолфталеину (*A мл* 0,1 н. NaOH). 250 *мл* раствора упаривают на водяной бане до объема около 20 *мл* и после охлаждения разбавляют водой до 250 *мл*; 25 *мл* этого раствора титруют 0,1 н. NaOH по фенолфталеину (*B мл* 0,1 н. NaOH соответствует примеси H_2SO_4).

A мл—*B мл*=*C мл* 0,1 н. NaOH—соответствует ацетондикарбоновой кислоте.

Другие методы получения

Ацетондикарбоновую кислоту получают из лимонной кислоты действием концентрированной[17] или дымящей[18] серной кислоты.

Приведенная пропись составлена в основном по работам Ингольда и Никольса[19]. Метод получения ацетондикарбоновой кислоты, описанный в «Синтезах органических препаратов»[20], является видоизменением прописи Вильштеттера и Пфанненштиля[21]; этот метод сложен, требует больше времени, а проверка показала, что он не дает лучших выходов (авторы не приводят степени чистоты полученного продукта).

290. ЦИАНГУАНИДИН*

(дициандиамид)

$$2CaCN_2 + 4H_2O \longrightarrow H_2N{-}\underset{\underset{NH}{\|}}{C}{-}NH{-}CN + 2Ca(OH)_2 \quad (см.^{22})$$

Реактивы		Аппаратура	
Цианамид кальция, технический	1000 *г*	Колба круглодонная Воронка Бюхнера Колба Бунзена	емк. 4 *л*

В круглодонной колбе емкостью 4 *л* нагревают 1000 *г* технического цианамида кальция с 2 *л* воды до температуры 45°, затем на воронке Бюхнера отфильтровывают осадок (*A*). Фильтрат оставляют на несколько часов и отфильтровывают; выкристаллизовывается цианогуанидин. Маточный раствор смешивают с осадком *A*, вновь нагревают до 45°, фильтруют, оставляют кристаллизоваться и т. д. Эту операцию повторяют многократно до тех пор, пока из очередного фильтрата после стояния в течение 12 часов не перестанут выделяться кристаллы цианогуанидина. Тогда фильтрат упаривают на водяной бане для выделения остатка продукта.

Выход цианогуанидина составляет 92—98 *г* (29—31% теоретического, считая на исходный технический цианамид кальция, содержащий 60% чистого вещества).

Полученный продукт очень чист. Он представляет собой бесцветные иглы или пластинки с т. пл. 207°, плохо растворяется в воде и спирте, почти не растворяется в бензоле и эфире. Цианогуанидин гидролизуется с выделением аммиака.

291. КАРБОНАТ ГУАНИДИНА**

$$NH_2{-}\underset{\underset{NH}{\|}}{C}{-}NH{-}CN \xrightarrow{+NH_4NO_3} NH_2{-}\underset{\underset{NH}{\|}}{C}{-}NH_2 \cdot HNO_3 \xrightarrow{+NaOH} NH_2{-}\underset{\underset{NH}{\|}}{C}{-}NH_2 + NaNO_3 + H_2O$$

$$2NH_2{-}\underset{\underset{NH}{\|}}{C}{-}NH_2 + H_2O + CO_2 \longrightarrow 2\left[NH_2{-}\underset{\underset{NH}{\|}}{C}{-}NH_2\right] \cdot H_2CO_3 \quad (см.^{23})$$

Реактивы		Аппаратура	
Дициандиамид (см. работу 290)	115 *г*	Колбы круглодонные	емк. 1 и 2 *л*
Нитрат аммония	242 *г*	Колба Бунзена	емк. 2 *л*
Натр едкий	95,6 *г*	Стакан химический	емк. 2 *л*
Метиловый спирт	750 *мл*	Холодильник обратный	
Углекислый газ в баллоне		Воронка	⌀ 12 *см*
		Воронка Бюхнера	⌀ 15 *см*
		Ступка	⌀ 15 *см*
		Обогреватель для воронки	
		Баня масляная	

А. Нитрат гуанидина

В фарфоровой ступке тщательно растирают смесь 115 *г* (1,37 моля) дициандиамида с 242 *г* (около 3,0 моля) сухого нитрата аммония и высыпают ее в круглодонную колбу емкостью 1 *л*. Колбу помещают на масля-

* Проверили E. Borowski, H. Weyna.
** Проверил Z. Eckstein.

ную баню, нагретую до 110°, затем в течение 30 минут повышают температуру бани до 160° и нагревают при этой температуре в течение 3 часов. Реакционная смесь вначале плавится с выделением газа (аммиак), а затем застывает; образуется твердая кристаллическая масса. После охлаждения до 90° сплав выщелачивают 1 *л* кипящей воды (примечание 1) и водный раствор быстро фильтруют через складчатый фильтр на обогреваемой воронке. После охлаждения из фильтрата выпадает нитрат гуанидина. Кристаллы отфильтровывают и фильтрат упаривают до повторной кристаллизации (примечание 2).

Выход нитрата гуанидина составляет 308—320 *г* (90—95% от теоретического). Тщательно высушенный продукт используют в следующей стадии реакции.

Б. Карбонат гуанидина

В круглодонной колбе емкостью 2 *л* растворяют при нагревании 95,6 *г* едкого натра в 750 *мл* метилового спирта. К полученному раствору добавляют 300 *г* хорошо измельченного сухого нитрата гуанидина. Смесь нагревают в колбе с обратным холодильником на водяной бане до температуры 60°, время от времени встряхивая.

После охлаждения осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера. Фильтрат, который должен быть прозрачным, насыщают в этой же колбе Бунзена углекислым газом (примечание 3). Образующийся обильный осадок карбоната гуанидина отфильтровывают и сушат. Полноту осаждения проверяют путем дальнейшего насыщения фильтрата углекислым газом.

Выход карбоната гуанидина—около 200—210 *г*, т. е. почти количественный (примечание 4).

Примечания

1. Следует избегать более сильного охлаждения, так как после полного охлаждения сплав с трудом поддается выщелачиванию водой; при нагревании же сплава с водой на горелке колба всегда растрескивается.

2. Последние фракции кристаллов загрязнены нитратом аммония в количестве 3—5%.

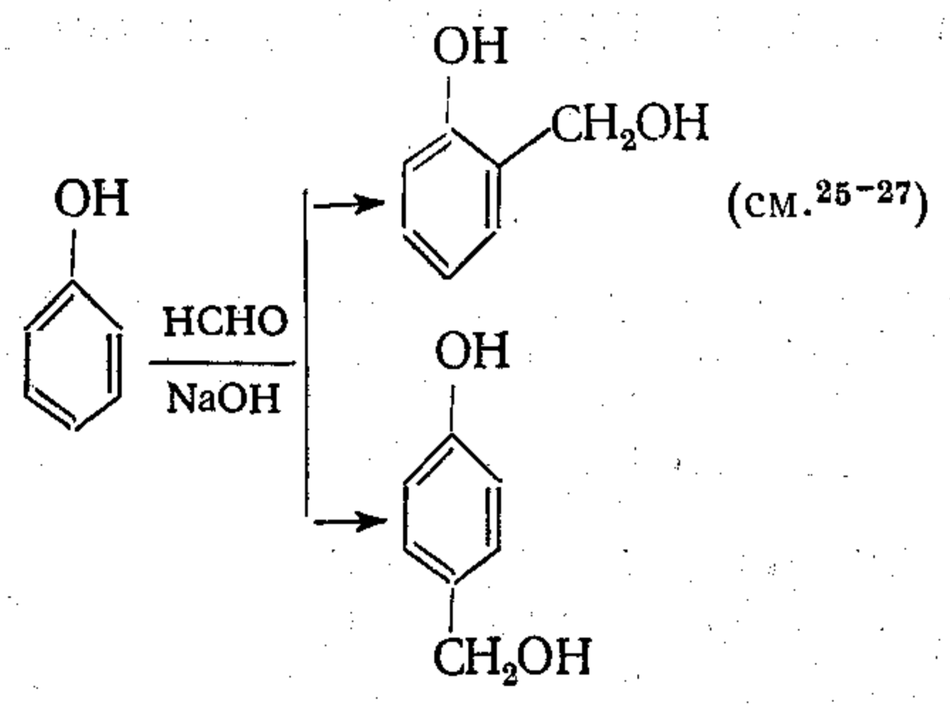
3. Углекислый газ нужно вводить через возможно более широкую трубку во избежание ее закупорки образующимся карбонатом гуанидина. По этой причине не следует насыщать фильтрат в промывных склянках. Иногда осадок карбоната гуанидина образуется только после длительного насыщения, и в некоторых случаях приходится добавлять 5—10 *мл* воды к спиртовому раствору гуанидина.

4. Продукт содержит следы ионов NO_3^-. Его можно перекристаллизовать из воды, что сопровождается большими потерями, так как углекислый гуанидин очень легко растворяется в воде (следует осаждать его большим избытком спирта). Чистый продукт имеет т. пл. 197°.

Другие методы получения

Карбонат гуанидина получают также путем разложения продукта нитрования дициандиамида водой[42].

292. *о-* и *п*-ОКСИБЕНЗИЛОВЫЙ СПИРТ*



Реактивы

Фенол (см. работы 153, стр. 442, и 162, стр. 459)	32 *г*
Едкий натр, 10%-ный раствор	160 *мл*
Формальдегид или формалин	10 *г* около 27 *г*
Уксусная кислота, 10%-ная	50 *г* (50 *мл*)
Этиловый эфир	85 *г* (120 *мл*)
Бензол	
Петролейный эфир	
Сульфат натрия, безводный	5 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 400 *мл*
Колба коническая	емк. 200 *мл*
Колба для перегонки	емк. 750 *мл*
Воронка делительная	емк. 500 *мл*
Холодильник Либиха	
Холодильник обратный	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Баня водяная	
Прибор для перегонки с водяным паром	

В круглодонной колбе емкостью 400 *мл* растворяют 32 *г* (около 0,3 моля) фенола в 160 *мл* 10%-ного раствора едкого натра. К этому раствору добавляют 10 *г* (около 0,3 моля) формальдегида (примечание 1) в виде продажного формалина (около 27 *г*). Смесь оставляют по меньшей мере на 24 часа (примечание 2), поле чего ее нейтрализуют по лакмусу примерно 50 *мл* 10%-ного раствора уксусной кислоты. Раствор трижды извлекают эфиром, применяя каждый раз по 20 *мл* растворителя. Экстракт содержит оксибензиловые спирты и непрореагировавший фенол. Эфир отгоняют при нагревании на водяной бане, а остаток перегоняют с водяным паром до получения отрицательной реакции на фенол (фиолетовое окрашивание с 3%-ным раствором $FeCl_3$). Остаток трижды извлекают эфиром, используя по 20 *мл* растворителя. Вытяжку сушат над безводным сульфатом натрия, фильтруют и отгоняют эфир. Остается желтоватая жидкость, которую переливают в коническую колбу и охлаждают. Смесь *о-* и *п*-оксибензилового спиртов затвердевает. Для их разделения смесь извлекают бензолом, нагревая в колбе с обратным холодильником на водяной бане при 50°. В бензоле растворяется *о*-оксибензиловый спирт. Нерастворившийся *п*-оксибензиловый спирт отфильтровывают на воронке Бюхнера и перекристаллизовывают из петролейного эфира. Из фильтрата отгоняют бензол и получают *о*-оксибензиловый спирт.

Общий выход составляет 30—35 *г* (72—85% от теоретического, считая на формальдегид).

о-Оксибензиловый спирт (салигенин) образует бесцветные пластинки (кристаллизация из воды) с т. пл. 87°; легко возгоняется, растворим в воде, спирте и эфире, плохо растворим в холодном и хорошо—в горячем бензоле; при нагревании до температуры выше 100° переходит в желтую прозрачную смолу.

---

* Проверил J. Ciechanowski.

n-Оксибензиловый спирт образует бесцветные иглы с т. пл. 125,5°; хорошо растворим в воде, спирте и эфире, плохо растворим в бензоле и хлороформе.

Примечания

1. Содержание формальдегида в формалине можно определить следующим образом. К формалину добавляют хлоргидрат гидроксиламина

$$HCHO + NH_2OH \cdot HCl \longrightarrow CH_2{=}NOH + H_2O + HCl$$

и выделившуюся соляную кислоту оттитровывают раствором NaOH в присутствии индикатора бромтимолового синего. К 1 *мл* анализируемого раствора приливают 20 *мл* спирта и 3 капли 3%-ного бромтимолового синего, раствор нейтрализуют (кислотой или щелочью!), затем приливают 7 *мл* 10%-ного водного раствора хлоргидрата гидроксиламина, встряхивают и оставляют на 10 минут.

Кислоту оттитровывают 0,3 н. NaOH. Параллельно проводят контрольный опыт с использованными реактивами.

2. Лучше смесь оставлять до тех пор, пока концентрация свободного формальдегида не перестанет изменяться.

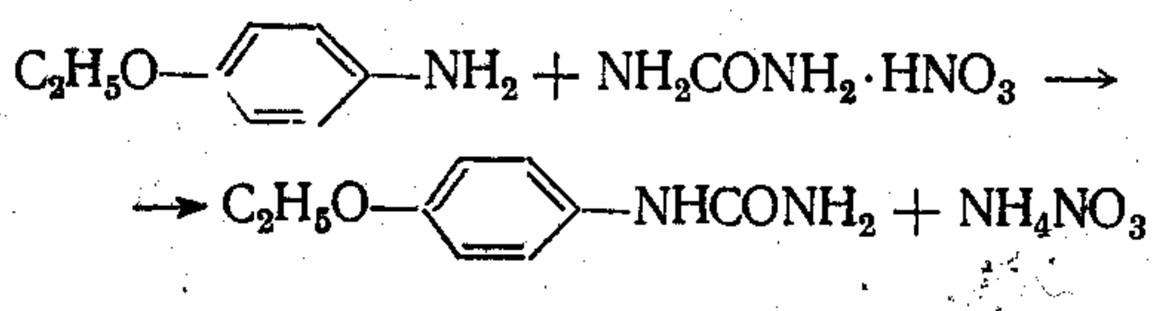
Другие методы получения

o- и *n*-Оксибензиловые спирты можно получать из фенола и дихлорметана[28], восстановлением салицилового альдегида[29], а также из карбоната 2-хлорметилфенола, воды и карбоната кальция[30].

293. *n*-ЭТОКСИФЕНИЛМОЧЕВИНА*

(дульцин, сукрол)

Из *n*-фенэтидина[31]



$$C_2H_5O{-}C_6H_4{-}NH_2 + NH_2CONH_2 \cdot HNO_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_2H_5O{-}C_6H_4{-}NHCONH_2 + NH_4NO_3$$

Реактивы		Аппаратура	
n-Фенэтидин	10 *г*	Стакан химический	емк. 100 *мл*
Мочевина	10 *г*	Чашка фарфоровая	емк. 100 *мл*
Азотная кислота ($d=1{,}4$)	16 *г* (11,5 *мл*)	Колба круглодонная	емк. 100 *мл*
		Холодильник обратный	
Активированный уголь		Воронка Бюхнера	
		Колба Бунзена	
		Баня водяная	
		Воронка с пористой пластинкой	

А. Нитрат мочевины

В стакане емкостью 100 *мл* растворяют 10 *г* мочевины в 12 *мл* воды и добавляют концентрированную азотную кислоту ($d=1{,}4$) до прекращения выделения осадка. Выделившийся трудно растворимый нитрат мочевины отфильтровывают на воронке с пористой пластинкой и сушат в фарфоровой чашке на водяной бане.

Выход нитрата мочевины—около 20 *г* (около 97—98% от теоретического).

---

* Проверил J. Ciechanowski.

Б. *n*-Этоксифенилмочевина

В круглодонной колбе емкостью 100 *мл* с обратным холодильником нагревают до слабого кипения в течение 3 часов смесь 10 *г* (около 0,07 моля) свежеперегнанного *п*-фенэтидина, 20 *г* (около 0,16 моля) нитрата мочевины (примечание 1) и 50 *мл* воды. После охлаждения реакционной массы выделяется дульцин, который отфильтровывают на воронке Бюхнера. Фильтрат вновь переливают в колбу и нагревают еще 2 часа с обратным холодильником. Выделяется новая порция дульцина, которую опять отфильтровывают. Обе порции соединяют и перекристаллизовывают из кипящей воды (примечание 2), применяя в случае необходимости активированный уголь.

Выход дульцина—около 10 *г* (~77% от теоретического).

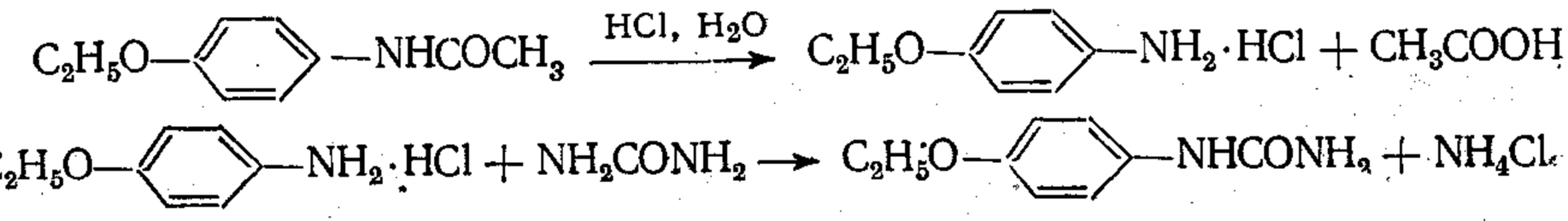
Примечания

1. Во избежание образования *n,n'*-дифенэтилмочевины употребляют большой избыток мочевины.

2. Для перекристаллизации дульцина можно применять также 65%-ный этиловый спирт, этилацетат или амилацетат.

294. *n*-ЭТОКСИФЕНИЛМОЧЕВИНА*

Из фенацетина[31]



Реактивы		Аппаратура	
Фенацетин	50 *г*	Колбы круглодонные	емк. 250 и 400 *мл*
Соляная кислота, концентрированная	25 *г* (21 *мл*)	Холодильник обратный	
Гидросульфит натрия	0,5 *г*	Стакан химический	емк. 250 *мл*
Мочевина	45 *г*	Воронка Бюхнера	
		Колба Бунзена	
		Нож из нержавеющей стали	
		Баня водяная	

А. Хлоргидрат *n*-фенэтидина

К 50 *г* (около 0,3 моля) фенацетина, помещенного в круглодонную колбу емкостью 250 *мл*, снабженную обратным холодильником, приливают 21 *мл* концентрированной соляной кислоты, разбавленной 75 *мл* воды. Смесь нагревают до кипения в течение 2 часов. Горячее содержимое колбы выливают в стакан емкостью 250 *мл*, содержащий 0,5 *г* гидросульфита натрия (примечание 1), и оставляют до полного остывания. Образовавшуюся кристаллическую массу хлоргидрата *п*-фенэтидина измельчают при помощи ножа из нержавеющей стали и отфильтровывают на воронке Бюхнера. Фильтрат упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане под тягой и полученные кристаллы хлоргидрата *п*-фенэтидина соединяют с основной массой продукта.

Выход хлоргидрата фенэтидина—около 48 *г* (почти количественный).

* Проверил J. Ciechanowski.

Б. *n*-Этоксифенилмочевина

В круглодонной колбе емкостью 400 *мл*, снабженной обратным холодильником, растворяют 48 *г* (около 0,28 моля) хлоргидрата *n*-фенэтидина в 300 *мл* горячей воды, добавляют 45 *г* (около 0,75 моля) мочевины (примечание 2) и нагревают (на сетке).

Если жидкость окрашивается в розовый цвет, добавляют щепотку гидросульфита натрия. Когда содержимое колбы закипит, начинает выделяться *n*-этоксифенилмочевина. После одночасового нагревания выделяется столько осадка, что раствор начинает перегреваться, и, наконец, содержимое колбы полностью затвердевает. Тогда колбу переносят на водяную баню, где нагревают еще в течение 4 часов, перемешивая время от времени ее содержимое и в случае необходимости добавляя очень немного гидросульфита натрия. После остывания дульцин отсасывают на воронке Бюхнера и трижды промывают водой порциями по 200 *мл*. Затем продукт сушат в сушильном шкафу. Фильтрат, содержащий хлоргидрат *n*-фенэтидина, можно использовать для гидролиза следующей порции фенацетина или же выделить из него свободный *n*-фенэтидин путем добавления безводного карбоната натрия и отделения образующегося масла в делительной воронке.

Выход дульцина—около 42 *г* (около 84% от теоретического).

Продукт образует бесцветные кристаллы с т.. пл. 173—174°, растворим в 800 частях воды при температуре 15° и в 50 частях воды при температуре 100°, а также в 25 частях 90%-ного спирта; плохо растворим в эфире, бензоле и хлороформе.

Примечания

1. Гидросульфит натрия противодействует окислению *n*-фенэтидина и образованию продуктов, окрашенных в розовый или красный цвет.
2. См. примечание 1 к работе 293, стр. 749.

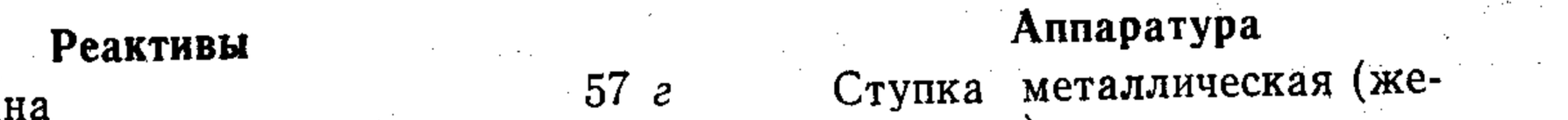
Другие методы получения

n-Этоксифенилмочевину можно получить при действии циановокислого калия на хлоргидрат *n*-фенэтидина[32], а также при действии фосгена и аммиака на фенэтидин[33].

295. *n*-ЭТОКСИФЕНИЛМОЧЕВИНА*

Из *n*-фенэтидина и циановокислого калия[32]

$$2NH_2CONH_2 + K_2CO_3 \longrightarrow 2KCNO + 2NH_3 + CO_2 + H_2O$$



Реактивы

Мочевина	57 *г*
Карбонат калия, безводный	50 *г*
n-Фенэтидин, технический	80 *г*
Соляная кислота, 10,5%-ная (не содержащая Fe)	167 *мл*
Активированный уголь	5 *г*

Аппаратура

Ступка металлическая (железная)	
Чашка фарфоровая	⌀ 20—25 *см*
Прибор для перегонки в вакууме	
Стакан толстостенный	емк. 1 *л*
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	

* Проверил T. I. Rabek.

А. Цианово̀кислый калий[34]

В металлической ступке тщательно растирают в порошок 50 *г* (0,36 моля) сухого безводного углекислого калия, затем добавляют 57 *г* (0,95 моля) мочевины и хорошо перемешивают. Сухую тонко измельченную смесь высыпают в фарфоровую чашку, которую нагревают горелкой (*под тягой*). Нагревание следует регулировать, постепенно увеличивая пламя. При достаточно сильном нагревании из смеси начинают выделяться газы. Массу, продолжающую оставаться порошкообразной, время от времени уплотняют металлическим или фарфоровым шпателем. Порошок не следует перемешивать, так как это вызывает пылеобразование и потери вещества. Масса начинает плавиться, затем затвердевает и, наконец, расплавляется в прозрачную жидкость, что сопровождается выделением большого количества газов (NH_3, CO_2, H_2O). После прекращения выделения пузырьков газа проверяют, прошла ли реакция до конца, и определяют наличие углекислого калия (примечание 1). Если сплав содержит еще K_2CO_3, можно добавить около 1 *г* мочевины и через некоторое время повторить анализ. Однако следует избегать слишком длительного нагревания (примечание 2). Горячий жидкий плав выливают в ступку и немедленно после затвердевания растирают в порошок (примечание 3).

Выход сырого цианово̀кислого калия—53 *г* (90% от теоретического).

Сырой цианово̀кислый калий (проверить его чистоту) пригоден для получения однозамещенных производных мочевины. Продукт должен содержать не менее 97—98% KCNO.

Б. Хлоргидрат *n*-фенэтидина

Технический *n*-фенэтидин непосредственно перед использованием перегоняют при обычном давлении, собирая фракцию, кипящую в пределах 250—260°, или в вакууме, собирая фракцию, кипящую в пределах 7—10°. Важно, чтобы при дальнейшей переработке можно было применять почти бесцветный продукт (примечание 4).

68,5 *г* (0,5 моля) свежеперегнанного *n*-фенэтидина растворяют в 167 *мл* 10,5%-ной соляной кислоты при охлаждении сосуда водой. Раствор хлоргидрата *n*-фенэтидина должен быть нейтральным (на бумагу конго) и почти бесцветным. В случае розовой окраски раствора следует его обесцветить путем кипячения с 5 *г* активированного угля в течение нескольких минут и фильтрования горячего раствора. Если после однократного кипячения не происходит полного обесцвечивания, нужно повторять очистку (примечание 5) до получения бесцветной или очень слабо окрашенной в желтый цвет жидкости.

Полученный раствор немеделенно подвергают дальнейшей переработке в *n*-этоксифенилмочевину.

В. *n*-Этоксифенилмочевина

45 *г* (0,55 моля) сырого цианово̀кислого калия растворяют в 70 *мл* воды, нагретой до температуры 40° (примечание 6). Немедленно после растворения теплый раствор фильтруют и сразу, при энергичном перемешивании, вливают в предварительно приготовленный бесцветный раствор хлоргидрата *n*-фенэтидина. Через несколько минут выпадает белый кристаллический осадок *n*-этоксифенилмочевины. Жидкость перемешивают еще в течение 30 минут, после чего подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на бумагу конго и нагревают до кипения в течение 30 минут. После охлаждения осадок отсасывают на воронке Бюх-

нера и тщательно промывают теплой водой (30—40°) до отрицательной реакции на ионы Cl^- в фильтрате. На всякий случай следует проверить, имеются ли в фильтрате ионы CNO^-, CN^- и NH_4^+. Проба должна быть отрицательной (примечание 7). В противном случае промывание нужно продолжать.

Промытый бесцветный мелко-кристаллический продукт высушивают при 105°. Если применявшийся раствор хлоргидрата *п*-фенэтидина был совершенно бесцветным, то полученная *п*-этоксифенилмочевина не нуждается в дальнейшей очистке.

Выход *п*-этоксифенилмочевины—90 *г* (100% от теоретического), т. пл. 173—174°.

Для получения *п*-этоксифенилмочевины в виде больших кристаллов полученный продукт можно перекристаллизовать из этилацетата, бутилацетата и других сложных эфиров, в которых он очень хорошо растворяется при нагревании. Однако перекристаллизация сопровождается большими потерями, а степень чистоты продукта при этом не повышается. Особенно трудно удалять остатки растворителя, и *п*-этоксифенилмочевина всегда обладает его запахом.

Примечания

1. Проба на наличие ионов CO_3^{--} солями бария.

2. При слишком длительном нагревании расплавленный цианововокислый калий разлагается и образуется углекислый калий.

3. Горячий цианововокислый калий гораздо легче измельчается в порошок, чем холодный, который необычайно тверд.

4. Сравнительно высокая температура кипения *п*-фенэтидина при обычном давлении почти неизбежно ведет к получению окрашенного дистиллята. Окраску трудно удалить при помощи активированного угля, и она полностью переходит в продукт.

5. Очень чистый и совершенно бесцветный раствор хлоргидрата *п*-фенэтидина можно получить путем гидролиза фенацетина рассчитанным количеством чистой 15%-ной соляной кислоты и кипячения в течение 0,5 часа в колбе с обратным холодильником, с последующей отгонкой образовавшейся уксусной кислоты.

Важно, чтобы используемый для карбамидной реакции хлоргидрат *п*-фенэтидина не содержал избытка свободной соляной кислоты, так как она разлагает цианововокислый калий. Загрязненный свободным амином препарат окрашивается на воздухе в розовый цвет и вреден для здоровья.

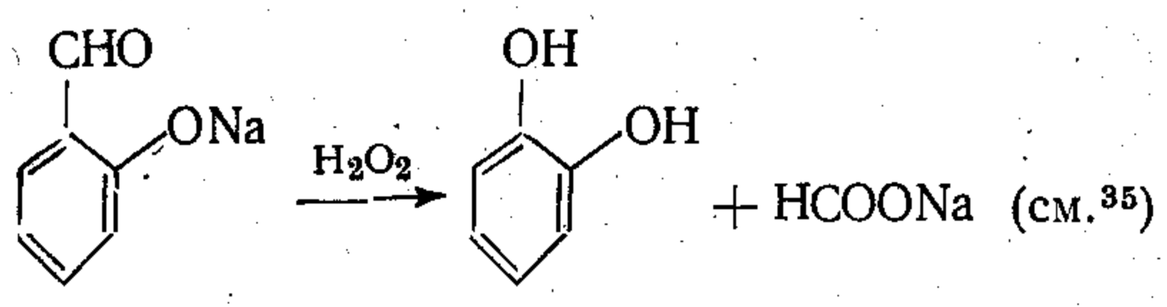
6. При длительном нагревании водного раствора цианововокислого калия или нагревании до температуры выше 50° цианововокислый калий гидролизуется. При растворении неочищенного цианововокислого калия обычно образуется небольшое количество темного осадка, который довольно трудно фильтруется.

7. Для определения наличия ионов NH_4^+ или мочевины добавляют несколько капель 0,2 н. раствора $HgCl_2$ к раствору ~0,1 *г* цианововокислого калия в 2 *мл* дистиллированной воды, после чего жидкость слегка подщелачивают несколькими каплями 2 н. NaOH. Образование белого осадка свидетельствует о наличии ионов NH_4^+ или мочевины. При отсутствии этих загрязнений образуется ярко-желтый осадок HgO.

Ионы CNO^- дают темно-голубую окраску с растворами кобальтовых солей.

Наличие ионов CN^- обнаруживают при помощи пробы на образование берлинской лазури.

296. ПИРОКАТЕХИН*



Реактивы

Салициловый альдегид (чистый)	24 *г*
Едкий натр, 1 н. раствор	200 *мл*
Перекись водорода, 3%-ная	284 *г*
Уксусная кислота	
Толуол	87 *г* (100 *мл*)

Аппаратура

Стакан химический	емк. 800 *мл*
Колба для перегонки	емк. 1 *л*
Колбы круглодонные	емк. 250 и 500 *мл*
Прибор для перегонки в вакууме	
Ступка фарфоровая	
Колба коническая	емк. 250—300 *мл*
Воронка	⌀ 12 *см*
Баня водяная	
Электрическая плитка	
Воздушный холодильник	

В стакан емкостью 800 *мл* наливают 200 *мл* (0,2 моля) 1 н. раствора NaOH и растворяют в нем при комнатной температуре 24 *г* (0,2 моля) чистого салицилового альдегида (примечание 1). К раствору добавляют 284 *г* (0,24 моля) 3%-ной перекиси водорода. Жидкость несколько темнеет, и ее температура повышается до 45—50°. Смесь оставляют на 15—20 часов, после чего добавляют несколько капель уксусной кислоты для нейтрализации небольшого избытка раствора NaOH, переливают в перегонную колбу и упаривают досуха на водяной бане, в вакууме. Твердый остаток выскребают из колбы при помощи длинного металлического шпателя, тщательно измельчают и нагревают почти до кипения со 100 *мл* толуола, которым предварительно тщательно ополаскивают перегонную колбу. Смесь фильтруют через складчатый фильтр экстрактора (рис. 181) и извлекают кипящим толуолом в течение 5 часов.

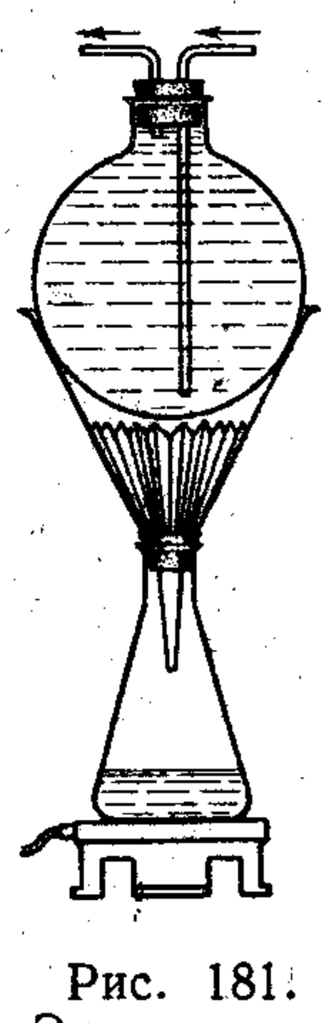


Рис. 181. Экстрактор.

Экстрактор состоит из конической колбы емкостью 250—300 *мл*, закрытой пробкой, в которую вставлена воронка диаметром 12 *см*. В эту воронку помещен складчатый фильтр, достигающий примерно половины высоты воронки. Воронка закрыта сверху круглодонной колбой (заменяющей холодильник) емкостью 500 *мл*, через которую пропускают струю холодной воды. Коническую колбу нагревают на закрытой электрической плитке. По истечении 5 часов и охлаждении содержимого колбы толуол декантируют с выделившегося пирокатехина. Остаток на фильтре тщательно измельчают и вновь извлекают полученным при декантировании толуолом, как ранее. Продукты после обоих извлечений объединяют; они представляют собой окрашенные в бурый цвет пластинки с т. пл. 104°, достаточно чисты и вполне пригодны для дальнейшего использования. Путем отгонки большей части толуола из маточного раствора можно получить вторую фракцию продукта. Чтобы получить бесцветное вещество, следует перегнать полученный пирокатехин в вакууме (т. кип. 119—121°/10 *мм* рт. ст.; 113—115°/8 *мм* рт. ст.) и перекристаллизовать из пятикратного количества толуола (примечание 2).

---

* Проверил J. Ciechanowski.

Выход: первой фракции—около 15 *г*, второй фракции—около 5 *г*, очищенного продукта—около 15—16 *г* (69—73% от теоретического).

Пирокатехин имеет вид бесцветных пластинок с т. пл. 105° и т. кип. 240°; плохо растворяется в воде, хорошо растворяется в спирте.

Примечания

1. При использовании технического салицилового альдегида выход пирокатехина значительно снижается (до 50% и ниже). Для очистки салицилового альдегида через бисульфитное соединение его помещают в бутыль, приливают двойной объем 40%-ного раствора бисульфита натрия и энергично встряхивают. Выпадает кристаллическая масса бисульфитного соединения альдегида. Бутылку оставляют на полчаса, затем кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают, несколько раз промывают спиртом, а затем эфиром. Получают пластинки с перламутровым блеском. Кристаллы переносят в круглодонную колбу, добавляют разбавленную серную кислоту и слегка нагревают на водяной бане в колбе с обратным воздушным холодильником.

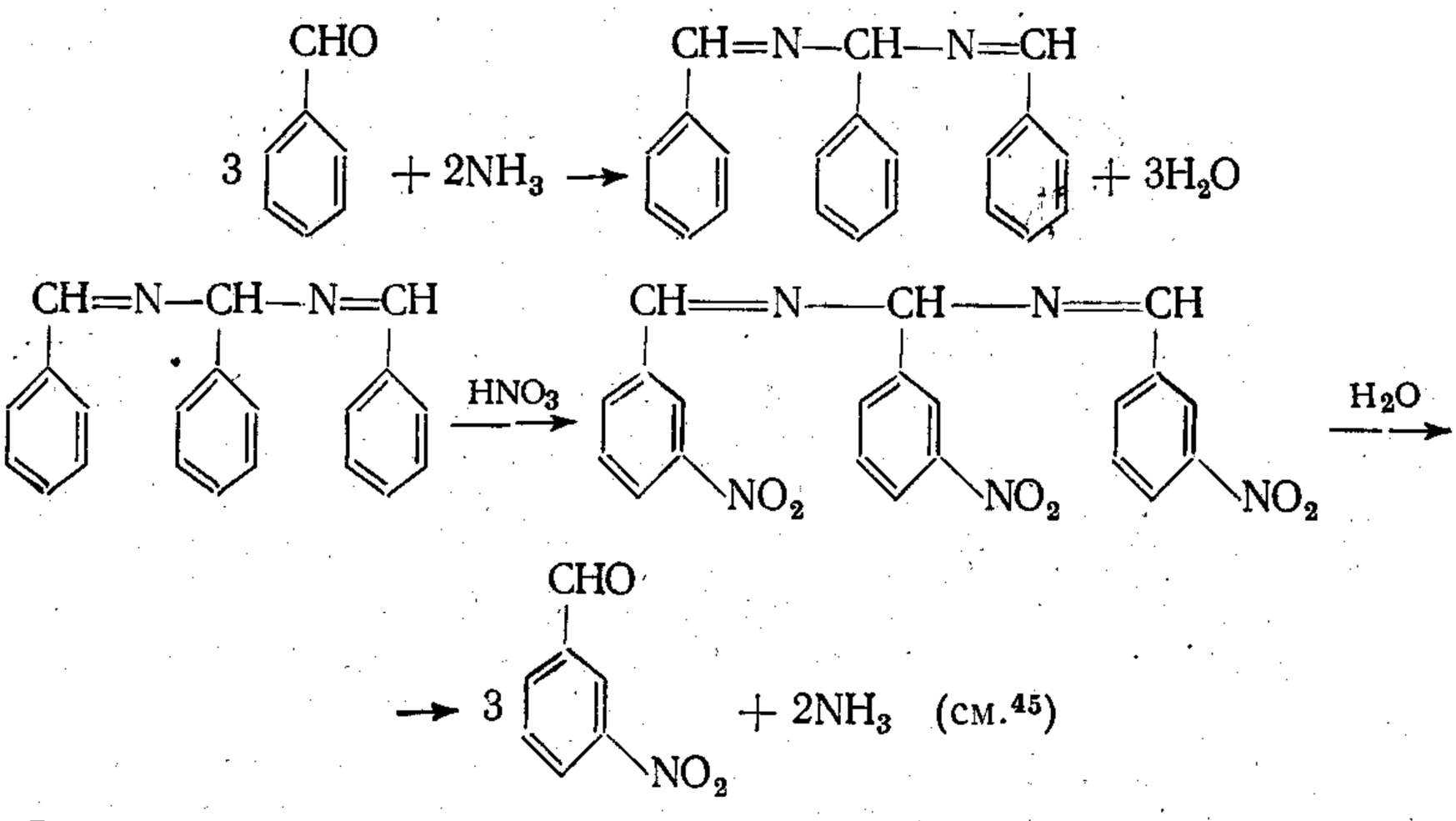
После охлаждения смеси салициловый альдегид извлекают эфиром, эфирную вытяжку сушат прокаленным сульфатом натрия, эфир отгоняют, оставшийся салициловый альдегид перегоняют, собирая фракцию, кипящую при температуре 196—197°.

2. Описанный здесь метод получения пирокатехина может быть применен почти ко всем оксиальдегидам, содержащим карбонильную и оксигруппу в орто- или пара-положении.

Другие методы получения

Пирокатехин получают путем окисления фенола[36, 37], путем деметилирования гваякола при помощи хлористого алюминия[38, 39], гидролизом *о*-галоидированных фенолов[40—43], а также путем сплавления сульфоновых соединений со щелочами[44].

297. *м*-НИТРОБЕНЗАЛЬДЕГИД*



Реактивы

Бензальдегид (см. работу 216, стр. 556)	53 *г*
Аммиак, 25%-ный раствор	90 *мл*
Серная кислота, 100%-ная	210 *г*
Серная кислота ($d=1{,}84$)	
Азотная кислота ($d=1{,}42$)	
Лед	

Аппаратура

Колба трехгорлая	емк. 500 *мл*
Мешалка с ртутным затвором	
Воронка капельная	емк. 150 *мл*
Колба Бунзена	емк. 500 *мл*
Воронка Бюхнера	
Стакан химический	емк. 800 *мл*

* Проверил B. Bielawski.

А. Гидробензамид

(1,3,5-трифенил-2,4-диазапентадиен-1,4)

(примечание 1)

В трехгорлую колбу, снабженную термометром и мешалкой, помещают 53 *г* (0,5 моля) бензальдегида, 160 *мл* воды и 50 *г* льда. Содержимое колбы охлаждают до 0° и при энергичном перемешивании приливают сразу 90 *мл* (1,2 моля) раствора аммиака. Температура смеси самопроизвольно поднимается до 10°. Затем постепенно нагревают реакционную массу на водяной бане до 40° и перемешивают в течение 12 часов при этой же температуре. Через 2 часа начинает выпадать белый осадок; после двенадцатичасового нагревания смесь охлаждают до комнатной температуры и фильтруют. Осадок промывают несколько раз водой на фильтре и сушат при 40° в сушильном шкафу с вентилятором или на воздухе (примечание 2).

Выход гидробензамида составляет 45—47 *г* (90—94,5% от теоретического).

Продукт представляет собой белые мелкие кристаллы, плавящиеся при температуре 101—103°.

Это соединение (~95%-ное) можно без дальнейшей очистки использовать для получения *м*-нитробензальдегида.

Б. *м*-Нитробензальдегид

В снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой трехгорлую колбу, содержащую 210 *г* (2,1 моля) 100%-ной серной кислоты, всыпают небольшими порциями в течение 3 часов 46 *г* (0,15 моля) сухого гидробензамида, поддерживая температуру в пределах 10—15° (примечание 3). При энергичном перемешивании гидробензамид растворяется, сбразуя бурую маслянистую жидкость. Затем смесь охлаждают извне до 0° и приливают по каплям в течение 3 часов нитрующую смесь, составленную из 40 *мл* HNO_3 ($d=1,42$) и 68 *мл* H_2SO_4 ($d=1,84$), поддерживая температуру ниже 5° (примечание 4). По окончании приливания нитрующей смеси содержимое колбы перемешивают в течение 2 часов при той же температуре, а затем выливают в 350 *мл* воды со 100 *г* льда. При этом тринитрогидробензамид гидролизуется, образуется *м*-нитробензальдегид и аммиак. Выделяющийся желтый мелкокристаллический осадок отфильтровывают, тщательно растирают с 200 *мл* холодной воды и вновь отфильтровывают; операцию повторяют и, наконец, промывают осадок водой на фильтре.

После высушивания при 40° получают светло-желтый продукт, который перекристаллизовывают из бензола или разбавленного спирта.

Выход *м*-нитробензальдегида составляет 55—58 *г* (80—85% от теоретического); т. пл. 58°.

Примечания

1. При непосредственном нитровании бензальдегида частично образуются изомеры, главным образом орто, а также продукты окисления. Защита альдегидной группы (в данном случае—при помощи аммиака) препятствует течению этих побочных процессов.

2. Гидробензамид нельзя сушить при более высокой температуре или же без доступа воздуха, так как он превращается в смолообразное вещество, из которого его не удается регенерировать.

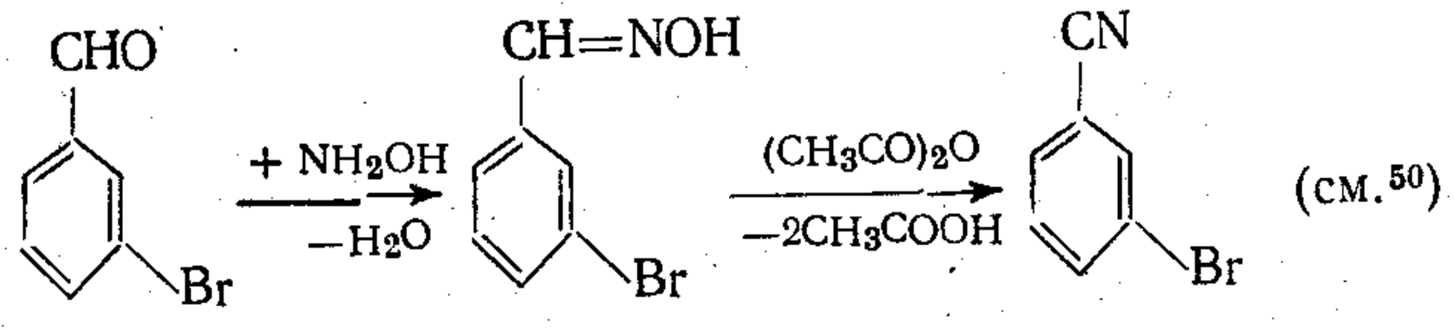
3. В присутствии влаги гидробензамид разлагается на бензальдегид и аммиак.

4. При температуре выше 5° может образовываться орто-изомер.

Другие методы получения

м-Нитробензальдегид получают, наряду с его изомерами, путем нитрования бензальдегида нитрующей смесью[46, 47] или нитратом калия[48]. Чистый альдегид образуется при электролитическом окислении *м*-нитротолуола[49].

298. *м*-БРОМБЕНЗОНИТРИЛ*



(см.[50])

Реактивы

м-Бромбензальдегид	31,8 *г*
Хлоргидрат гидроксиламина (см. работу 353, стр. 854)	14 *г*
Ацетат натрия, кристаллический	50 *г*
Этиловый спирт	100 *мл*
Уксусный ангидрид	150 *г*
Бензол	100 *мл*
Аммиак, 25%-ный раствор	

Аппаратура

2 колбы круглодонные	емк. 500
Холодильник обратный	
Холодильник Либиха	
Воронки делительные	емк. 1 *л* и 250 *мл*
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	емк. 1 *л*
Колба перегонная	емк. 50 *мл*
Колбы конические	

В круглодонной колбе емкостью 500 *мл* растворяют 31,8 *г* (0,17 моля) *м*-бромбензальдегида, 14 *г* (0,2 моля) хлоргидрата гидроксиламина и 50 *г* кристаллического ацетата натрия в смеси 150 *мл* воды и 100 *мл* этилового спирта и нагревают раствор до кипения в течение 10 часов. После окончания реакции спирт отгоняют, отделяют выделяющееся при остывании раствора густое масло и нагревают до кипения со 150 *г* (1,5 моля) уксусного ангидрида в течение 4 часов.

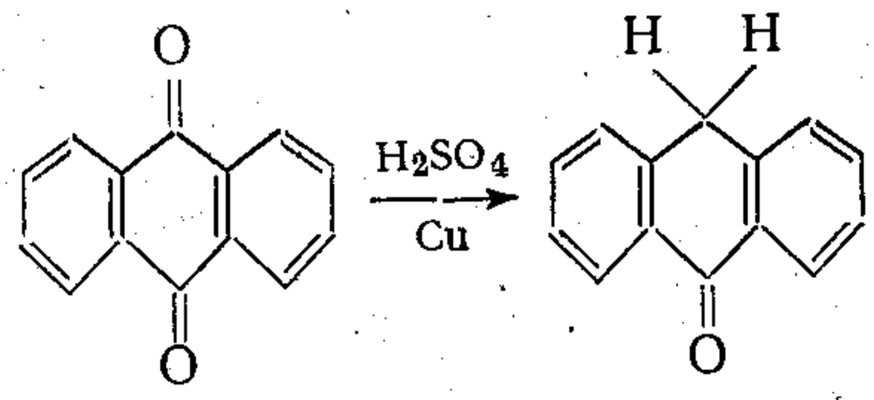
Продукт реакции выливают в 500 *мл* теплой воды и нейтрализуют 25%-ным раствором аммиака. Выделившийся осадок отфильтровывают, фильтрат экстрагируют 100 *мл* бензола. Бензольную вытяжку соединяют с осадком, бензол отгоняют и остаток перегоняют, собирая фракцию, кипящую в пределах 226—227°.

Выход *м*-бромбензонитрила составляет 19—20,2 *г* (57,9—64,3% от теоретического); т. пл. 36—37°; перегоняется с водяным паром.

Другие методы получения

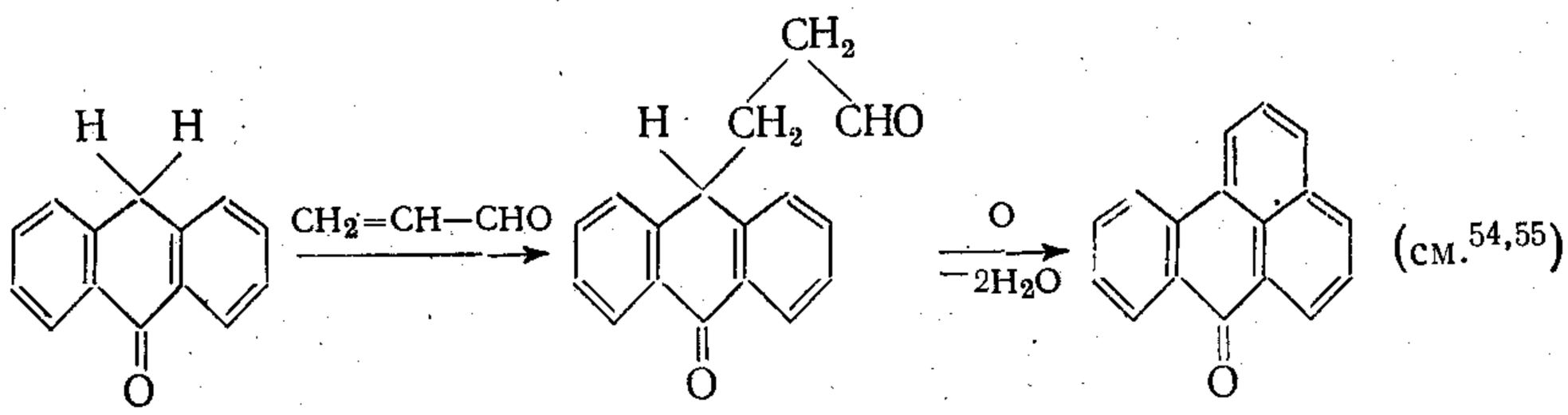
м-Бромбензонитрил можно получить путем перегонки *м*-бромбензойной кислоты с роданистым свинцом[51], путем дегидратации амида *м*-бромбензойной кислоты при помощи пятиокиси фосфора[52], а также из *м*-броманилина при помощи реакции Зандмейера[53].

299. 1,9-БЕНЗАНТРОН-10**



* Проверил J. Wolinski.

** Проверил M. Marcinkowski.



(см.[54,55])

Реактивы		Аппаратура	
Антрахинон	20,8 *г*	Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 750 *мл*
Серная кислота, концентрированная	304,0 *г*	Мешалка механическая	
Коллоидная медь, свежеприготовленная	12,7 *г*	Горшок керамический	емк. 1,5 *л*
Глицерин	27,6 *г*	Чашка фарфоровая	
Хлорбензол	150 *мл*	Воронка капельная	
Едкий натр, 1%-ный раствор	200 *мл*	Воронка Бюхнера	
Метиловый или этиловый спирт	100 *мл*	Колба Бунзена	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 750 *мл*, снабженную термометром и мешалкой, помещают 304 *г* (3,1 моля) концентрированной серной кислоты и, при энергичном перемешивании, добавляют небольшими порциями 20,8 *г* (0,1 моля) антрахинона, следя за полным его растворением.

Раствор становится кроваво-красным. После добавления всего количества антрахинона к раствору следует очень осторожно прилить 12 *мл* воды так, чтобы температура не поднималась слишком резко. Затем колбу погружают в масляную баню и, поддерживая температуру в пределах 38—42°, добавляют за 1 час 12,7 *г* (0,05 моля) свежеосажденной коллоидной меди и энергично перемешивают до полного растворения ее (примечание 1), в случае необходимости смесь нагревают до 50°. При этой температуре начинают приливать из капельной воронки 27,6 *г* (0,3 моля) глицерина, растворенного в 22 *мл* воды. Температура поднимается, но не должна превышать 90° (примечание 2). Затем раствор нагревают в течение ~1,5 часа, повышая температуру до 120° таким образом, чтобы она возрастала на 1° за 3 минуты. При этой температуре перемешивают еще 3 часа, причем по истечении двух часов берут пробу и определяют содержание непрореагировавшего антрахинона (примечание 3).

Если антрахинон отсутствует, раствор охлаждают до 70°, выливают в 1200 *мл* кипящей воды, кипятят несколько минут, после чего оставляют на несколько часов. После полного остывания раствора осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой до нейтральной реакции и сушат.

Выход продукта конденсации составляет 20—21 *г* (около 87% от теоретического).

Полученный продукт окрашен в темно-зеленый цвет. Для очистки его заливают 200 *мл* 1%-ного раствора едкого натра, кипятят в течение 30—40 минут, затем отфильтровывают, промывают до нейтральной реакции и сушат.

Высушенный продукт (можно использовать неочищенный продукт; при этом затрачивают несколько больше хлорбензола, но значительно сокращают время синтеза) помещают в колбу с обратным холодильником и заливают 150 *мл* хлорбензола. Смесь нагревают до кипения, добавляют около 5 *г* актированного угля, кипятят 5 минут и фильтруют горячей. После выпадения бензантрона (светло-желтого цвета) его отфильтровывают,

промывают на фильтре спиртом и сушат. Хлорбензол можно использовать для дальнейшей кристаллизации, но не больше чем 2—3 раза. После этого его следует перегнать.

Выход 1,9-бензантрона-10 составляет 17—17,5 *г* (около 75% от теоретического).

Полученный продукт—желтый или желто-зеленый мелкокристаллический порошок, т. пл. 170°; с концентрированной серной кислотой дает кроваво-красное окрашивание с очень сильной оранжевой флуоресценцией; не растворяется в разбавленных кислотах и щелочах.

Примечания

1. Применяемая для восстановления медь обязательно должна полностью раствориться. Если растворение меди идет очень трудно, раствор следует слегка нагреть и после растворения меди охладить до 50°. При более высокой температуре нельзя добавлять глицерин.

2. Температура является очень важным фактором при добавлении глицерина. Верхним пределом является температура 123°. В результате даже небольшого перегрева смеси продукт в последней стадии реакции окрашен не в желто-зеленый, а в зеленовато-черный цвет и с большим трудом поддается очистке. Наблюдается осмоление части глицерина; смола прочно соединяется с бензантроном, и ее не удается отделить при перекристаллизации.

3. Пробу (около 5 *мл*) заливают водой, подщелачивают и добавляют к ней гидросульфит натрия, после чего слегка нагревают. При наличии антрахинона раствор приобретает красный цвет.

Другие методы получения

1,9-Бензатрон-10 может быть получен из фенил-1-нафтилкетона путем сплавления с $AlCl_3$[56] или из 2-α-нафтилбензойной кислоты путем действия сперва PCl_5, а затем $AlCl_3$[57].

300. ТИОБЕНЗАМИД*

$$C_6H_5CN + H_2S \longrightarrow C_6H_5CSNH_2 \quad (см.^{58})$$

Реактивы		Аппаратура	
Бензонитрил (см. работу 170, стр. 470)	10,3 *г*	Колба круглодонная	емк. 150 *мл*
Этиловый спирт	20 *мл*	Насадка для перегонки в вакууме	
Аммиак, насыщенный спиртовой раствор	40 *мл*	Холодильник Либиха	
Сероводород (из аппарата Киппа)		Приемник	
		Рубашка для обогрева воронки	
		Воронка Бюхнера	
		Колба Бунзена	

В крулодонную колбу емкостью 150 *мл*, снабженную насадкой для насыщения сероводородом, помещают раствор 10,3 *г* (0,1 моля) бензонитрила в 20 *мл* этилового спирта и 40 *мл* насыщенного спиртового раствора аммиака. Полученную смесь насыщают в течение нескольких часов сероводородом, охлаждая колбу водой со льдом. Насыщенный раствор оставляют на ночь в холодильнике. Растворитель отгоняют в вакууме. Остаток, являющийся неочищенным тиоамидом бензойной кислоты, растворяют в 150 *мл* горячей воды и фильтруют горячим. Выпавшие после остывания фильтрата кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают холодной водой. Отфильтрованные кристаллы

* Проверил J. Michalski.

после высушивания в сушильном шкафу (температура около 80°) плавятся при температуре 115—116°.

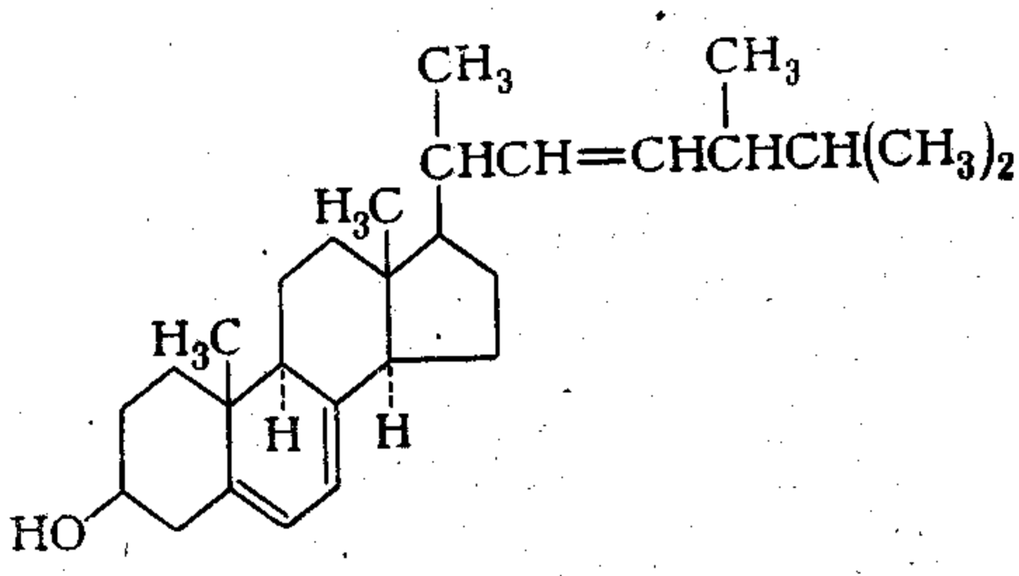
Выход тиобензамида—12,9 *г* (95% от теоретического).

Продукт имеет вид длинных желтых игл с характерным запахом.

Другие методы получения

Тиобензамид можно получить путем нагревания смеси бензальдегида, серы и аммиака[59], путем взаимодействия аммиака с О-этиловым эфиром тиобензойной кислоты[60] или путем нагревания нитрила или амида бензойной кислоты с сернистым алюминием[61].

301. ЭРГОСТЕРИН*



Реактивы		Аппаратура	
Сухие дрожжи	300 *г*	Колбы круглодонные	емк. 250 *мл* и 2 *л*
Едкий натр	250 *г*		
Этиловый эфир	500 *мл*	Колба перегонная	емк. 1 *л*
Этиловый спирт	350 *мл*	Холодильник воздушный	дл. ~1 *м*
Бензол	50 *мл*	Холодильник Либиха	
Активированный уголь		Алонж	
		Воронка делительная	емк. 2 *л*
		Баня водяная	
		Воронка Бюхнера	
		Колба Бунзена	
		Колба коническая	емк. 500 *мл*

К 300 *г* сухих дрожжей, помещенных в круглодонную колбу емкостью 2 *л*, снабженную воздушным холодильником, приливают раствор 250 *г* едкого натра в 850 *мл* воды. Колбу нагревают, полностью погрузив в водяную баню, в течение 35 часов при температуре, близкой к температуре кипения. При этом колбу следует часто встряхивать (примечание 1).

Полученную в результате гидролиза густую массу (примечание 2) переносят после охлаждения в делительную воронку емкостью 2 *л* и извлекают 500 *мл* этилового эфира. Эфирный слой (примечание 3) переливают в перегонную колбу емкостью 1 *л* и растворитель отгоняют при нагревании на водяной бане. Регенерированный эфир используют для повторного извлечения. Эту операцию повторяют трижды (примечание 4). Полученный таким образом в перегонной колбе сырой эргостерин растворяют после окончательной отгонки эфира в 300 *мл* кипящего спирта и раствор охлаждают в холодильнике до —5°. Выпадают кристаллы моногидрата эргостерина, которые отсасывают на воронке Бюхнера. Продукт растворяют в 100 *мл* смеси бензола и этанола (1 : 1) при кипячении в течение 10 минут с активированным углем, отфильтровывают уголь и охлаждают в холодильнике до температуры —5°. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат.

Выход эргостерина—2 *г*; выход зависит от качества и сорта применяемых дрожжей (примечание 5).

---

* Проверили H. Weyna, E. Borowski, Z. Ledóchowski.

Эргостерин хорошо растворим в спирте, этиловом эфире, ацетоне, бензоле, петролейном эфире и других растворителях жиров, но нерастворим в воде; оптически активен; он представляет собой бесцветные иголки с т. пл. 157°.

Примечания

1. Время гидролиза можно сократить, применив интенсивное механическое перемешивание.

2. Эту массу, являющуюся главным образом раствором мыла, образующегося во время гидролиза, можно разбавить водой, помня, однако, что при этом увеличивается расход эфира для экстракции.

3. Точное отделение эфирного слоя затруднено из-за склонности этой смеси к образованию эмульсии (наличие мыла).

4. Иногда необходимо применять дополнительную порцию эфира.

5. Единственным способом получения эргостерина является извлечение его из природного сырья. Легкодоступным и чаще всего применяемым сырьем служат дрожжи. Для увеличения выхода перед собственно экстракцией проводят процесс разрушения структуры дрожжевых клеток, причем применяют нагревание с водным раствором гидроокиси или карбоната щелочного металла в открытом сосуде[62] или при повышенном давлении[63, 64]; нагревание со спиртовым раствором гидроокиси щелочного металла[65]; автолиз[66] и замораживание при помощи сухого льда[67].

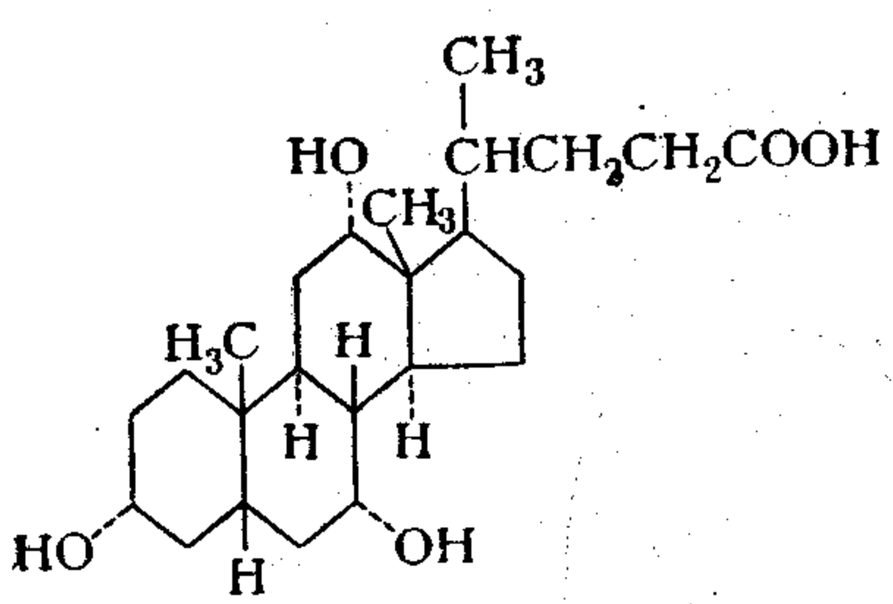
Применяются также методы непосредственного извлечения, без предварительной переработки сырья[68].

Для экстрагирования используют растворители жиров, чаще всего бензол, эфир и ацетон. Благодаря предварительной обработке сырья при помощи щелочей содержащиеся в клетках жиры подвергаются омылению и не переходят в экстракт. В других случаях полученную вытяжку освобождают от жиров.

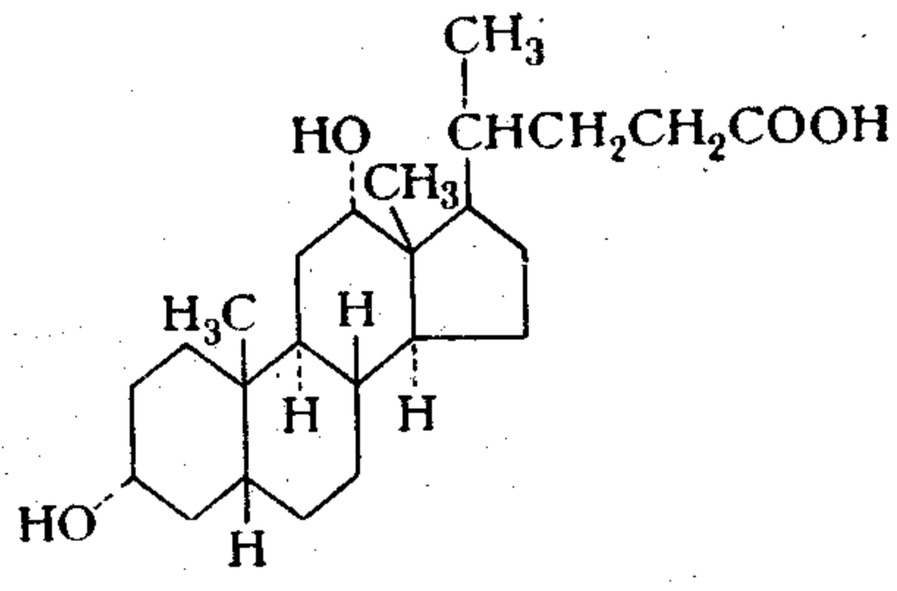
Другие методы получения

Описаны методы получения эргостерина из других видов сырья, например из отходов при получении дрожжевого экстракта[69], из грибницы белых грибов (Boletus edulis)[63], из мицелия плесневых грибков, например Aspergillus niger[70], а в последнее время также из отходов при производстве пенициллина Penicillium notatum var. Chrysogenum[71].

302. ХОЛЕВАЯ И ДЕЗОКСИХОЛЕВАЯ КИСЛОТЫ*



Холевая кислота



Дезоксихолевая кислота

* Проверил B. Bobrański.

Реактивы

Бычья желчь	3 *кг*
Едкий натр	220 *г*
Соляная кислота, 30%-ная	760 *г*
Хлористый магний $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	86,5 *г*
Метиловый спирт	1360 *мл*
Уксусная кислота, 60%-ная	90 *мл*
Этиловый спирт	150 *г*

Аппаратура

Чашка железная или кастрюля, неэмалированная	емк. 5 *л*
Кастрюля эмалированная	емк. 5 *л*
Воронка Бюхнера с льняным фильтром	
Колба Бунзена	емк. 1 *л*
Чашка эмалированная	емк. 3 *л*
Ступка фарфоровая	емк. 0,5 *л*
Банка Векка	емк 250 *мл*
Колба коническая	емк. 100 *мл*
Холодильник обратный, коротский	

3 *кг* бычьей желчи и 180 *г* едкого натра нагревают до слабого кипения в течение 30 часов в железной неэмалированной кастрюле, возмещая время от времени испаряющуюся воду. Затем горячий раствор переносят в эмалированную кастрюлю емкостью 5 *л* и, при перемешивании, приливают техническую соляную кислоту до слабощелочной реакции на фенолфталеин (около 540 *г* 30%-ной соляной кислоты). Охлажденный раствор подкисляют соляной кислотой на конго (около 80 *г* кислоты), в результате чего желчные кислоты выделяются в виде смолистой медленно затвердевающей массы. Через несколько часов декантируют жидкость, оставшуюся смесь желчных кислот дважды растирают с водой при температуре 30—40°, охлаждают и вытяжку декантируют.

Для очистки и отделения холевой кислоты от дезоксихолевой сырую смесь кислот вносят небольшими порциями, при перемешивании стеклянной палочкой, в 180 *мл* кипящего 10%-ного раствора едкого натра, помещенного в эмалированную кастрюлю емкостью 5 *л*. Если через 10 минут желчные кислоты полностью не растворятся, добавляют еще немного раствора едкого натра (примечание 1). Полученный раствор разбавляют до объема 1,8 *л*, нагревают до кипения и приливают к нему соляную кислоту до слабощелочной реакции на фенолфталеин. Затем смесь нагревают до 90—100°, приливают раствор 14,5 *г* хлористого магния ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) в 10 *мл* кипящей воды и перемешивают в течение одного часа. Выделяется небольшое количество темного маслянистого осадка, который отфильтровывают на воронке Бюхнера через фильтр из плотного льняного полотна или брезента, промывают небольшим количеством воды и отбрасывают (примечание 2).

Фильтрат нагревают до кипения, добавляют раствор 72 *г* хлористого магния в 80 *мл* кипящей воды и нагревают 1 час, при перемешивании, до 95—100°. По истечении 0,5 часа начинает выделяться кристаллический осадок и жидкость постепенно загустевает. Полученную массу охлаждают до 25—30°, а выделенную магниевую соль дезоксихолевой кислоты отфильтровывают через большую воронку Бюхнера, промывают небольшим количеством холодной воды, сушат и сохраняют для дальнейшей переработки. Фильтрат, полученный после отделения магниевой соли дезоксихолевой кислоты, помещают в кастрюлю емкостью 3—4 *л* и к нему добавляют техническую соляную кислоту до кислой реакции на бумагу конго (около 60 *г*). Через 3 часа отделяют выделившуюся смесь желчных кислот от жидкости и дважды растирают ее с горячей водой, после чего охлаждают и сливают воду. Для полного удаления воды массу нагревают на водяной бане в чашке; при этом ее приминают металлическим шпателем, сливают воду, а затем полностью высушивают массу (примечание 3).

Охлажденную и высушенную холевую кислоту измельчают, взвешивают и смешивают в банке Векка с равным объемом безводного метилового спирта, при комнатной температуре, до получения однородной жидкой взвеси, которую оставляют на 48 часов при 0° в закрытом сосуде. Затем

кристаллы отфильтровывают, растирают с половиной ранее употребленного количества метилового спирта при 0° и снова отфильтровывают. Эту операцию повторяют еще трижды, после чего получают почти бесцветную холевую кислоту, которую сушат на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 120°; неочищенная холевая кислота плавится при 190—192° (примечание 4).

Неочищенную магниевую соль дезоксихолевой кислоты растворяют в четырехкратном объеме кипящей 60%-ной уксусной кислоты и оставляют на 48 часов для кристаллизации. После охлаждения до температуры около 5° выделившуюся дезоксихолевую кислоту отфильтровывают и промывают небольшим количеством 60%-ной уксусной кислоты, охлажденной до 0°. Неочищенную дезоксихолевую кислоту сушат на воздухе, а затем в сушильном шкафу при температуре 50°. Фильтрат выливают в десятикратный объем воды, выделившуюся в виде смолы холевую кислоту отфильтровывают, промывают водой, сушат, измельчают и очищают (как указано выше) путем растирания с метиловым спиртом, получая таким образом дополнительную порцию холевой кислоты.

Средний выход неочищенной холевой кислоты с т. пл. 190—192° составляет 75—100 *г*, а неочищенной дезоксихолевой кислоты с т. пл. 172—174°—около 15 *г*.

Сырую холевую кислоту очищают путем двукратной перекристаллизации из шестикратного (по весу) количества 70%-ного метилового спирта.

Сырую дезоксихолевую кислоту очищают путем двукратной перекристаллизации из семикратного (по весу) количества 70%-ного этилового спирта.

Холевая кислота представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с горьким вкусом; нерастворима в воде, легко растворима в этиловом спирте и эфире, труднее—в метиловом спирте; т. пл. 197°. Дезоксихолевая кислота—бесцветное кристаллическое вещество с горьким вкусом, т. пл. 190°, нерастворима в воде, растворима в спирте и эфире.

Примечания

1. Количество едкого натра, необходимое для растворения желчных кислот, тем больше, чем больше их содержание в желчи. Содержание желчных кислот в желчи зависит от многих факторов, например от времени года, корма, получаемого животным, и т. п.

2. Этот осадок содержит лишь очень небольшое количество желчных кислот с адсорбированными на их поверхности жировыми веществами.

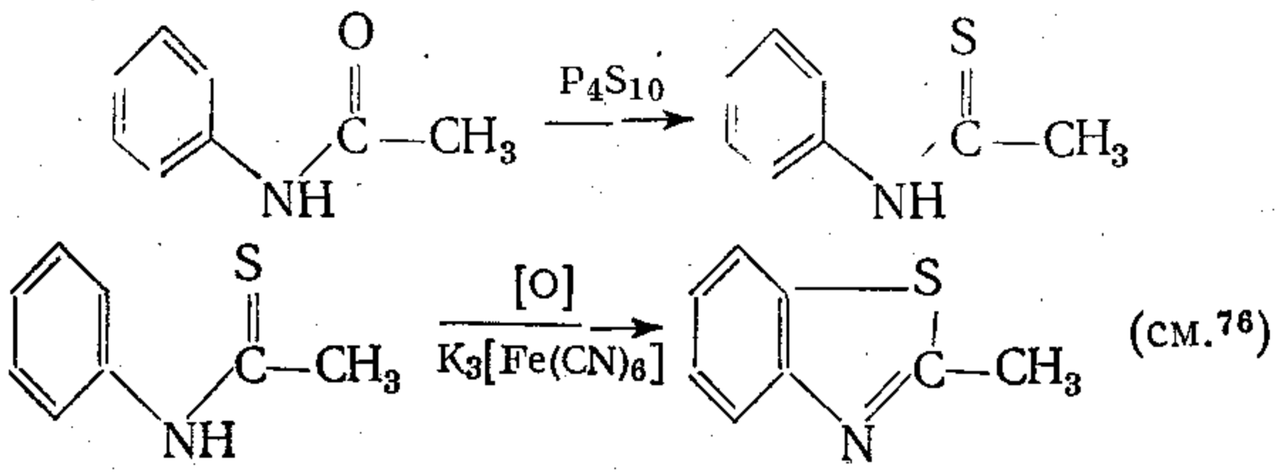
3. Воду следует удалить полностью, чтобы при последующей очистке метиловым спиртом она не разбавляла его и не понижала его способности растворять смолообразные загрязнения.

4. После отгонки метилового спирта из фильтрата получают остаток (содержащий еще желчные кислоты и их метиловые эфиры), из которого можно выделить желчные кислоты, добавляя его к следующей порции перерабатываемой желчи.

Другие методы очистки

Холевую кислоту можно отделить от дезоксихолевой кислоты, действуя на смесь хлористым барием, а очистить холевую кислоту можно перекристаллизацией из этилового спирта[72]. Кислоты можно разделить также путем перекристаллизации их смеси из 60%-ной уксусной кислоты[73]. Загрязняющие неочищенную холевую кислоту желчные пигменты и жирные кислоты можно удалить, извлекая их толуолом при температуре 40—50°[74, 75].

303. 2-МЕТИЛБЕНЗТИАЗОЛ



(см.[76])

Реактивы

Ацетанилид (см. работу 124, стр. 390)	54 *г*
Пятисернистый фосфор	33 *г*
Толуол, безводный	250 *мл*
Едкий натр	45 *г*
Железосинеродистый калий	120 *г*
Этиловый эфир	150 *мл*
Соляная кислота	
Углекислый газ (из баллона)	

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 1 *л*
Механическая мешалка с ртутным затвором	
Холодильник обратный	
Чашка фарфоровая	
Стакан химический	емк. 2 *л*
Воронка делительная	
Прибор для перегонки с водяным паром	
Колба Клайзена	емк. 50 *мл*
Баня масляная	

А. Тиоацетанилид

В трехгорлой колбе емкостью 1 *л*, снабженной обратным холодильником, механической мешалкой с ртутным затвором и трубкой для внесения пятисернистого фосфора, закрывающейся пробкой, растворяют 54 *г* (0,4 моля) чистого сухого ацетанилида в 250 *мл* толуола, высушенного над хлористым кальцием. Пускают мешалку и, нагревая колбу на масляной бане (температура бани 110°), добавляют небольшими порциями в течение 30 минут 33 *г* (0,0743 моля P_4S_{10}) тонко измельченного пятисернистого фосфора. Затем сливают толуольный раствор со смолистого осадка в перегонную колбу и отгоняют толуол, нагревая на масляной бане (температура бани 120—130°). Остаток переносят в фарфоровую чашку и удаляют из него оставшийся толуол в сушильном шкафу при температуре 100°.

Получают 38 *г* сырого тиоацетанилида.

Для очистки тиоацетанилид растворяют в 300 *мл* 8%-ного раствора едкого натра, приливают разбавленную соляную кислоту до слабого помутнения, затем насыщают углекислым газом и осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера.

Получают 30 *г* тиоацетанилида с т. пл. 75—76°, достаточно чистого для дальнейшей переработки.

Б. 2-Метилбензтиазол

В стакане емкостью 2 *л* растворяют 30 *г* (0,2 моля) тиоацетанилида в 250 *мл* 6%-ного раствора едкого натра. Стакан ставят в сосуд со льдом и приливают 600 *мл* охлажденного льдом 20%-ного водного раствора железосинеродистого калия. В течение 2 часов через смесь продувают воздух при помощи компрессора и оставляют смесь на 24 часа. Выделившееся масло извлекают эфиром, эфирную вытяжку сушат над хлористым кальцием и после отгонки эфира перегоняют в вакууме (примечание 1).

---

* Проверила J. Smolińska.

Выход 2-метилбензтиазола—9 *г* (30% от теоретического).
Продукт имеет вид желтого масла.

Примечание

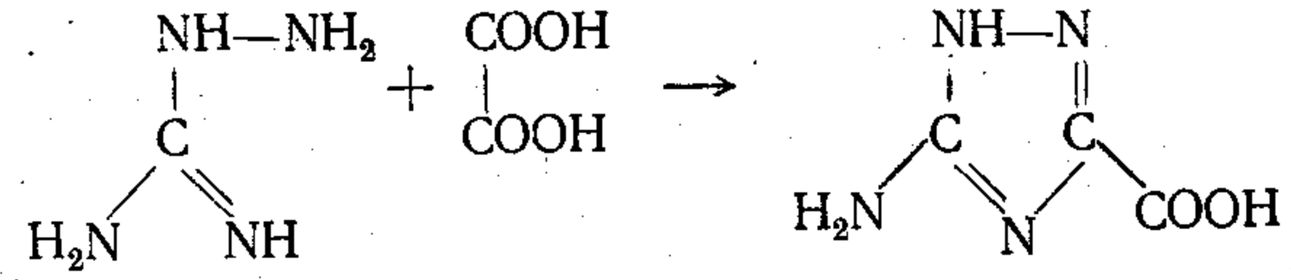
1. Температура кипения 2-метилбензтиазола: 238—240°/760 *мм* рт. ст.; 128°/25 *мм* рт. ст.; 110°/10 *мм* рт. ст.; 100°/7 *мм* рт. ст.

Другие методы получения

Тиоацетанилид получают взаимодействием метилмагнийиодида с фенилгорчичным маслом в эфирном растворе с последующим разложением продукта реакции разбавленной серной кислотой и льдом[77]; путем сплавления ацетанилида с пятисернистым фосфором (при нагревании на водяной бане[76]); взаимодействием ацетанилида с пятихлористым фосфором, обработанным сероводородом в среде сухого бензола[78].

2-Метилбензтиазол получают, сплавляя ацетанилид с серой, затем с едким кали и нагревая продукт реакции с уксусным ангидридом до кипения[79].

304. 3-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛКАРБОНОВАЯ-5 КИСЛОТА*



Реактивы

Карбонат аминогуанидина	75 *г*
Щавелевая кислота, кристаллическая	95 *г*
Карбонат калия, безводный	12 *г*
Серная кислота, 10%-ная	25 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 1 *л*
Холодильник обратный	
Баня водяная	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Воронка	

В круглодонную колбу емкостью 1 *л* помещают 75 *г* (0,55 моля) карбоната аминогуанидина и 500 *мл* воды; нагревают до температуры 60° и порциями вносят 95 *г* (0,75 моля) щавелевой кислоты. Затем смесь нагревают с обратным холодильником в течение 8 часов на кипящей водяной бане; после охлаждения до 70° добавляют 12 *г* карбоната калия и вновь нагревают в колбе с обратным холодильником в течение 8 часов на водяной бане. Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр и фильтрат при энергичном перемешивании подкисляют 25 *мл* 10%-ной серной кислоты. Осажденную 3-амино-1,2,4-триазолкарбоновую-5 кислоту отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат при температуре 80°.

Выход 3-амино-1,2,4-триазолкарбоновой-5 кислоты—около 45 *г* (82% от теоретического).

Продукт представляет собой кристаллическое соединение, содержащее 0,5 моля H_2O; плавится при 182—183° с разложением.

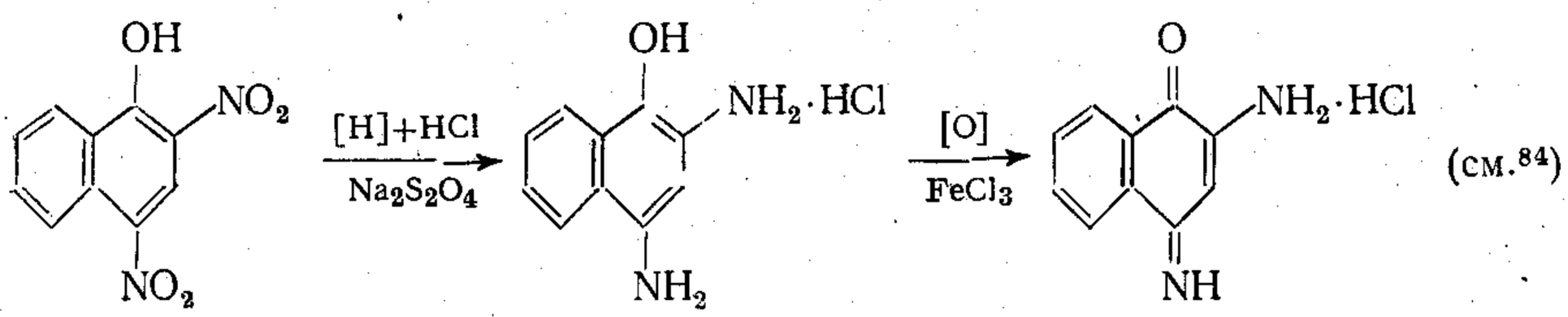
Другие методы получения

3-Амино-1,2,4-триазолкарбоновую-5 кислоту получают также из углекислого аминогуанидина и щавелевой кислоты, но образовавшийся оксалиламиногуанидин нагревают с раствором карбоната натрия[80]. Кроме того, этот продукт можно получить путем нагревания диазоуксусного эфира с концентрированным раствором едкого кали[81—83].

---

* Проверила B. Skowrońska-Serafinowa.

305. 2-АМИНОНАФТОХИНОНИМИН-1,4*



(см.[84])

Реактивы		Аппаратура	
2,4-Динитронафтол-1 (желтый Марциуса)	7 *г*	Стаканы химические	емк. 100, 250 и 400 *мл*
Гидросульфит натрия	47 *г*	Мешалка механическая	
Соляная кислота, концентрированная	22 *мл*	Баня со льдом	
Хлорное железо, шестиводное	143 *г*	Воронка Бюхнера	
		Колба Бунзена	

А. 2,4-Диаминонафтол-1

В стакан емкостью 400 *мл*, снабженный механической мешалкой, помещают 200 *мл* воды, 7 *г* (0,03 моля) 2,4-динитронафтола-1 и, при перемешивании, порциями добавляют 45 *г* гидросульфита натрия. После добавления всего количества восстановителя перемешивают еще 10 минут, затем охлаждают стакан льдом. Одновременно в стакане на 100 *мл* готовят раствор 6 *мл* концентрированной соляной кислоты в 25 *мл* воды.

Хорошо охлажденную реакционную массу фильтруют через воронку Бюхнера, следя за тем, чтобы осадок не соприкасался с воздухом в отсутствие восстановителя, так как он очень быстро окисляется (темнеет). Осадок промывают 1%-ным раствором гидросульфита натрия, быстро отсасывают и тотчас переносят в стакан с раствором соляной кислоты, тщательно перемешивая, чтобы амин возможно скорее растворился.

Полученный темный раствор содержит взвесь серы; его быстро фильтруют через слой активированного угля толщиной 2—3 *мм*, помещенный на смоченном водой фильтре на воронке Бюхнера (примечание 1).

Б. 2-Аминонафтохинонимин-1,4[85]

Раствор хлоргидрата 2,4-диаминонафтола-1 помещают в стакан емкостью 250 *мл* и, при перемешивании палочкой, приливают раствор 143 *г* хлорного железа в 54 *мл* воды, а затем 16 *мл* концентрированной соляной кислоты. После охлаждения и потирания в течение нескольких минут палочкой о стенки стакана выпадает темно-красный осадок хлоргидрата аминонафтохинонимина. Его отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают 10—20 *мл* 10%-ной соляной кислоты.

Выход 2-аминонафтохинонимина-1,4 составляет 4 *г* (80% от теоретического).

Для очистки сырой продукт растворяют в 6 *мл* воды, содержащей несколько капель концентрированной соляной кислоты, слегка нагревают, встряхивают с углем, фильтруют через воронку Бюхнера, добавляют небольшими порциями концентрированную соляную кислоту до начала кристаллизации и охлаждают льдом.

Примечание

1. 2,4-Диаминонафтол-1 в свободном состоянии неизвестен. Его соли с кислотами нестойки и в растворах легко окисляются в 2-аминонафтохинонимин-1,4.

---

* Проверила B. Skowronska-Serafinowa.

Другие методы получения

2,4-Диаминонафтол-1 получают путем восстановления 2,4-динитронафтала-1 оловом и соляной кислотой[85, 86]. 2-Аминонафтохинонимин-1,4 получают также путем окисления щелочного раствора 2,4-диаминонафтола-1 кислородом воздуха[86].

306. ЛЕВУЛИНОВАЯ КИСЛОТА ИЗ САХАРОЗЫ*

$$\underset{\text{сахароза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{фруктоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow CH_3COCH_2CH_2COOH + HCOOH + H_2O \quad (\text{см.}^{87,88})$$

Реактивы

Сахароза	100 *г*
Соляная кислота ($d=1{,}19$)	25 *мл*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Баня масляная	
Холодильник обратный	
Воронка	
Колба Клайзена	емк. 100 *мл*
2 приемника круглодонных	емк. 50 *мл*

Смесь 100 *г* (0,3 моля) сахарозы, 100 *мл* воды и 25 *мл* концентрированной соляной кислоты нагревают в круглодонной колбе емкостью 500 *мл* на масляной бане при температуре 110—115° в течение 24 часов. Выделившийся осадок отфильтровывают и трижды промывают кипящей водой (по 30 *мл*). Объединенные фильтраты упаривают в вакууме (15 *мм* рт. ст.) при нагревании на кипящей водяной бане. Для удаления остатков летучих кислот дважды добавляют по 20 *мл* воды и вновь упаривают (как ранее). Темный остаток перегоняют в вакууме (15 *мм* рт. ст.) при нагревании на масляной бане, собирая фракцию, кипящую при температуре 146—150°. Она содержит почти чистую левулиновую кислоту. Перегонка кислоты в более высоком вакууме позволяет получить более чистый продукт, который после охлаждения во льду закристаллизовывается; т. пл. 35°.

Выход левулиновой кислоты—14 *г* (43% от теоретического).

Другие методы получения

Левулиновую кислоту можно получать из различных гексоз путем нагревания с минеральными кислотами[89].

307. *d*-ГАЛАКТОЗА ИЗ МОЛОЧНОГО САХАРА

$$\underset{\text{лактоза}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \qquad \underset{\text{галактоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

Реактивы

Молочный сахар (лактоза)	100 *г*
Серная кислота, концентрированная	3 *мл*
Гидрат окиси бария	15 *г*
Уксусная кислота, ледяная	103 *мл*
Метиловый спирт	10 *мл*
Этиловый эфир	10 *мл*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Холодильник обратный	
Воронка	
Колба Клайзена	емк. 300 *мл*
Колба коническая	емк. 300 *мл*

Смесь 250 *мл* воды, 3 *мл* концентрированной серной кислоты и 100 *г* (0,3 моля) молочного сахара кипятят в течение 2 часов в круглодонной колбе емкостью 500 *мл* с обратным холодильником. Затем к горячей, но не кипящей смеси осторожно добавляют около 1 *г* активированного угля, перемешивают и нейтрализуют ~15 *г* гидрата окиси бария по бумаге

* Проверил J. Grochowski.

конго. Гидрат окиси бария добавляют в виде насыщенного горячего водного раствора. Осадок отфильтровывают, к фильтрату добавляют 3 *мл* ледяной уксусной кислоты и упаривают в вакууме (10 *мм* рт. ст.) до объема 60 *мл* при нагревании на водяной бане с температурой 40—45° (примечание 1). К образовавшемуся теплому сиропу добавляют 100 *мл* ледяной уксусной кислоты, смесь охлаждают льдом и добавляют в качестве затравки кристаллик галактозы (или потирают стенки сосуда стеклянной палочкой до появления мелких кристаллов). По истечении 24 часов выделившиеся кристаллы отфильтровывают, промывают их несколькими миллилитрами холодной ледяной уксусной кислоты, несколькими миллилитрами метилового спирта при температуре 0° и, наконец, несколькими миллилитрами эфира.

Выход *d*-галактозы—около 23 *г* (42% от теоретического); т. пл. 164—166°.

Чистоту *d*-галактозы определяют, измеряя ее удельное вращение ($[\alpha]_D^{20}$), которое составляет 81,5°.

Примечание

1. В случае превышения указанной температуры выход уменьшается и кристаллизация затрудняется.

Другие методы получения

Галактозу можно получить из некоторых видов камеди длительным нагреванием с 2%-ной серной кислотой[90].

ЛИТЕРАТУРА

1. Kamm, Matthews, J. Am. Pharm. Assoc., **11**, 599 (1922); C., **1923**, I, 1497.
2. В. Е. Тищенко, ЖРФХО, **38**, 394 (1906).
3. Gomberg, Buchler, J. Am. Chem. Soc., **42**, 2059 (1920).
4. Scelba, Bull. chim. farm., **62**, 33 (1923); C., **1923**, III, 1074, C. A., **17**, 2166 (1923).
5. Cannizzaro, Ann., **90**, 254 (1854).
6. L. v. Wissel, B. Tollens, Ann., **272**, 293 (1893).
7. H. Schiff, Ann., **239**, 374 (1887).
8. В. М. Родионов, А. М. Федорова, ЖОХ, **7**, 947 (1937).
9. Н. Н. Зинин, Ann., **34**, 186 (1840).
10. Smith, Am. Chem. J., **22**, 253 (1899).
11. A. McKenzie, H. Wren, J. Chem. Soc., **93**, 311 (1908).
12. Ullmann, Bielecki, Ber., **34**, 2176 (1901).
13. W. H. Perkin, J. Chem. Soc., **47**, 240 (1881).
14. R. Stoerner, F. Grimm, E. Laage, Ber., **50**, 959 (1917).
15. S. Lindenbaum, Ber., **50**, 1270 (1917).
16. D. Lipkin, T. D. Stewart, J. Am. Chem. Soc., **61**, 3295 (1939).
17. Pechmann, Ber., **17**, 2543 (1884).
18. Pechmann, Ann., **261**, 155 (1891).
19. Ingold, Nickolls, J. Chem. Soc., **1922**, 1642.
20. Р. Адамс, Чайльс, Рассвейлер, Синтезы органических препаратов, т. 1, Издатинлит, 1949, стр. 70.
21. Willstätter, Pfannenstiehl, Ann., **422**, 5 (1921).
22. F. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 1930, S. 85.
23. T. L. Davis, H. W. Underwood, J. Am. Chem. Soc., **44**, 2603 (1922).
24. J. Thiele, E. Uhlfelder, Ann., **303**, 109 (1898).
25. Manasse, Ber., **27**, 2411 (1894).
26. Liederer, J. prakt. Chem., [2], **50**, 225 (1894).
27. Baeyer, герм. пат. 85588; Frdl., **4**, 95.
28. Greene, Am. Chem. J., **2**, 19 (1880).
29. Reinecke, Beilstein, Ann., **128**, 179 (1863).
30. Raschig, герм. пат. 233631; C., **1911**, I, 1388.
31. J. Riedel, герм. пат. 76596; Frdl., **4**, 1268.
32. Berlinerblau, J. prakt. Chem. [2], **30**, 103 (1884).
33. Berlinerblau, Sosnowiec, герм. пат. 63485; Frdl., **3**, 906.

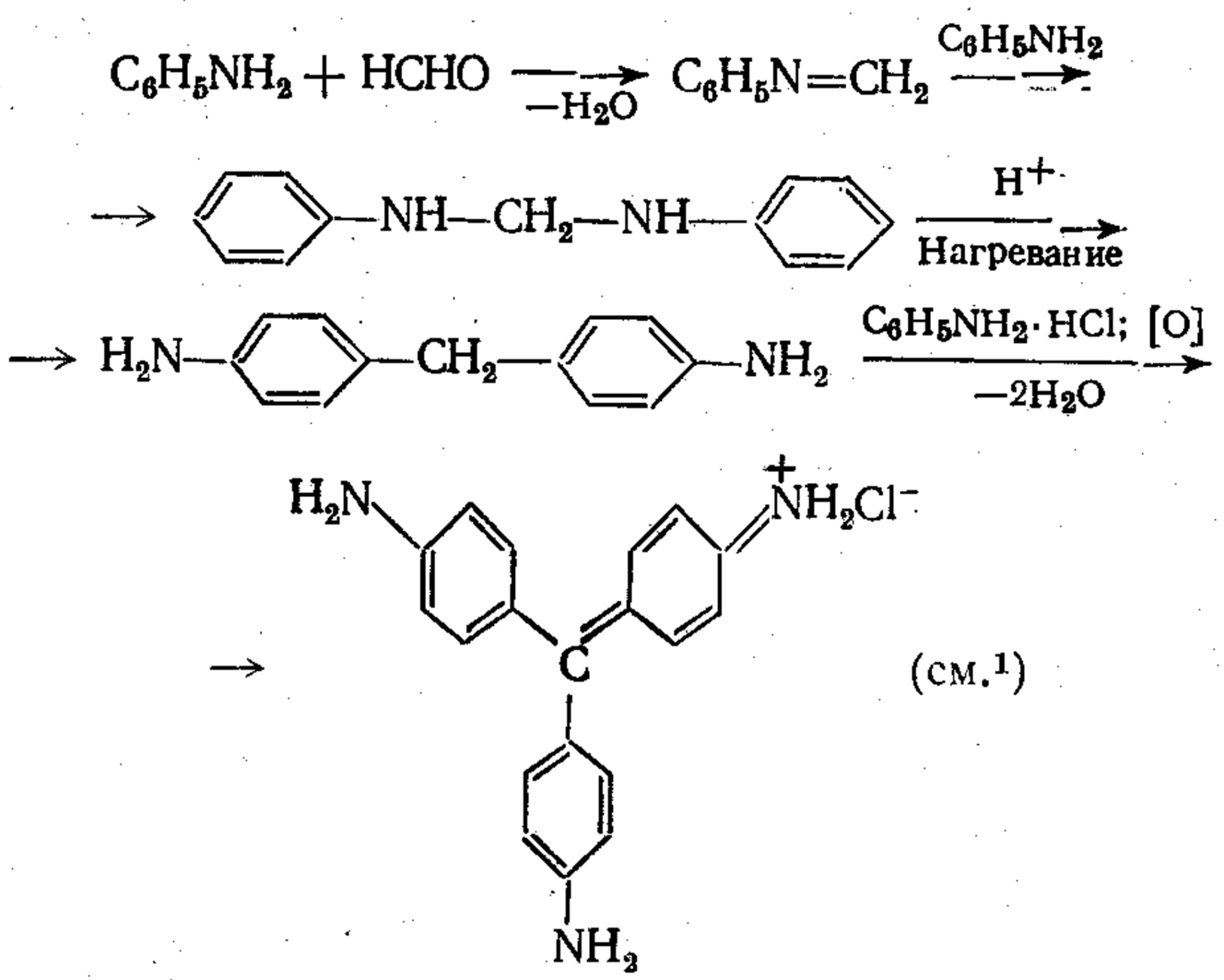
34. Неорганические синтезы, т. 2, Издатинлит, 1951, стр. 86.
35. Dakin, Am. Chem. J., **42**, 477 (1909).
36. Martinon, Bull. soc. chim., [2], **43**, 157 (1885).
37. О. Ю. Магидсон, Е. Я. Порозовская, Н. Э. Зелигсон, Труды Научного химико-фармацевтического института, вып. 6, 1923, стр. 23; С. А., **22**, 3884 (1928).
38. Hartmann, Gattermann, Ber., **25**, 3532 (1892).
39. Baeyer, герм. пат. 70718; Frdl., **3**, 52.
40. Lautemann, Ann., **120**, 315 (1861).
41. Baeyer, герм. пат. 249939; Frdl., **10**, 1330.
42. Boehringer, герм. пат. 269544; Frdl., **11**, 190.
43. Fittig, Mager, Ber., **8**, 363 (1875).
44. Kekulé, Z. f. Chem., **1867**, 643.
45. Höchst, BIOS, № 11, 53 (1945).
46. Widman, Ber., **13**, 678 (1880).
47. Brady, Harris, J. Chem. Soc., **123**, 484 (1923).
48. Friedländer, Henriques, Ber., **14**, 2802 (1881).
49. Pierron, Bull. soc. chim., [3], **25**, 853 (1901).
50. A. Einhorn, Ann., **284**, 143 (1895).
51. M. Schöpf, Ber., **23**, 3437 (1890).
52. C. Engler, Ber., **4**, 708 (1871).
53. T. Sandmeyer, Ber., **18**, 1495 (1885).
54. Bally, Ber., **38**, 195 (1905).
55. Герм. пат. 176018; С., **1906**, II, 1787.
56. Scholl, Seer, Ann., **394**, 143 (1912).
57. Schaarschmidt, Georgeacopol, Ber., **51**, 1086 (1918).
58. Gabriel, Heyman, Ber., **23**, 158 (1890).
59. Kindler, Ann., **431**, 224 (1923).
60. Sakurada, Mem. Coll. Sci. Kyoto [A], **9**, 238 (1927).
61. Kindler, Finndorf, Ber., **54**, 1079 (1921).
62. Герм. пат. 553915.
63. Герм. пат. 549110.
64. Пат. США 1941097.
65. Пат. США 1912440.
66. Герм. пат. 517449.
67. Астрал. пат. 112425.
68. Пат. США 1842929.
69. Герм. пат. 542667.
70. Пат. США 1893317.
71. G. Tappi, Gazz. chim. ital., **78**, 311 (1948).
72. Fr. Pregl, Monatsh., **24**, 34 (1904).
73. Selville Milne White, Biochem. J., **23**, 1165 (1928).
74. Швейц. пат. 128727, 1926 г.
75. Франц. пат. 634234, 1926 г.
76. P. Jacobson, Ber., **19**, 1071 (1886).
77. F. Sachs, H. Loevy, Ber., **38**, 586 (1905)
78. Leo, Ber., **10**, 2134 (1877).
79. A. W. Hoffmann, Ber., **13**, 1230 (1880).
80. Thiele, Manchet, Ann., **303**, 51 (1898).
81. Curtius, Darapsky, Müller, Ber., **40**, 826, 1194 (1907).
82. Hantzsch, Silberrad, Ber., **33**, 76 (1900).
83. Lehmann, Ber., **33**, 3679 (1900).
84. L. F. Fieser, Experiments in Organic Chemistry, New York, 1941, p. 285.
85. Graebe, Ludwig, Ann., **154**, 307 (1870).
86. Griess, Martius, Ann., **134**, 376 (1865).
87. Conrad, Guthzeit, Ber., **18**, 439 (1885).
88. Fittig, Wolff, Ann., **208**, 104 (1881).
89. Wehmer, Tollens, Ann., **243**, 314 (1883).
90. Kiliani, Ber., **13**, 2304 (1880); **15**, 34 (1882).

ГЛАВА XXXIX

КРАСИТЕЛИ*

308. ПАРАФУКСИН**

(пararозанилин)



Реактивы

Анилин (см. работу 184, стр. 507)	112 *г*
Формалин, 30%-ный раствор	41 *г*
Соляная кислота, 30%-ная	280 *г*
Едкий натр	61 *г*
Активированный уголь	10 *г*
Карбонат натрия, безводный	70 *г*
Хлоргидрат анилина	10 *г*
Нитробензол	10 *г*
Хлорное железо, безводное, возогнанное	5 *г*
Этиловый спирт	200 *мл*

Аппаратура

Колбы круглодонные	емк. 1 и 2 *л*
Холодильник обратный	
Холодильники Либиха	короткий и дл. 80 *см*
Прибор для перегонки с водяным паром	
Ступка фарфоровая	
Стаканы химические	емк. 1 и 1,5 *л*
Воронка Бюхнера	⌀ 8 *см*
Колба Бунзена	1 и 2 *л*
Цилиндр мерный	емк. 10 *мл*
Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 20 *мл*
Мешалка механическая с ртутным затвором	
Баня масляная	

А. *n,n'*-Диаминодифенилметан

В круглодонную колбу емкостью 1 *л*, снабженную обратным холодильником, наливают 200 *мл* воды и 123 *г* (1 моль) соляной кислоты, затем, при встряхивании, осторожно порциями добавляют 112 *г* (1,2 моля) анилина. К полученному раствору хлоргидрата анилина добавляют по кап-

* Азокрасители см. главу XXXIII.
** Проверил M. Russocki.

лям 37,5 *мл* (0,5 моля) 30%-ного формалина. Полученный раствор нагревают в течение 5 часов на водяной бане с обратным холодильником, часто взбалтывая, а затем еще 25 часов—до слабого кипения. Смесь подщелачивают (до щелочной реакции на бриллиантовую желтую бумагу—pH=8), добавляя 41 *г* едкого натра, растворенного в небольшом количестве воды, и отгоняют непрореагировавший анилин с водяным паром, одновременно нагревая колбу, так, чтобы количество воды в ней не увеличивалось. Отгонку продолжают до тех пор, пока проба дистиллята не перестанет окрашиваться в фиолетовый цвет при добавлении к ней водной взвеси хлорной извести. Остающееся в колбе масло после отделения водного слоя несколько раз промывают горячей водой и выливают в фарфоровую ступку. Оно медленно затвердевает, образуя липкую кристаллическую массу с температурой плавления в пределах 75—80°.

Выход *n,n'*-диаминодифенилметана составляет 90—100 *г*.

Полученный *n,n'*-диаминодифенилметан загрязнен смолистыми продуктами конденсации анилина с формальдегидом, которые отделяют путем дробного осаждения из кислого раствора. Продукт переносят в стакан и растворяют в смеси 1 *л* горячей воды и 120 *г* 30%-ной соляной кислоты. К раствору, при энергичном перемешивании, добавляют тщательно измельченный карбонат натрия до возникновения первого устойчивого помутнения и, при интенсивном перемешивании, очень медленно прибавляют еще 5 *г* карбоната натрия. Вначале осаждается темное, буро-желтое масло, а затем—все более светлое. Добавляют 10 *г* активированного угля и после тщательного перемешивания фильтруют в горячем состоянии. К прозрачному раствору медленно добавляют 40 *г* карбоната натрия. Раствор должен иметь слабокислую реакцию (pH=6); конечная фракция хлоргидрата должна остаться в водном растворе. Выделившееся масло несколько раз промывают горячей водой и, тщательно отделив воду, выливают в ступку. Постепенно закристаллизовавшийся продукт измельчают и сушат на бумаге; т. пл. около 80°.

Выход очищенного *n,n'*-диаминодифенилметана—около 75 *г* (76% от теоретического).

n,n'-Диаминодифенилметан можно перекристаллизовать из воды (для дальнейшей работы это не требуется). Для этого несколько граммов продукта кипятят с 1 *л* воды и кипящий раствор сливают с масла в стакан через складчатый фильтр; через несколько часов выкристаллизовывается небольшое количество блестящих пластинок с т. пл. 86—87°; перекристаллизацию можно вести и из разбавленного спирта, но при этом получают менее чистый продукт с бо́льшими потерями.

Б. Парафуксин

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 250 *мл*, снабженную медленно вращающейся механической мешалкой с ртутным затвором, термометром и коротким холодильником Либиха, соединенным с колбой при помощи изогнутой трубки, вносят поочередно 60 *г* (0,67 моля) анилина, 20 *г* (0,1 моля) *n,n'*-диаминодифенилметана, 10 *г* хлоргидрата анилина (примечание 1), 10 *г* нитробензола и 5 *г* порошкообразного хлорного железа. Колбу нагревают на масляной бане до температуры 100°, пока содержимое ее не растворится, образуя однородное масло, а мешалка не станет свободно вращаться. Тогда баню нагревают так, чтобы смесь имела температуру 150°. Жидкость окрашивается в красный цвет, и начинается медленная отгонка воды с маслом, погон собирают в мерный цилиндр емкостью 10 *мл* (при применении малых количеств веществ редко удается отогнать теоретическое количество воды). Обычно после 4—5 ча-

сов нагревания вода перестает отгоняться; тогда густой плав с металлическим блеском переливают в колбу емкостью 2 *л*, содержащую 500 *мл* горячей воды; реакционную колбу ополаскивают водой, которую сливают вместе с плавом. К горячему красному раствору осторожно приливают раствор едкого натра до исчезновения красной окраски водного слоя и анилин отгоняют с водяным паром, пока проба дистиллята не перестанет давать фиолетовое окрашивание с взвесью хлорной извести. Остаток в колбе должен быть явно щелочным на фенолфталеин, а его объем должен немного превышать 0,5 *л*. Затем приливают 30%-ную соляную кислоту до слабокислой реакции и нагревают до кипения. Капля, помещенная на бумагу, должна давать окрашенное в темный цвет пятно с более светлым ободком, который тут же приобретает интенсивно красный оттенок. Жидкость фильтруют, осадок промывают небольшим количеством горячей воды и из фильтрата карбонатом натрия осаждают карбинольное основание парарозанилина до исчезновения красного окрашивания раствора. Основание отфильтровывают, промывают водой, хорошо отжимают и растворяют в 200 *мл* спирта. Раствор подкисляют концентрированной соляной кислотой до тех пор, пока интенсивность окраски не перестанет возрастать; однако следует избегать слишком большого количества кислоты, чтобы получить нейтральный хлоргидрат основания.

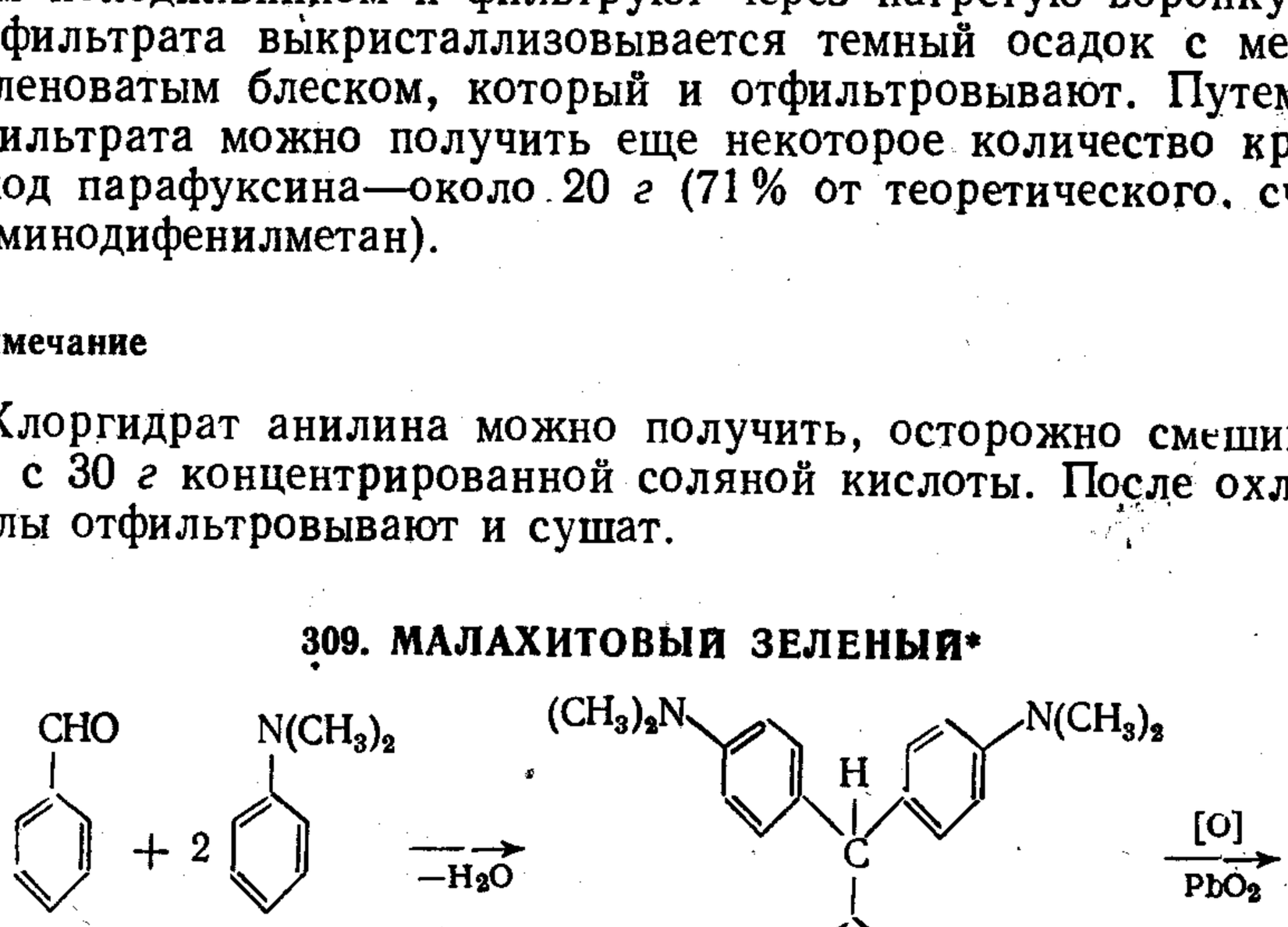
Помещенная на бумагу капля реакционного раствора должна давать интенсивно красное пятно, а ободок не должен при высыхании принимать красную окраску. Спиртовой раствор нагревают до кипения в колбе с обратным холодильником и фильтруют через нагретую воронку Бюхнера. Из фильтрата выкристаллизовывается темный осадок с металлическим зеленоватым блеском, который и отфильтровывают. Путем упаривания фильтрата можно получить еще некоторое количество красителя.

Выход парафуксина—около 20 *г* (71% от теоретического, считая на *n,n'*-диаминодифенилметан).

Примечание

1. Хлоргидрат анилина можно получить, осторожно смешивая 20 *г* анилина с 30 *г* концентрированной соляной кислоты. После охлаждения кристаллы отфильтровывают и сушат.

309. МАЛАХИТОВЫЙ ЗЕЛЕНЫЙ*



* Проверил M. Russocki.

Реактивы	
Бензальдегид (см. работу 216, стр. 556)	53 *г*
Диметиланилин, не содержащий монометиланилина	140 *г*
Соляная кислота, концентрированная	300 *г*
Карбонат натрия	50 *г*
Двуокись свинца, паста (в пересчете на 100%-ную)	96 *г*
Сульфат натрия, безводный	80 *г*
Едкий натр, 40%-ный раствор	100 *г*
Щавелевая кислота, кристаллическая	78 *г*
Оксалат аммония	8 *г*

Аппаратура	
Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 0,5 *л*
Мешалка механическая	
Холодильник обратный	
Колба круглодонная	емк. 1 *л*
Прибор для перегонки с водяным паром	
Стаканы химические	емк. 500 *мл* и 2 *л*
Кастрюля	2—3 *л*
Проволока медная	⌀ 1 *мм*
Чашка фарфоровая	емк. 15 *см*
Ступка фарфоровая	⌀ 15 *см*
Воронка Бюхнера	⌀ 8 *см*
Колба Бунзена	емк. 500 *мл*

А. Лейкооснование[2]

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, вносят 53 *г* (0,5 моля) бензальдегида, 140 *г* (1,15 моля) диметиланилина и 90 *г* (0,75 моля) 30%-ной соляной кислоты. Смесь нагревают в течение 16 часов с обратным холодильником до кипения при интенсивном перемешивании. Первоначально температура достигает 118°, затем постепенно снижается. После исчезновения альдегида, что определяют по запаху, реакционную массу переносят в круглодонную колбу емкостью 1 *л*, ополаскивая остатки смеси горячей водой, добавляют карбонат натрия до устойчивой щелочной реакции на фенолфталеин и отгоняют с водяным паром избыток диметиланилина. Оставшееся масло переносят в фарфоровую чашку и несколько раз промывают методом декантации кипящей водой. После затвердевания массы остаток воды сливают, лейкооснование измельчают и сушат (примечание 1).

Выход лейкооснования—155 *г* (94% от теоретического).

Продукт представляет собой кристаллический порошок с т. пл. 93°.

Лейкооснование можно перекристаллизовать из 50%-ного горячего спирта, взятого в минимальном количестве; после фильтрования и охлаждения выделяются бесцветные кристаллы с т. пл. 94°.

Б. Карбинольное основание[3]

В стакане емкостью 2 *л* растворяют, при перемешивании механической мешалкой, 66 *г* (0,2 моля) сырого лейкооснования в 200 *мл* воды и 80 *г* 30%-ной соляной кислоты, затем добавляют воду и лед, доводя объем до 1200 *мл* и снижая температуру до 0°. Одновременно в небольшом стакане приготовляют взвесь свежеприготовленной пасты двуокиси свинца (48 *г* 100%-ной PbO_2 по анализу на активный кислород) в 120 *мл* воды со льдом, а в другом стакане—раствор 40 *г* безводного сульфата натрия в 120 *мл* воды. Затем, при быстром перемешивании, к раствору лейкооснования сразу приливают взвесь двуокиси и через 5 минут—раствор сульфата натрия. Перемешивают еще несколько минут и оставляют на 1 час для осаждения сульфата свинца. Белый осадок $PbSO_4$ декантируют, фильтруют и промывают водой, а к фильтрату приливают раствор едкого натра до полного обесцвечивания и осаждения карбинольного основания. Липкий осадок отфильтровывают и промывают водой.

Выход—почти количественный.

В. Малахитовый зеленый

Карбинольное основание, полученное от двух операций окисления,— всего 130 *г* (0,4 моля) сухой массы и 78 *г* (0,6 моля) кристаллической щавелевой кислоты, растворяют в 300 *мл* горячей воды, нагревают почти до кипения и фильтруют в горячем состоянии через горячую воронку Бюхнера. Раствор переливают в стакан, еще раз нагревают до кипения и добавляют кипящий раствор 8 *г* оксалата аммония в 25 *мл* воды. Стакан ставят в большой сосуд, содержащий 2—3 *л* кипящей воды, и погружают в жидкость несколько кусков медной проволоки диаметром 1 *мм*, подвешенных на поперечных проволочках, которые укрепляют на краях стакана. Стакан накрывают грубым полотном или слоем бумаги, чтобы остывание шло как можно медленнее. На следующий день с проволок снимают кристаллы, остаток отфильтровывают (примечание 2) и сушат на бумаге.

Выход малахитового зеленого составляет 140—145 *г*.

Примечания

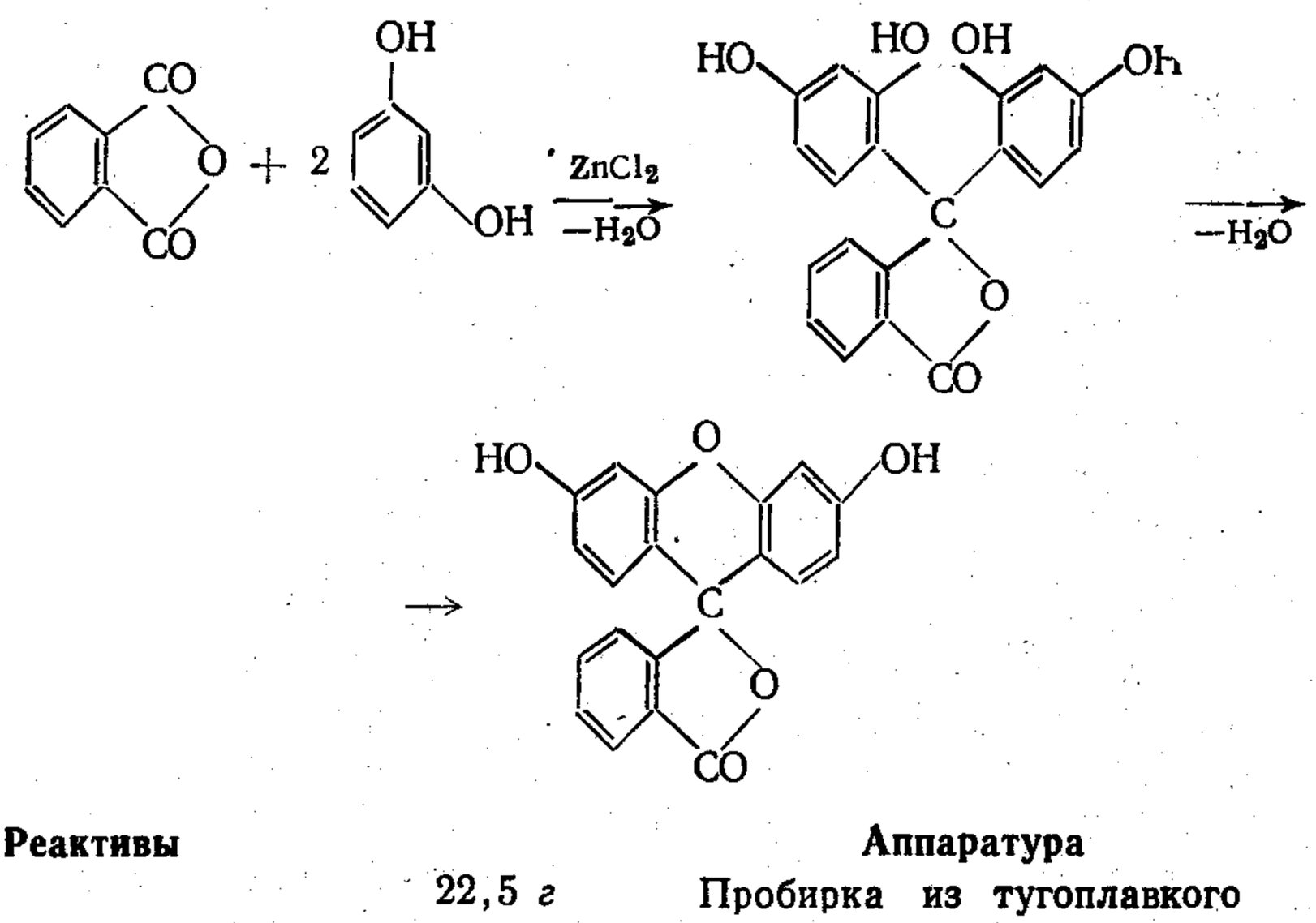
1. Часто лейкооснование прилипает к стенкам колбы. Этот остаток можно растворить в спирте или смыть со стенок, ополаскивая колбу соляной кислотой, а затем осадить карбонатом натрия.

2. Для получения хорошо образованных крупных кристаллов следует так изолировать кристаллизатор, чтобы по истечении суток температура снизилась только до 50—60°, и при этой температуре слить раствор с кристаллов. Из маточного раствора получают вторую фракцию кристаллов (мелких).

Другие методы получения

Малахитовый зеленый получают путем конденсации диметиланилина с бензальхлоридом в присутствии хлористого цинка[4,5].

310. ФЛУОРЕСЦЕИН И УРАНИН*



Реактивы

Резорцин	22,5 *г*
Фталевый ангидрид, технический	15 *г*
Хлористый цинк, безводный	10 *г*
Едкий натр	8 *г*

Аппаратура

Пробирка из тугоплавкого стекла
или тигель фарфоровый ⌀ 25—30 *мм*
Стекло часовое ⌀ 35—40 *мм*
Баня с высококипящим маслом

* Проверил M. Russocki.

Соляная кислота, 30%-ная	2 *г*
Уксусная кислота, ледяная	12 *г*
Метиловый спирт	150 *мл*
Этиловый спирт	80 *мл*
Карбонат натрия	5,35 *г*

Ступка фарфоровая	⌀ 10 *см*
Экстрактор Сокслета	емк. 100 *мл*
Стакан химический	емк. 1 *л*
Мешалка механическая	
Воронка капельная	емк. 50 *мл*
Воронка Бюхнера	⌀ 10 *см*
Колба Бунзена	емк. 1 *л*
Колба круглодонная	емк 250 *мл*
Холодильник	
Чашка фарфоровая	⌀ 10 *см*
Баня водяная	

А. Флуоресцеин[6]

Пробирку из тугоплавкого стекла укрепляют на штативе при помощи лапки и погружают в масляную баню на $^2/_3$ высоты. На другой лапке укрепляют погруженный в масло термометр. В пробирку вносят 22,5 *г* (0,2 моля) резорцина, после чего баню нагревают до 150°. Когда резорцин расплавится, добавляют 15 *г* (0,1 моля) фталевого ангидрида (порциями) при перемешивании стеклянной палочкой. После сплавления и перемешивания обоих веществ температуру поднимают до 185° и, перемешивая время от времени, нагревают в течение получаса. Образуется интенсивно-желтый резорцинофталеин, который при этой температуре находится в жидком состоянии. При постоянном перемешивании добавляют за несколько минут 10 *г* порошкообразного безводного хлористого цинка (примечание 1). Затем перемешивают еще несколько минут (до полного растворения), после чего постепенно повышают температуру до 210—215°.

Когда масса только начинает загустевать, вынимают стеклянную палочку, пробирку накрывают часовым стеклом и нагревают при той же температуре до полного затвердевания (около 2 часов). Если стеклянную палочку своевременно не вынуть, то затвердевающая масса получится не монолитной, а растрескавшейся. Пробирку с затвердевшим плавом вынимают из масла и охлаждают. Плав выдалбливают долотом (или разбивают пробирку) и по возможности тщательно измельчают в ступке.

Выход сырого плава составляет около 45 *г*.

Полученное порошкообразное вещество кипятят 10—20 минут в стакане с 300 *мл* воды, подкисленной соляной кислотой для выщелачивания хлористого цинка и остатоков резорцина. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат. Сухой краситель помещают в гильзу экстрактора Сокслета, в колбу экстрактора наливают 80 *мл* этилового спирта и экстрагируют осадок до тех пор, пока стекающий спирт не будет окрашен лишь в светло-желтый цвет. Таким образом отделяют остаток непрореагировавшего резорцинофталеина, который легко растворяется в этиловом спирте. Оставшийся в гильзе нерастворившийся в спирте красный флуоресцеин высушивают (примечание 2).

Выход красного флуоресцеина—около 30 *г* (90% от теоретического).

В стакане емкостью 1 *л*, снабженном механической мешалкой, растворяют 8 *г* едкого натра в 600 *мл* холодной воды и в раствор вносят все количество полученного красного флуоресцеина. Раствор натриевой соли флуоресцеина, окрашенный в интенсивно-желтый цвет с зеленой флуоресценцией, фильтруют. Фильтрат переносят в стакан с мешалкой и к нему по каплям приливают раствор 12 *г* уксусной кислоты в 50 *мл* воды. Выпадает рыхлый желтый осадок, и флуоресценция раствора исчезает. При нанесении капли раствора на бумагу на ней не появляется желтого ободка, что указывает на полное осаждение флуоресцеина. Для полного раздробления комочков осадка смесь перемешивают в течение 0,5 часа,

после чего флуоресцеин отфильтровывают на воронке Бюхнера и тщательно промывают холодной водой. Осадок сушат на воздухе (на бумаге) при температуре не выше 40°. Высушенный порошок растирают в ступке. Получают около 28 *г* желтого вещества, которое можно перекристаллизовать лишь немедленно после получения. Для этого полученный желтый флуоресцеин помещают в гильзу экстрактора Сокслета, а в колбу наливают 80 *мл* метилового спирта (примечание 3) и проводят экстракцию до полного растворения содержимого гильзы. В колбе экстрактора по мере возрастания концентрации раствора образуются хорошей формы светло-желтые кристаллы (содержащие 2 молекулы метанола). Кристаллы отфильтровывают; для уменьшения потерь вещества к фильтрату медленно приливают, при энергичном перемешивании, 8 *мл* воды и оставляют для кристаллизации на несколько часов. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают и сушат на бумаге.

Флуоресцеин можно перекристаллизовать и иным методом. Сырой порошкообразный желтый флуоресцеин помещают в круглодонную колбу емкостью 250 *мл*, снабженную обратным холодильником, и растворяют в 150 *мл* метилового спирта, перемешивая сперва на холоду, затем при нагревании почти до кипения (избегать кипячения!). Если раствор не полностью прозрачен, его фильтруют. После охлаждения при перемешивании, к раствору приливают по каплям 30 *мл* воды. Через несколько часов выпавшие кристаллы отфильтровывают и сушат на бумаге.

Флуоресцеин существует в двух модификациях:

1) устойчивая красная модификация с т. пл. 325°, нерастворимая в спирте и эфире;

2) желтая модификация с т. пл. 325°, переходящая при нагревании в красную модификацию. Свежеосажденный из раствора желтый флуоресцеин растворим в метиловом и этиловом спирте.

Уранин можно получать из обеих модификаций флуоресцеина.

Б. Уранин

(динатриевая соль флуоресцеина)

Перекристаллизованный из метилового спирта флуоресцеин высушивают при 150—160° для удаления кристаллизационного метанола; при этом он переходит в темно-красную модификацию. Затем точно отвешенные 16,6 *г* (0,05 моля) чистого флуоресцеина и 5,35 *г* (0,05 моля) чистого карбоната натрия растворяют в 50 *мл* воды в фарфоровой чашке и раствор упаривают на водяной бане. Полученный светло-оранжевый препарат измельчают.

Выход уранина—19 *г* (количественный, считая на флуоресцеин).

Примечания

1. Плавленый хлористый цинк получают, расплавляя обычный продажный хлористый цинк в фарфоровой чашке на открытом пламени. Для полного обезвоживания температуру плава доводят до 350—400°, после чего плав выливают в холодную ступку и быстро измельчают. Хлористый цинк очень гигроскопичен, поэтому следует работать быстро.

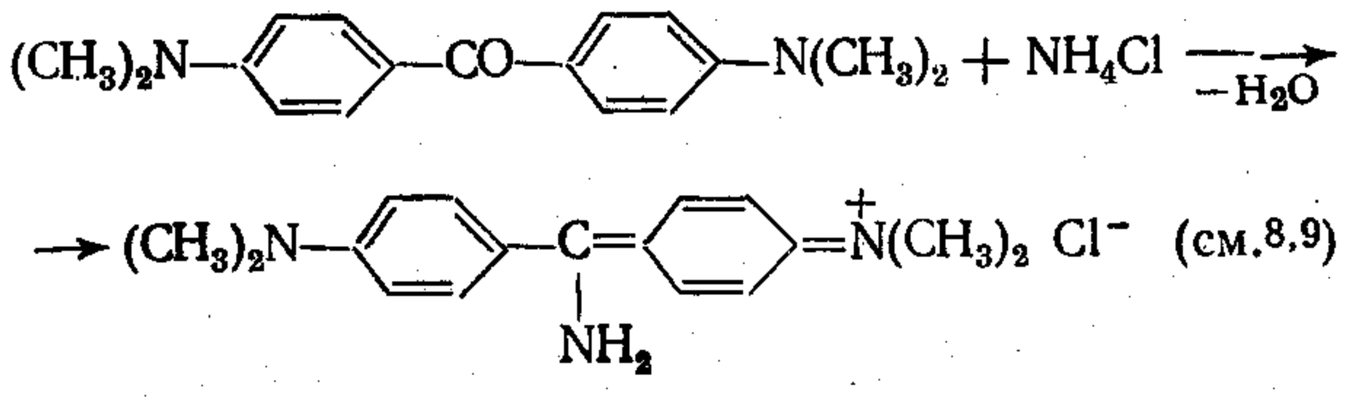
2. Такой флуоресцеин можно непосредственно использовать для переработки в эозин.

3. Для перекристаллизации можно использовать также этиловый спирт. Однако при температуре кипения этилового спирта часть флуоресцеина при длительном нагревании может перейти в нерастворимую красную модификацию.

Другие методы получения

Флуоресцеин получают путем конденсации фталевого ангидрида с резорцином также и в присутствии безводной щавелевой кислоты[7].

311. АУРАМИН*



(см.[8,9])

Реактивы

n,n'-Бис-(диметиламино)-бензофенон (кетон Михлера)	10 *г* (0,037 моля)
Хлористый аммоний	10 *г* (0,187 моля)
Хлористый цинк, безводный	10 *г*
Соляная кислота	1 *г*
Поваренная соль	70 *г*

Аппаратура

Пробирка стеклянная или тигель фарфоровый	⌀ 30 *мм*
2 стакана	емк. 250 *мл* и 1 *л*
Воронка Бюхнера	⌀ 6 *см*
Колба Бунзена	емк. 1 *л*
Ступка фарфоровая	⌀ 10 *см*

В пробирке диаметром 30 *мм* или фарфоровом тигле сплавляют смесь равных количеств порошкообразного хлористого цинка (примечание 1), хлористого аммония и кетона Михлера и, перемешивая, нагревают на масляной бане при 200°. После того как желтеющий плав начнет загустевать, отбирают (время от времени) небольшие пробы и проверяют их растворимость в воде. Полная растворимость указывает на конец реакции, которая обычно продолжается от 1 до 1,5 часа. К этому времени плав становится очень густым, а после охлаждения затвердевает полностью. Затвердевший плав измельчают в ступке, заливают его в небольшом стакане 60 *мл* холодной воды, добавляют каплю соляной кислоты и перемешивают до тех пор, пока не растворятся хлористый цинк и хлористый аммоний, а краситель останется в виде очень мелкой и однородной (без твердых комочков) взвеси. Капля жидкости на бумаге должна давать вытек, очень слабо окрашенный в желтый цвет. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают холодной водой. Затем осадок дважды обрабатывают 150 *мл* воды, нагретой до 60°, и отфильтровывают. На фильтре остается небольшое количество бесцветного кетона Михлера (примечание 2). К объединенным фильтратам, нагретым до 50°, добавляют, при перемешивании, поваренную соль (из расчета 20 *г* на каждые 100 *мл* жидкости). После того как соль полностью растворится, жидкости дают остыть; аурамин выпадает в виде желтых пластинок, которые отфильтровывают и сушат на бумаге.

Выход аурамина—9 *г* (80,5% от теоретического).

Примечания

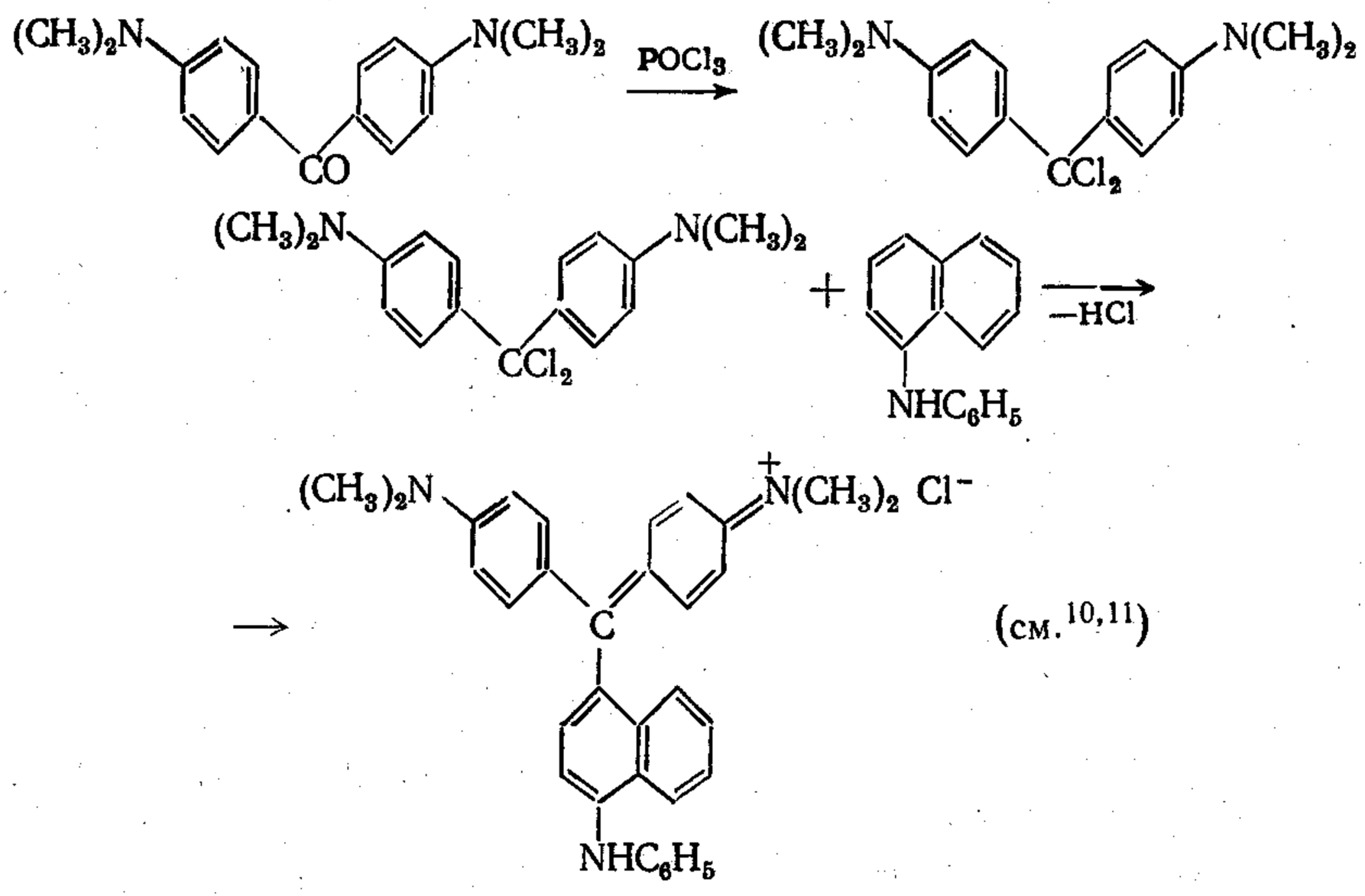
1. Приготовление порошкообразного хлористого цинка см. примечание 1 к работе 310, стр. 775.

2. При нагревании с водой (особенно подкисленной) выше 60° аурамин гидролизуется до хлористого аммония и кетона Михлера.

---

* Проверил M. Russocki.

312. ВИКТОРИЯ ГОЛУБОЙ B*



(см.[10,11])

Реактивы

Кетон Михлера кристаллический (т. пл. 175°)	8,2 *г*
Фенил-α-нафтиламин (т. пл. 58°)	6,6 *г*
Толуол, безводный	5 *г*
Хлорокись фосфора	5,2 *г*
Едкий натр	2,2 *г*
Поваренная соль	12 *г*
Активированный уголь	1 *г*

Аппаратура

Пробирка из тугоплавкого стекла	⌀ 25—30 *мм*
Шпатель никелевый, острый	
2 термометра на длинной ножке	до 100°
Ступка фарфоровая	⌀ 10 *см*
Стакан химический	емк. 600 *мл*
Колба Бунзена	емк. 1 *л*
Воронка Бюхнера	⌀ 10 *см*
2 стекла часовых	⌀ 5 и 10 *см*

В пробирку из тугоплавкого стекла помещают 6,6 *г* фенил-α-нафтиламина и 5 *г* толуола и, перемешивая термометром, осторожно нагревают на маленьком пламени до образования прозрачного раствора; при этом температура не должна превышать 60°. К раствору добавляют, при перемешивании, 8,2 *г* кетона Михлера и пробирку с полученной однородной смесью погружают в стакан с водой (25°), укрепляя пробирку при помощи лапки. Содержимое пробирки перемешивают, после снижения температуры до 30° приливают (под тягой) 5,2 *г* (3,1 *мл*) хлорокиси фосфора (примечание 1) и быстро перемешивают, постоянно наблюдая за температурой. Масса темнеет, разогревается и загустевает; при этом выделяется хлористый водород и пары хлорокиси фосфора и толуола.

Если масса разогревается слабо, следует вынуть пробирку на некоторое время из воды и по мере необходимости вновь погрузить в холодную воду так, чтобы температура не превышала 80°. Спустя несколько минут выделение тепла уменьшится, и воду в стакане следует нагреть до 85°, а когда масса в пробирке начнет затвердевать, нужно вынуть термометр и сосуд накрыть небольшим часовым стеклом, следя, чтобы плав остался монолитным, не растрескивался. Полученную массу нагревают на водяной бане при 80—85° в течение 0,5 часа, после чего пробирку охлаждают в холодной воде, плав выдалбливают острым шпателем в ступку и измельчают.

В стакане нагревают до кипения 130 *мл* воды, всыпают измельченный плав и кипятят под тягой до исчезновения запаха толуола. Затем, при

---

* Проверил M. Russocki.

хорошем перемешивании, медленно добавляют по каплям раствор 2,2 *г* едкого натра в 10 *мл* воды, пока всплывающий на поверхность расплавленный краситель не приобретет ярко-зеленого цвета с металлическим блеском. После тщательного перемешивания смеси дают остыть; объем ее должен составлять около 130 *мл*. В случае необходимости испарившуюся воду следует возместить. После того как краситель затвердеет, его отфильтровывают, измельчают и промывают холодной дистиллированной водой. В фильтрате находится однозамещенный фосфорнокислый натрий, который можно выделить, упаривая раствор.

Полученный сырой краситель растворяют в 400 *мл* горячей дистиллированной воды, добавляют 1 *г* активированного угля и фильтруют в горячем состоянии. Отдельно готовят раствор 12 *г* поваренной соли в 35 *мл* горячей воды. К раствору красителя при температуре 60—65° медленно приливают раствор соли, постоянно перемешивая. По мере приливания раствора соли кристаллизуются блестящие зеленые пластинки. После охлаждения краситель отфильтровывают на воронке Бюхнера, хорошо отжимают и сушат на часовом стекле на воздухе или в сушильном шкафу при температуре до 50°.

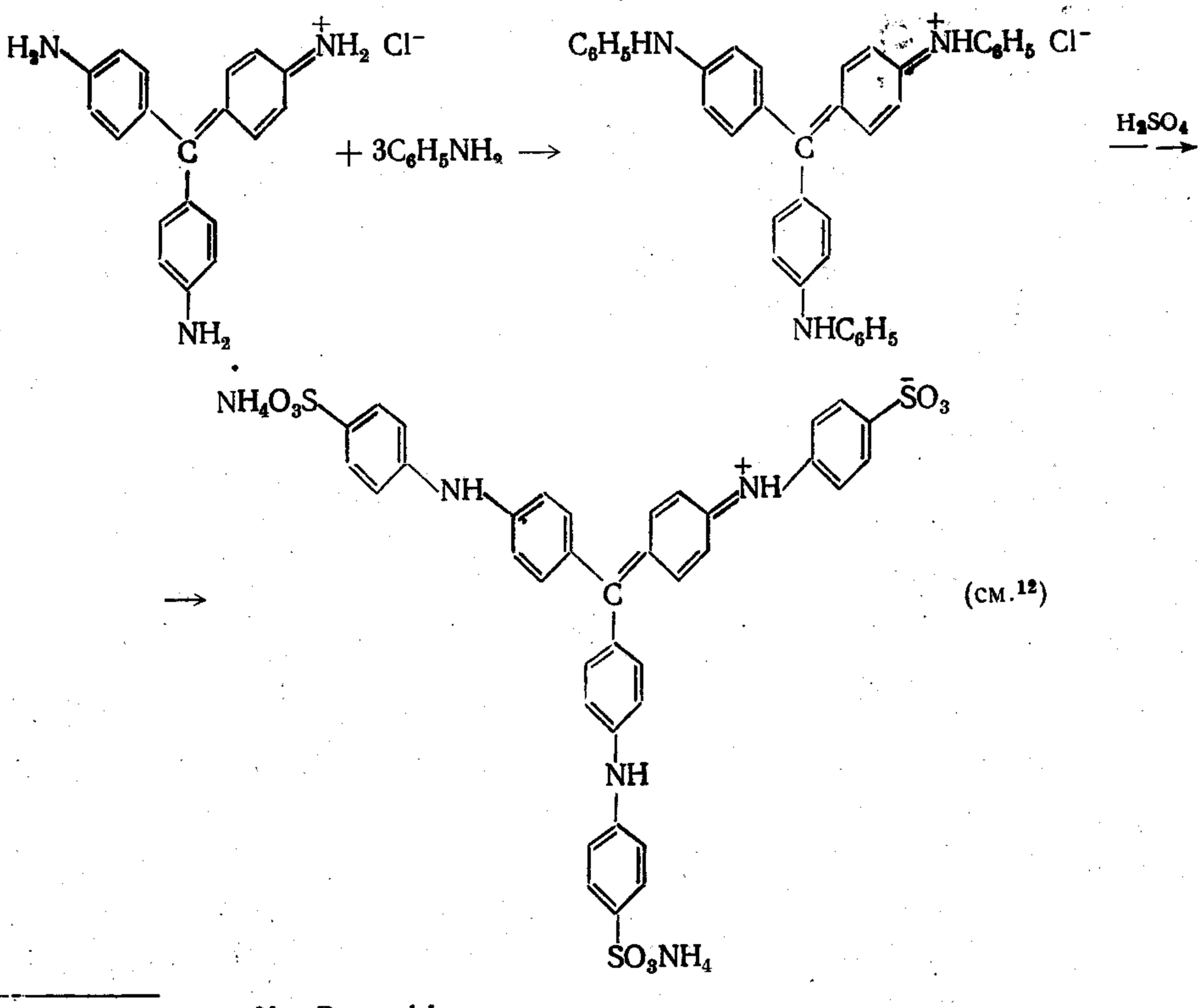
Выход красителя составляет 12—14 *г*.

Примечание

1. Хлорокись фосфора разлагается при действии воды, поэтому как приборы, так и все применяемые для конденсации вещества должны быть совершенно сухими.

313. ВОДНЫЙ ГОЛУБОЙ*

(голубой анилиновый, — чернильный, — щелочной, — растворимый)



(см.[12])

* Проверил M. Russocki.

Реактивы	
Парафуксин (см. работу 308, стр. 769)	11 *г*
Анилин (см. работу 184, стр. 507)	100 *г*
Едкий натр	10 *г*
Бензойная кислота	1 *г*
Соляная кислота, концентрированная	160 *г*
Серная кислота, концентрированная	100 *г*

Аппаратура	
Колба круглодонная	емк. 250 *мл*
Холодильник воздушный	
Баня масляная или песочная	
2 стакана	емк. 1 и 2 *л*
Воронка Бюхнера	⌀ 5 *см*
Колба Бунзена	емк. 1 *л*
Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 150 *мл*
Мешалка	
Баня водяная	
Чашка фарфоровая	⌀ 15 *см*
Ступка	⌀ 10 *см*

В стакане емкостью 2 *л* нагревают до кипения 1,5 *л* воды, 11 *г* (0,034 моля) парафуксина и 5 *мл* 30%-ной соляной кислоты до полного растворения. К кипящему раствору добавляют по каплям 30%-ный раствор едкого натра до полного обесцвечивания. Первоначально осаждается серо-розовый осадок, который постепенно переходит в бесцветное кристаллическое карбинольное основание. После охлаждения раствора осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат на бумаге.

В круглодонную колбу емкостью 250 *мл*, снабженную воздушным холодильником, вносят 100 *г* (около 1,1 моля) анилина, 1 *г* бензойной кислоты и все количество полученного высушенного карбинольного основания. Раствор нагревают на масляной бане до слабого кипения (около 180°), периодически встряхивая. Жидкость слегка вспенивается, выделяется аммиак. Через час при помощи стеклянной палочки отбирают пробу, растворяют ее в 5 *мл* спирта с добавкой 1 капли ледяной уксусной кислоты и наблюдают цвет спиртового раствора и вытека, полученного при нанесении капли раствора на бумагу. Такие пробы отбирают каждые полчаса; красный цвет спиртового раствора постепенно переходит в фиолетовый, затем в голубой, а красный вытек на бумаге становится все бледнее. После пяти часов нагревания цвет раствора должен быть чисто голубым в соответствии с типом желаемого красителя, а красный вытек при пробе на бумаге не должен появляться.

Тогда жидкость охлаждают и, при перемешивании, выливают в раствор, приготовленный из 150 *мл* концентрированной соляной кислоты и 300 *мл* воды. Полученная жидкость должна иметь кислую реакцию на конго. Выделившийся краситель отфильтровывают, тщательно промывают горячей водой и сушат в сушильном шкафу при температуре 50°.

Получают около 14 *г* красителя голубого спиртового в виде хлоргидрата. Из фильтрата можно регенерировать избыток анилина.

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 150 *мл*, снабженную механической мешалкой и термометром, вносят 100 *г* концентрированной 96%-ной серной кислоты и медленно, при охлаждении водой и перемешивании, добавляют все количество полученного совершенно сухого, измельченного голубого спиртового. Жидкость вспенивается в результате выделения хлористого водорода. После того как краситель полностью растворится, прозрачный раствор нагревают до температуры 55° на водяной бане в течение около 6 часов; конец реакции определяют следующей пробой. Каплю жидкости берут стеклянной палочкой и вносят в пробирку, содержащую 1 *мл* воды,—должен выпасть осадок. Воду с осадка сливают и приливают к нему 2 *мл* свежей воды—осадок должен полностью раствориться.

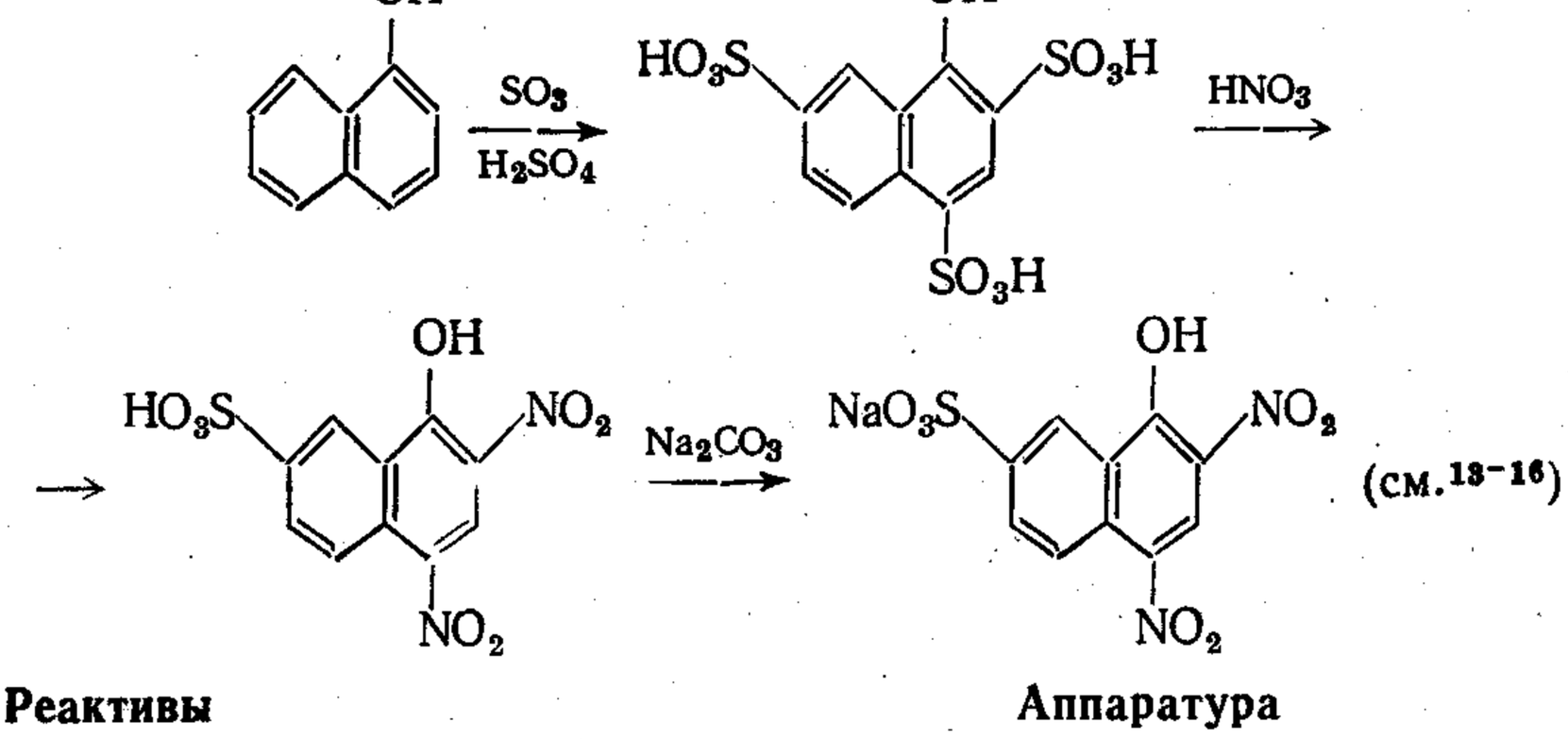
Всю массу выливают в стакан, содержащий 450 *мл* холодной воды, выделившийся краситель отфильтровывают и промывают небольшим количеством холодной воды. Полученную пасту растворяют в фарфоровой

чашке в 5%-ном растворе аммиака, добавляя последний до устойчивого запаха. Затем раствор упаривают досуха на водяной бане. Продукт измельчают в ступке.

Выход голубого водного—около 25 *г*.

314. НАФТОЛОВЫЙ ЖЕЛТЫЙ*

(2,4-динитро-1-нафтолсульфокислота-7)



(см. 13-16)

Реактивы		Аппаратура	
α-Нафтол	25 *г*	Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Олеум, 25%-ный	100 *г*	Стакан фарфоровый	емк. 500 *мл*
Олеум, 65%-ный	10 *г*	Баня масляная	
Азотная кислота (d=1,4)	60 *г*	Колба Бунзена	
Карбонат натрия	25 *г*	Воронка Бюхнера	
		Мешалка механическая	

В помещенную на масляную баню круглодонную колбу емкостью 500 *мл*, снабженную механической мешалкой и термометром, вносят 100 *г* 25%-ного олеума и 10 *г* 65%-ного олеума и постепенно, при энергичном перемешивании, растворяют в нем 25 *г* (0,17 моля) тщательно растертого α-нафтола. Раствор нагревают 30 минут до 95°, а затем 45 минут до 125°, после чего берут пробу на конец реакции. 5 *мл* раствора смешивают с 10 *мл* воды и 10 *мл* HNO_3 (d=1,4) и нагревают до кипения. Если раствор после охлаждения остается прозрачным, сульфирование окончено (примечание 1).

Горячую сульфомассу охлаждают, выливают в фарфоровый стакан емкостью 500 *мл* на 250 *г* измельченного льда и отфильтровывают выпавший осадок. К бурому фильтрату добавляют 60 *г* азотной кислоты (d=1,4) и смесь нагревают в течение 35 минут до 45—50°, после чего оставляют на 12 часов. Выделившуюся 2,4-динитро-1-нафтолсульфокислоту-7 отфильтровывают, растворяют в 300 *мл* воды и очень осторожно (во избежание вспенивания) нейтрализуют карбонатом натрия (около 25 *г*). Из нейтрализованного раствора высаливают нафтоловый желтый при помощи поваренной соли, добавляя ее до тех пор (около 40 *г* NaCl), пока при нанесении капли раствора на бумаге не образуется лишь светлое пятно. Затем краситель отфильтровывают и сушат при температуре 40—50°.

Выход нафтолового желтого—56 *г*. В виде свободной кислоты краситель выделяется в форме красивых желтых иголок с т. пл. 131°. Его используют для крашения шерсти из слабокислой ванны. Краситель окрашивает также натуральный шелк, дерево и бумагу.

Примечание

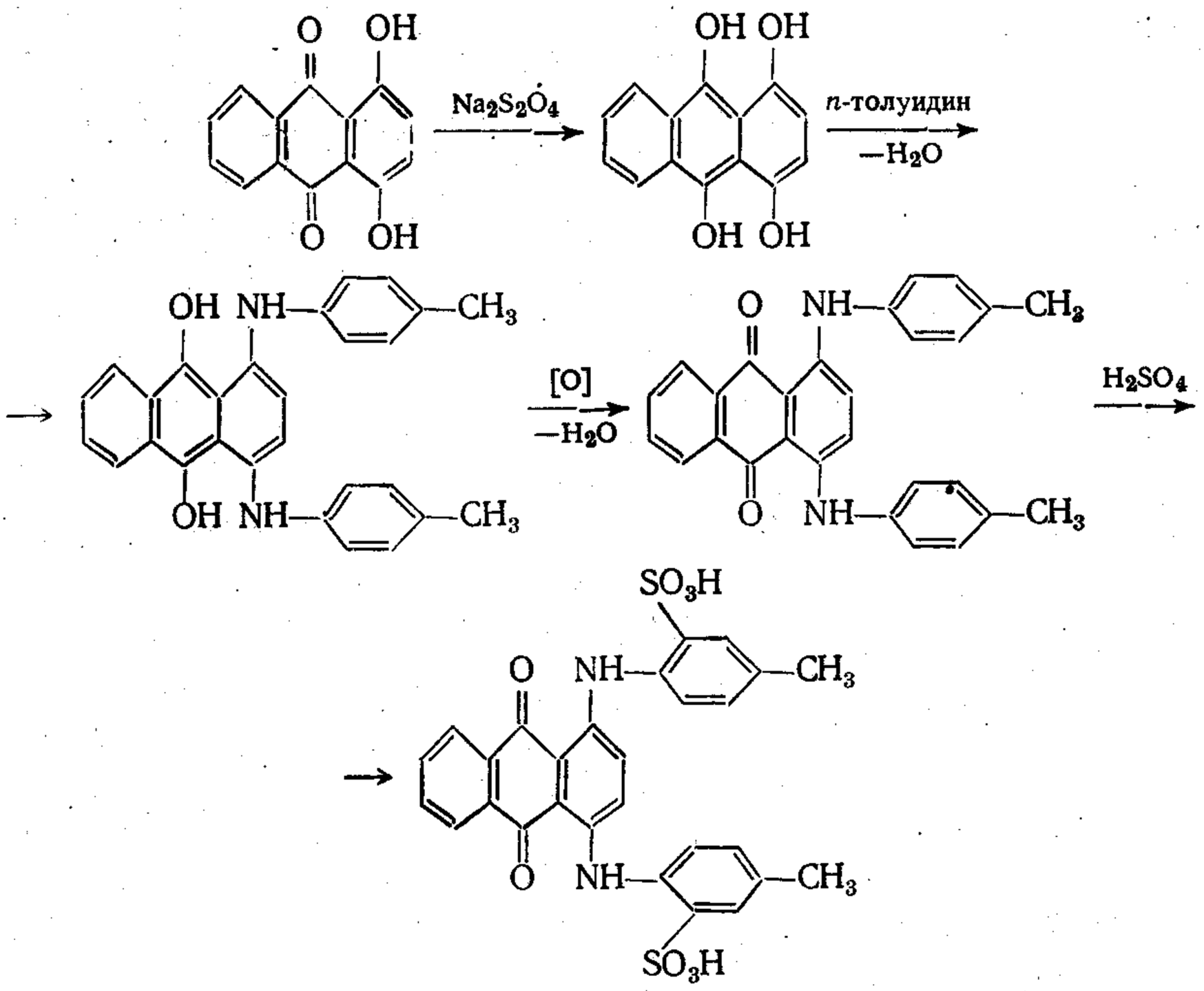
1. В случае если сульфирование не окончено, следует добавить 5—10 *г* 65%-ного олеума и смесь нагревать еще 15 минут.

---

* Проверил M. Marcinkowski.

315. АЛИЗАРИН ЦИАНИН ЗЕЛЕНЫЙ Г*

(сольвей зеленый Г)[17-22]



Реактивы		Аппаратура	
Хинизарин (т. пл. 194°)	24 *г*	Колбы круглодонные, трехгорлые	емк. 250 и 500 *мл*
Гидросульфит натрия	15 *г*	Мешалка механическая	
п-Толуидин (см. работу 187, стр. 510)	100 *г*	Баня водяная	
Борная кислота	5 *г*	Стаканы химические	емк. 1 и 2 *л*
Соляная кислота, концентрированная	250 *г*	Воронка Бюхнера	⌀ 10 *см*
Анилин (см. работу 184, стр. 507)	200 *г*	Колба Бунзена	емк. 2 *л*
Серная кислота, 100%-ная (моногидрат)	350 *г*	Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Поваренная соль	150 *г*		
Карбонат натрия	6 *г*		
Едкий натр, 40%-ный раствор	40 *г*		

А. Лейкохинизарин

24 *г* (0,1 моля) хинизарина растворяют в смеси 250 *мл* воды и ~20 *г* 40%-ного раствора едкого натра. Затем к прозрачному фиолетовому раствору добавляют, при перемешивании, гидросульфит натрия до тех пор, пока окраска не перейдет в оранжево-желтую. Раствор подкисляют соляной кислотой до полного выделения осадка, который быстро отфильтровывают, промывают водой и сильно отжимают на воронке Бюхнера (примечание 1).

Б. Ализарин цианин зеленый Г

В круглодонной трехгорлой колбе емкостью 250 *мл*, снабженной механической мешалкой и термометром, расплавляют на водяной бане 100 *г* *п*-толуидина и, при размешивании, постепенно вносят пасту лейко-

* Проверил M. Russocki.

хинизарина, после чего добавляют 5 *г* борной кислоты. Смесь нагревают около 8 часов при 100°, пока ржаво-бурый цвет раствора не изменится на зеленый. Одно из отверстий колбы оставляют открытым, чтобы вода могла испаряться. В процессе нагревания отбирают пробы массы, которые растворяют в свежеперегнанном анилине, и встряхивают пробирку для окисления лейкокрасителя, наблюдая за цветом раствора. Когда интенсивность зеленой окраски проб перестанет возрастать, нагревание прекращают, содержимое колбы выливают в раствор 100 *мл* 30%-ной соляной кислоты в 1 *л* воды, перемешивают, проверяют реакцию раствора (должна быть кислой на конго) и отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера, хорошо промывая его горячей водой. (Из фильтрата можно регенерировать избыток *п*-толуидина, осадив его раствором едкого натра и перегнав с водяным паром.) Осадок размешивают в 500 *мл* горячей воды, добавляют раствор едкого натра до устойчивой щелочной реакции на фенолфталеин, затем отфильтровывают и промывают горячей водой. После высушивания при температуре 100—120° получают 38 *г* неочищенного основания с т. п. 195—205°.

Для очистки основание перекристаллизовывают из пятикратного количества анилина, нагревая до 120° в круглодонной колбе емкостью 500 *мл*, фильтруя через сухую воронку Бюхнера и охлаждая. Получают красивые черные иглы, которые промывают бензолом и сушат на бумаге.

Выход чистого основания составляет 30—35 *г* (71,5—83,8% от теоретического), т. пл. 203°.

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 *мл* помещают 350 *г* 100%-ной серной кислоты (моногидрата) и при температуре 50—60° вносят все количество полученного основания, все время перемешивая; затем в течение нескольких часов смесь нагревают на водяной бане при 100°, пока проба не будет давать прозрачного раствора в теплой воде. Если сульфирование идет с трудом, можно добавить еще немного дымящей серной кислоты. Колбу охлаждают и осторожно, при энергичном перемешивании, выливают ее содержимое в 1,1 *л* воды со льдом (конечная температура раствора—около 45°). Для охлаждения смесь оставляют на ночь, после чего осадок отфильтровывают и хорошо отжимают на воронке Бюхнера.

Полученную пасту растворяют в 500 *мл* кипящей воды, нейтрализуют 15 *г* карбоната натрия, фильтруют в горячем состоянии, промывают водой и к раствору, при перемешивании, добавляют около 150 *г* поваренной соли. Проба фильтрата должна давать на бумаге слабо окрашенное пятно.

Осадок отфильтровывают и промывают 10%-ным раствором соли, отжимают на воронке Бюхнера и сушат.

Выход красителя составляет 40—50 *г*.

Примечание

1. Лейкохинизарин на воздухе вновь окисляется до хинизарина поэтому перерабатывать его следует быстро и применять в свежем виде. Хинизарин конденсируется с одной молекулой *п*-толуидина, образуя голубой краситель.

ЛИТЕРАТУРА

1. Natansohn, Ann., 98, 297 (1856).
2. Герм. пат. 41751; Frdl., 1, 44; герм. пат. 27789; Frdl., 1, 84.
3. Mühlhauser, Dinglers Polytechn., 8, 263297.
4. Doebner, Ann., 217, 250 (1883).
5. Герм. пат. 4322; Frdl., 1, 40.
6. Acree, Slagde, Am. Chem. J., 42, 130 (1909).
7. Anschütz, Ber., 17, 1079 (1884).
8. Герм. пат. 29060; Frdl., 1 99.

9. Fehrmann, Ber., **20**, 2847 (1887).
10. Герм. пат. 27789; Frdl., **1**, 80.
11. Nathanson, Müller, Ber., **22**, 1888 (1889).
12. Hansdörfer, Ber., **23**, 1961 (1890).
13. Герм. пат. 10785; Frdl., **4**, 327.
14. Lauterbach, Ber., **14**, 2028 (1881).
15. Morgan, J. Chem. Soc., **121**, 1728 (1922).
16. Rawson, J. Soc. Dyers, **4**, 82 (1888).
17. Baeyer, герм. пат. 86150; Frdl., **4**, 308.
18. Герм. пат. 91149; Frdl., **4**, 315.
19. Friedländer, Schick, Z. für Farben und Textilchemie, **3**, 228 (1904); C., **1904**, II, 339.
20. Grandmougin, Revue Gen. d. mat. color., **12**, 44; C., **1908**, I, 2179.
21. Friedländer, Schick, Z. für Farben und Textilchemie, **2**, 429 (1903); C., **1904**, I, 101.
22. R. Meyer, Ber., **53**, 1269 (1920).

ГЛАВА XL

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ*

Высокомолекулярные соединения синтетически получают при помощи реакций двух типов: поликонденсации и полимеризации.

А. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Коденсацией называется реакция, при которой из двух или более молекул образуется новая молекула—большего размера; при этом выделяются и простые побочные продукты, такие, как H_2O, HCl, NaCl и т. п. Если применяемые реагенты являются соединениями с двумя или более функциональными группами (т. е. имеют две или более группы, могущие участвовать в конденсации), то реакция может иметь характер многократно повторяющегося процесса и в результате образуются высокомолекулярные соединения.

Из этого краткого определения следует логический вывод, что техника проведения поликонденсации зависит от химического строения исходных реагентов и получаемых продуктов, от их физических свойств (например, температуры кипения, растворимости и т. д.), от природы выделяющихся побочных продуктов и, само собой разумеется, от константы скорости реакции.

Ниже рассматривается влияние упомянутых факторов на течение реакции поликоденсации.

Если исходные реагенты являются соединениями с двумя функциональными группами, то всегда получают линейные поликонденсаты, растворимые в органических растворителях; они термопластичны и плавки.

Если хотя бы один из исходных реагентов имеет три (или более) функциональных групп, то образуются поликонденсаты с трехмерным пространственным строением. Такие соединения нерастворимы в органических растворителях и не плавки. Поэтому, проводя поликонденсацию, во время которой могут образоваться поликонденсаты с трехмерным строением, следует реакцию вести так, чтобы не допускать затвердевания продукта в самом реакторе, потому что извлечь продукт в этом случае часто невозможно без повреждения реакционного сосуда. Если желают получить твердую смолу, то в момент, когда поликоденсация еще не завершена, т. е. когда смола находится в жидком состоянии, ее переливают в соответствующие формы, из которых легко извлечь окончательно затвердевшую смолу (например, конические пробирки).

Ввиду большого разнообразия реакций поликонденсации трудно сделать обобщения относительно влияния физических свойств исходных реагентов и конечных продуктов на технику проведения поликоденсации. Поэтому здесь будут приведены только наиболее распространенные примеры.

Если в качестве одного из реагентов используют формальдегид, то реакцию проводят в колбе с обратным холодильником, лучше всего ша-

---

* Обработал St. Porejko.

риковым и змеевиковым холодильником (нижняя часть шариковая, верхняя—змеевиковая). Диаметр трубки холодильника должен быть большим, чтобы конденсат свободно стекал во время сильно экзотермичной и бурной реакции. Верхняя змеевиковая часть в большой степени препятствует улетучиванию формальдегида и, следовательно, уменьшению его концентрации в реакционной среде. Если реакция с участием формальдегида протекает спокойно, то можно применять только змеевиковый холодильник. В случае применения больших количеств реагентов при очень экзотермично протекающей поликонденсации рекомендуется реакционную смесь перемешивать с помощью механической мешалки. Перемешивать следует и в том случае, когда система реагентов многофазна. При проведении реакции поликонденсации сильно экзотермического характера (например, поликонденсация формальдегида с фенолом) с использованием больших количеств реагентов следует предварительно приготовить сосуд с холодной водой для охлаждения колбы при слишком бурно протекающей реакции. В таких случаях рекомендуется применять колбы из тугоплавкого стекла. В приведенных ниже прописях количества исходных реагентов настолько малы, что применение внешнего охлаждения излишне.

Если желают получить поликонденсат с большим молекулярным весом, то, в соответствии с законом действия масс, реакцию ведут, удаляя побочные продукты. Так, при поликонденсации, в процессе которой происходит выделение летучих побочных продуктов, например H_2O, HCl, NH_3, последнюю стадию реакции проводят при пониженном давлении. Это правило не всегда обязательно соблюдать, например конденсация фенола с формальдегидом идет достаточно далеко, даже если не удалять воду из реакционной среды, но это возможно только благодаря большому значению константы скорости данной реакции. Однако, чтобы получить высокомолекулярную прозрачную смолу, и в этом случае воду следует тщательно удалять, так как в присутствии воды смола мутнеет (сравни пропись получения литой фенольной смолы). При удалении воды или других летучих побочных продуктов поликонденсации необходимо помнить, что во время их отсасывания в вакууме поликонденсация продолжается и скорость ее зависит от температуры реакции. Поэтому следует применять возможно меньшее остаточное давление, но все же не слишком низкое, чтобы не было потерь реагентов. Обезвоживание литой фенольной смолы при слишком высоком давлении и поэтому при слишком высокой температуре может привести к преждевременному затвердеванию смолы в сосуде, в котором проводят ее обезвоживание.

Для получения некоторых поликонденсатов, например гексаметилендиамина и адипиновой кислоты (найлон), воду требуется удалять в конечной стадии поликонденсации под давлением 1 *мм* рт. ст. или даже меньше, так как в противном случае будут образовываться смолы, обладающие слишком малым молекулярным весом, что отрицательно сказывается на прочности изделий.

Течение поликонденсации можно контролировать в общем случае по выпадению смолы из раствора (например, поликонденсация фенолов с формальдегидом) или по загустеванию раствора до образования геля (например, поликонденсация глицерина с фталевым ангидридом).

Точный контроль течения реакции поликонденсации можно осуществить, измеряя известными методами молекулярный вес продукта на каждой стадии реакции.

Б. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Полимеризацией называется реакция, при которой из двух или большего числа молекул образуется новая молекула большего размера, мо-

лекулярный вес которой кратен молекулярному весу исходного соединения, называемого мономером.

Существует много соединений с кратными связями, склонных к полимеризации. По аналогии с ранее рассмотренным случаем линейной поликонденсации следует отметить, что мономеры, содержащие одну двойную связь, как правило, при полимеризации дают только линейные полимеры и лишь вследствие побочных реакций—небольшое количество полимеров, молекулы которых разветвлены.

Если мономер содержит тройную связь или многократно повторяющиеся ненасыщенные связи, то при полимеризации чаще всего получаются двух- или даже трехмерные высокополимеры.

Обычно полимеризацию проводят следующими способами:

1) в массе;
2) в блоке;
3) жемчужным методом;
4) в растворителях:
   а) растворяющих мономер и полимер;
   б) растворяющих только мономер;
5) в эмульсии.

Полимеризация в массе является простейшим процессом. Она протекает сравнительно легко, без особых осложнений, и процесс затрудняется только в том случае, когда нужно добиться определенной, средней степени полимеризации данного продукта.

Следует иметь в виду, что реакция полимеризации экзотермична и возможность ее остановки на заданной определенной стадии зависит прежде всего от степени ее экзотермичности. Во время полимеризации в массе вязкость мономера постепенно возрастает, в результате чего уменьшается возможность теплоотдачи путем конвекции. Содержащийся еще в полужидкой массе мономер, испаряясь вследствие перегревов, образует пузыри, в результате чего получается продукт с губчатой структурой.

Полимеризация в блоке—значительно более трудный процесс, так как сложно получить физически однородный полимер (например, блоки метилового эфира полиметакриловой кислоты, применяемые в качестве органического стекла). В данном случае непременным условием является соблюдение во время реакции строгого режима роста температуры.

Количество добавленного катализатора полимеризации должно быть точно подобрано. При пользовании слишком малым количеством катализатора увеличивается продолжительность реакции, а слишком большим—излишне ускоряется реакция, причем могут образоваться пузыри, снижающие качество продукта: продукт получается физически неоднородным.

Наиболее благоприятно проводить полимеризацию в блоке в сосудах такой формы, в которых отношение площади поверхности стенок к объему реакционной массы—максимальное. Поэтому легче при полимеризации равной массы мономера получить физически однородную тонкую пластинку, чем «толстый» параллелепипед.

Температура бани, в которую погружен реакционный сосуд, должна точно регулироваться, содержимое бани должно хорошо перемешиваться, во избежание нарушений теплообмена. Лучше всего применять баню с автоматическим терморегулятором.

Жемчужная полимеризация является видоизменением полимеризации в блоке, так как она заключается в получении гранул требуемого диаметра, которые, если их рассматривать в отдельности, являются «маленькими блсками». Для проведения полимеризации этого типа при-

меняют, как и для описанных ранее случаев, катализаторы, растворимые в мономере. Гранулы получают путем распыления мономера в какой-либо диспергирующей среде, чаще всего в воде. Для того чтобы распылить мономер в виде капель или гранул, применяют энергичное перемешивание (как правило, мешалка должна делать не менее 500 об/мин.), а также эмульгирующие средства или защитные коллоиды.

На форму гранул высокополимера существенное влияние оказывают условия перемешивания. Так, наличие в реакционном сосуде предмета, препятствующего свободному перемешиванию массы (например, термометра), может повести к слипанию гранул в бесформенную массу или к их деформации.

Поэтому следует избегать измерения температуры путем непосредственного погружения термометра в реакционную массу; лучше измерять температуру бани и считать, что разность температур бани и реакционной массы составляет 3—5°.

В качестве диспергирующих средств применяют как лиофобные коллоиды, например активный карбонат магния (см. работу 319, стр. 791), так и лиофильные коллоиды, например желатин, крахмал, поливиниловый спирт. Кроме того, применяют эмульгирующие вещества, например жирные и смоляные мыла, мерзоляты, метилцеллюлозу и т. п. Часто применяют смеси эмульгаторов с защитными коллоидами.

Существует общее правило: чем большее количество эмульгатора или защитного коллоида вводят в реакционную массу, тем меньше размер получаемых гранул полимера.

Следует отметить, что всякие перерывы в перемешивании в процессе жемчужной полимеризации, хотя бы самые короткие, особенно в период, когда гранулы находятся в полужидком—вязком состоянии, обычно приводят к необратимому их слипанию в бесформенную массу.

Полимеризация в растворителях, растворяющих как мономер, так и полимер, применяется редко. К ней прибегают главным образом при исследовании влияния растворителя на степень полимеризации продукта. Ограниченное применение этого типа полимеризации вызвано сложностью удаления растворителя из готового полимера. Во время отгонки растворителя при нагревании в вакууме, равно как и при обычном давлении, полимер приобретает губчатую структуру, а в отдельных «пузырях» остаются пары растворителя и мономера, которые с очень большим трудом диффундируют через стенки этих «пузырей». Есть, однако, способ, до известной степени позволяющий избежать этого осложнения. Он заключается в осаждении полимера из его раствора. Например, можно этиловым спиртом осадить полимер из раствора полистирола в этилбензоле, а затем уже высушивать его. При этом процесс сушки облегчается, хотя полностью и не устраняются упомянутые выше трудности.

Осаждение полимера из его раствора чаще всего проводят следующим образом. Раствор полимера очень медленно приливают, а еще лучше добавляют по каплям к большому избытку энергично перемешиваемого растворителя, дающего однородный раствор с растворителем, используемым для полимеризации, и с мономером. При этом в значительной мере предотвращается слипание полимера в большие куски.

Значительно чаще применяют **полимеризацию в растворителе, растворяющем только мономер,** из которого по мере протекания реакции осаждается полимер. Мономер с добавкой катализатора растворяют в соответствующем растворителе и нагревают, при перемешивании или без перемешивания, при соответствующей температуре. Самопроизвольно выделяющийся полимер может иметь вид пористых комочков или очень пушистого легкого осадка. Если растворитель мало летуч (например,

парафиновое масло, применяемое для полимеризации метилового эфир метакриловой кислоты), его вымывают из осадка каким-либо легки растворителем, не растворяющим полимера (в приведенном примере лег ким бензином), а затем продукт высушивают, лучше всего в вакуум-су шилке, избегая слишком высокой температуры, чтобы не вызывать рас плавления полимера.

Полимеризация в эмульсии может рассматриваться как метод, про межуточный между жемчужной полимеризацией и полимеризацией в растворителе. Аналогия с жемчужной полимеризацией состоит в диспер гировании мономера; однако в данном случае диспергирование ведут до коллоидного состояния. Аналогия со вторым методом состоит в том, что активируются прежде всего те молекулы мономера, которые при мини мальной концентрации дают с диспергирующим средством истинные рас творы. Именно это является причиной применения в качестве катализа торов эмульсионной полимеризации почти исключительно растворимых в воде соединений, как, например, перекиси водорода, персульфатов, перборатов и т. п.

Для хорошего эмульгирования следует постоянно и интенсивно перемешивать смесь, особенно когда эмульсия проявляет сильную тен денцию к расслоению. Но только перемешивание редко позволяет полу чить настоящую эмульсию, поэтому необходимо применять эмульгаторы, перечисленные при описании жемчужной полимеризации. Большое влия ние на степень эмульгирования оказывает pH реакционной среды. Как правило, лучшему диспергированию содействует нейтральная или слабо щелочная реакция, а кислая реакция ведет к коагулированию эмульсии.

Для выделения полимера из эмульсии в лабораторных условиях чаще всего применяют коагуляцию путем подкисления эмульсии какой-либо ле тучей кислотой, например уксусной. Осажденную бесформенную массу по лимера размина ют в воде для удаления кислоты, эмульгатора, катализато ра и высушивают в вакуум-сушилке при температуре несколько более высокой, чем температура размягчения полимера.

Приведенные в данной главе сведения и практические указания да леко не исчерпывают всех основных сведений в этой области. Однако они в какой-то степени облегчат выполнение предлагаемых ниже примеров реакций полимеризации и поликонденсации.

Более исчерпывающие данные относительно реакций полимеризации и поликонденсации, равно как и примеры и прописи получения продуктов полимеризации и поликонденсации, можно найти в очень многочисленных монографиях и патентах, а также в специальных учебниках[1–4].

316. ПАРАФОРМАЛЬДЕГИД*

$$n\text{HCHO aq} \longrightarrow \text{H(HCHO)}_n\text{OH}$$

Реактивы

Формалин, 35%-ный

Аппаратура

Колба круглодонная, широкогорлая	емк. 1,5 *л*
Холодильник Либиха	
Колба коническая	емк. 750 *мл*
Мешалка механическая	
Воронка Бюхнера	
Баня водяная	
Вакуум-эксикатор	
Колба Бунзена	емк. 500 *мл*
Чашка фарфоровая	емк. 250 *мл*

* Проверила H. Niebojewska.

В круглодонную колбу с широким и коротким горлом емкостью 1,5 *л*, соединенную с холодильником Либиха при помощи согнутой трубки, помещают 1 *кг* (11,6 моля) 35%-ного формалина и, нагревая на водяной бане до 65°, отгоняют в приемник 600 *г* жидкости. После охлаждения остатка до 5—10° убирают холодильник, устанавливают медленно вращающуюся стеклянную мешалку и при этой температуре перемешивают 48 часов. Образовавшийся параформальдегид отфильтровывают (примечание 1) на воронке Бюхнера и промывают холодной дистиллированной водой. Осадок переносят в фарфоровую чашку и сушат в вакуум-эксикаторе при комнатной температуре.

Выход параформальдегида составляет 120—140 *г* (34—40% от теоретического).

Параформальдегид—белый, аморфный порошок, почти нерастворимый в холодной воде, спирте и эфире. В горячей воде растворяется, подвергаясь деполимеризации. Его температура плавления колеблется в пределах 164—172°.

Примечание

1. Параформальдегид является смесью полимеров, содержащей 93—99% формальдегида. Продажный параформальдегид содержит 95% формальдегида.

Другие методы получения

Параформальдегид можно получить, постепенно охлаждая водный раствор, содержащий 55—65% формальдегида и 10—15% метилового спирта, от температуры 65° до температуры 15°. Полученный таким образом сухой продукт содержит 93,2% формальдегида[5]. Его можно получить также, концентрируя формальдегид, перегонкой с органическими жидкостями, образующими низкокипящие азеотропные смеси с водой (например, с этилацетатом)[6].

317. ПАРАЛЬДЕГИД*

$$3CH_3CHO \xrightarrow{H_2SO_4} (CH_3CHO)_3$$

Реактивы		Аппаратура	
Ацетальдегид (см. работу 255, стр. 676)	100 *г*	Колба коническая	емк. 1 *л*
Хлористый кальций	20 *г*	Воронка делительная	емк. 250 *мл*
Серная кислота, концентрированная	1 *г*	Баня водяная	
Лед		Холодильник шариковый	
		Колба перегонная	емк. 100 *мл*
		Приемник	емк. 100 *мл*

100 *г* свежеперегнанного ацетальдегида (т. кип. 21°) помещают в коническую колбу емкостью 1 *л*, снабженную обратным холодильником. Колбу с ацетальдегидом охлаждают водой со льдом и через холодильник пропускают как можно более сильную струю холодной воды. Сверху через холодильник приливают по каплям 1 *г* концентрированной серной кислоты. Реакция полимеризации экзотермична, и смесь закипает. По окончании реакции содержимое колбы переливают в делительную воронку, несколько раз промывают водой и сушат над хлористым кальцием.

Сухой паральдегид перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 122—124°.

Выход паральдегида—75 *г* (75% от теоретического).

Паральдегид является жидкостью с характерным запахом, плохо растворим в воде, но очень хорошо—в спирте и эфире. Не проявляет свойств альдегидов (примечание 1).

---

* Проверила H. Niebojewska.

Примечание

1. При нагревании на водяной бане паральдегида с примесью небольшого количества (нескольких капель) серной кислоты он деполимеризуется до ацетальдегида.

При пропускании газообразного хлористого водорода через эфирный раствор ацетальдегида можно получить твердый тетрамер—метальдегид.

Другие методы получения

Паральдегид получают, насыщая безводный ацетальдегид сернистым газом и оставляя смесь в течение 8 дней при комнатной температуре[7].

318. ХЛОРИРОВАННЫЙ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД*

Реактивы

Поливинилхлорид в порошке	20 *г*
Тетрахлорэтан	250 *мл*
Метанол	500 *мл*
Ацетон	50 *мл*
Хлор в баллоне	
Серная кислота, концентрированная	

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 500 *мл*
Холодильник обратный	
Мешалка с ртутным затвором	
2 склянки промывные	емк. 250 *мл*
Баня водяная	
Кварцевая лампа	
Стакан химический	емк. 600 *мл*
Воронка Бюхнера	⌀10 *см*
Колба Бунзена	емк. 500 *мл*

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 *мл* помещают 20 *г* поливинилхлорида и 250 *мл* тетрахлорэтана и, при размешивании, нагревают на водяной бане до 95°. После того как раствор станет однородным, баню охлаждают до 70° (примечание 1) и в раствор пропускают хлор, вводя его через трубку, достигающую до дна колбы. Одновременно освещают колбу кварцевой лампой, расположенной на расстоянии 30 *см*. Между баллоном с хлором и колбой помещают две промывные склянки: одну пустую и одну с серной кислотой.

Степень хлорирования проверяют следующим образом. Остановив мешалку и прекратив подачу хлора, отбирают из колбы около 1 *мл* раствора, помещают его в пробирку и добавляют 2 *мл* метанола. Выделяющийся аморфный осадок декантируют и обрабатывают 2 *мл* ацетона. Если после встряхивания осадок полностью растворяется, хлорирование считают законченным. В противном случае хлорирование продолжают. Продолжительность хлорирования составляет в среднем 3,5 часа. После окончания реакции содержимое колбы охлаждают и, при перемешивании, выливают тонкой струей в стакан емкостью 600 *мл*, содержащий 250 *мл* метанола.

Выделившийся осадок декантируют, обрабатывают 200 *мл* метанола и слегка уминают. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают и сушат в вакуум-сушилке при 50°.

Выход хлорированного поливинилхлорида—26 *г*.

Полученный хлорированный поливинилхлорид имеет вид белых аморфных комочков, хорошо растворяется в ацетоне и этилацетате. Хлорированный поливинилхлорид используется в качестве вещества для покрытий, очень стойких к действию химикалиев.

Примечания

1. Хлорирование при температуре выше 70° может привести к коагуляции раствора и образованию нерастворимого в ацетоне продукта.

---

* Проверил St. Porejko.

319. ЖЕМЧУЖНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ*

Реактивы

Метиловый эфир метакриловой кислоты	20 *г*
Карбонат магния, активированный	1,8 *г*
Серная кислота, концентрированная	30 *г*
Перекись бензоила	0,09 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 250 *мл*
Мешалка с ртутным затвором	
Холодильник обратный	
Фильтр стеклянный пористый № 1	⌀ 6 *см*
Колба Бунзена	емк. 500 *мл*
Баня водяная	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 250 *мл* помещают 1,8 *г* активированного карбоната магния (примечание 1), 100 *мл* дистиллированной воды и 20 *г* метилового эфира метакриловой кислоты, в котором предварительно растворяют 0,09 *г* перекиси бензоила (точная навеска).

При энергичном непрерывном размешивании колбу нагревают на водяной бане до 75—80° в течение 3 часов. После этого баню доводят до кипения и продолжают нагревать, при перемешивании, еще 1,5 часа.

Полученные «жемчужины» отфильтровывают на стеклянном пористом фильтре, промывают 5%-ной серной кислотой до прекращения выделения углекислого газа, затем дистиллированной водой—до нейтральной реакции.

Продукт имеет вид мелких белых шариков, матовых или просвечивающих, растворим в ацетоне, нерастворим в бензоле и бензине.

Примечание

1. Карбонат магния должен быть активированным, например таким, какой применяется в качестве наполнителя резины. Другие виды карбоната магния, как правило, не дают хороших результатов.

320. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ПАРАФИНОВОМ МАСЛЕ*

Реактивы

Метиловый эфир метакриловой кислоты	25 *г*
Парафиновое масло, чистое	75 *г*
Бензин легкий	200 *г*
Перекись бензоила	0,1 *г*

Аппаратура

Колба коническая	емк. 200 *мл*
Воронка Бюхнера	⌀ 8 *см*
Холодильник обратный, четырехшариковый	
Баня водяная	

В коническую колбу емкостью 200 *мл*, снабженную обратным холодильником и термометром, который почти достигает дна, помещают 25 *г* метилового эфира метакриловой кислоты, в котором предварительно растворяют 0,1 *г* перекиси бензоила (точная навеска), и приливают 75 *г* парафинового масла. Обе жидкости перемешивают до растворения и нагревают на водяной бане при 80—85° в течение 7—8 часов. Выделившийся осадок полимера отфильтровывают на воронке Бюхнера, несколько раз промывают легким бензином и сушат в вакуум-сушилке при 50°.

Выход полимера—22 *г*.

Продукт имеет вид белого пушистого порошка. После растворения его применяют в качестве материала для покрытий (лаков).

---

* Проверил St. Porejko.

321. ПОЛИЭТИЛЕНСУЛЬФИД*
(тиокол)

$$x ClCH_2CH_2Cl \xrightarrow{Na_2S_4} HSCH_2CH_2S{-}SCH_2CH_2\cdots\cdots S{-}SCH_2CH_2SH \quad (см.^{8-11})$$

Реактивы		Аппаратура	
Дихлорэтан	39 *г*	Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 500 *мл*
Тетрасульфид натрия 40%-ный раствор	218 *г*	Холодильник обратный	
Хлористый магний	7 *г*	Воронка капельная	
Уксусная кислота, 5%-ная		Термометр	

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 218 *г* 40%-ного раствора тетрасульфида натрия (примечание 1) и раствор 7 *г* хлористого магния в 10 *мл* воды. Содержимое колбы нагревают до 75—78°, после чего медленно, по каплям, приливают 39 *г* (около 0,4 моля) дихлорэтана со скоростью около 30 капель в минуту. После добавления всего количества дихлорэтана смесь нагревают до кипения в течение ~5 часов. По охлаждении реакционную массу подкисляют 5%-ным раствором уксусной кислоты до pH 4—6 и дают осесть выпавшему осадку. Затем жидкость сливают, а осадок 4 раза промывают методом декантации, применяя каждый раз по 250 *мл* дистиллированной воды. Осадок отфильтровывают и сушат при температуре 50°, желательно в вакуум-сушилке (примечание 2).

Выход полиэтиленсульфида—около 50 *г* (~80% от теоретического).

Полиэтиленсульфид—желтоватая масса с характерным запахом, по виду напоминающая резину. Продукт стоек по отношению к действию различных органических растворителей, особенно к действию алифатических углеводородов.

Примечания

1. Раствор тетрасульфида натрия готовят путем кипячения раствора 65 *г* сульфида натрия в 230 *мл* воды с 26 *г* серы.

2. Для получения твердой и эластичной массы продукт следует обработать на стане для прокатки резины.

322. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В МАССЕ*

Реактивы		Аппаратура	
Стирол (см. работы 272, стр. 710, 276, стр. 719)	10 *г*	Трубка из тугоплавкого стекла (применяемая для определения галоидов по Кариусу)	
Перекись бензоила	0,1 *г*	Баня масляная	
Бензол	50 *г*	Колба Бунзена	емк. 500 *мл*
Этиловый спирт	100 *г*	Стакан химический	емк. 600 *мл*
		Воронка Бюхнера	∅ 5 *см*

В 10 *г* стирола растворяют 0,1 *г* перекиси бензоила (точная навеска), раствор переливают в трубку из тугоплавкого стекла, запаивают на расстоянии около 20 *см* от мениска стирола, устанавливают вертикально в масляной бане и нагревают сначала в течение 3 часов при температуре 180°, а затем в течение 2 часов при 200°.

---

* Проверил J. Ciechanowski.
** Проверил St. Porejko.

После охлаждения обрезают запаянный конец пробирки, приливают 50 *г* бензола, закрывают обычной пробкой и встряхивают до растворения полистирола. Затем очень медленно, при энергичном перемешивании, переливают бензольный раствор в стакан, содержащий 100 *г* этилового спирта. Осажденный полимер отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат в фарфоровой чашке в вакууме при 80°.

Выход полистирола—около 9 *г* (около 90% от теоретического).

Полученный полистирол имеет вид твердой белой губчатой массы. Хорошо растворяется в углеводородах.

323. ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛИСТИРОЛА*

Реактивы		Аппаратура	
Полистирол	25 *г*	Колба перегонная	емк. 100 *мл*
Гидрохинон	0,2 *г*	Холодильник Либиха	дл. 40 *см*
		Колба круглодонная	емк. 50 *мл*
		Дефлегматор Вигре	дл. 30 *см*
		Баня металлическая или песочная	

25 *г* измельченного полистирола помещают в перегонную колбу емкостью 100 *мл*, горло колбы закупоривают пробкой, через которую вводят термометр, достающий почти до дна, а боковую трубку колбы соединяют с холодильником Либиха. Колбу нагревают до 320—330° на песочной или металлической бане до тех пор, пока не прекратится отгонка стирола.

В сыром стироле растворяют 0,2 *г* гидрохинона и перегоняют при обычном давлении, применяя дефлегматор Вигре. Собирают фракцию, кипящую при температуре 145—147°.

Выход стирола—около 22,5 *г* (около 90% от теоретического).

324. МОЧЕВИНОФОРМАЛЬДЕГИДНАЯ ГАЗОНАПОЛНЕННАЯ СМОЛА*

Реактивы		Аппаратура	
Мочевина	18 *г*	Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 250 *мл*
Формалин, 30%-ный	50 *мл*	Холодильник обратный, змеевиковый	
Глицерин	1 *г*	Мешалка с ртутным затвором	
Едкий натр	10 *г*	Термометр (с ценой деления 0,1°)	на 100°
Муравьиная кислота	10 *г*	Веничек для взбивания пены, небольшой	
Некаль BX (бутиловый эфир α-нафталинсульфокислоты)	2 *г*	Чашка фарфоровая	⌀ 10 *см*
Резорцин	0,325 *г*	Колба коническая	емк. 25 *мл*
Фосфорная кислота, 60%-ная	2 *г*		

А. Приготовление мочевиноформальдегидной смолы

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 250 *мл*, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 15 *г* мочевины, 50 *мл* 30%-ного формалина, в котором кислота нейтрализована, и 1 *г* глицерина. Содержимое колбы нагревают до кипения на воздушной бане в течение 15 минут (температура 97,4—97,8°), причем образуется желтоватый сироп. Проверяют реакцию при помощи универсальной индикаторной бумаги и доводят pH до 4,5—5, добавляя по каплям 10%-ный водный раствор муравьиной кислоты. Затем выдерживают смесь

* Проверил St. Porejko.

при температуре кипения и энергично перемешивают до тех пор, пока охлажденная до 20° проба при разбавлении пятикратным количеством воды не станет мутнеть.

В колбу добавляют 2,5 *мл* 50%-ного водного раствора мочевины и нагревают еще в течение нескольких минут до тех пор, пока охлажденная до 20° проба при разбавлении 1,5-кратным количеством воды не станет мутнеть (примечание 1). Когда реакция поликонденсации достигнет этой стадии, следует немедленно нейтрализовать содержимое колбы (pH=7) 10%-ным раствором едкого натра. Содержимое колбы должно иметь вид жидкого желтоватого сиропа (примечание 2).

Б. Получение пенообразующей смеси и газонаполненной смолы

В коническую колбу емкостью 25 *мл* помещают 2 *г* некаля, 0,325 *г* резорцина, 1,8 *г* 60%-ной фосфорной кислоты и 4,5 *мл* дистиллированной воды. Содержимое колбы перемешивают до полного растворения компонентов.

3 *мл* полученной пенообразующей смеси выливают в фарфоровую чашку, добавляют 5—6 капель дистиллированной воды и взбивают пену при помощи маленького веничка. К хорошо взбитой пене прибавляют 30 *мл* ранее приготовленной смолы, 15 *мл* дистиллированной воды и продолжают взбивать содержимое чашки до образования однородной устойчивой пены; пузырьки воздуха должны быть распылены по возможности более тонко. Затем пену переносят в небольшую картонную коробку, наполняя ее до краев, и оставляют на воздухе в теплом проветриваемом месте в течение 4 дней. Полученный продукт имеет вид мелкопористой массы, является хрупким и нерастворимым.

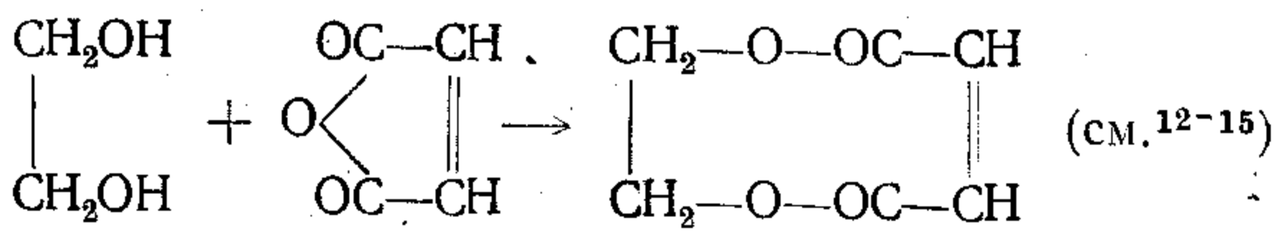
Вспененная мочевиноформальдегидная смола находит применение в качестве тепло- и звукоизолятора.

Примечание

1. Увеличение времени поликонденсации делает невозможным получение в дальнейшем хорошо вспененной смолы. При слишком кратковременной поликонденсации получают трудно затвердевающую пену, которая легко коагулируется.

2. Приготовленный раствор мочевиноформальдегидной смолы можно хранить до 3 месяцев.

325. ГЛИКОЛЕВЫЙ ЭФИР МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ*



(см.[12-15])

Реактивы

Этиленгликоль (см. работу 206, стр. 547)	31 *г*
Малеиновый ангидрид	26 *г*
Азот из баллона	
Медные стружки (или 10%-ный раствор пирогаллола)	
Перекись бензоила	0,02 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 250 *мл*
Холодильник Либиха	
Баня масляная	
Термометр	до 360°

В круглодонную колбу емкостью 250 *мл*, снабженную трубкой для введения газа, почти достигающей дна колбы, холодильником Либиха

* Проверил J. Ciechanowski.

и термометром (до 360°), помещают 31 *г* (0,5 моля) этиленгликоля (свежеперегнанного) и 26 *г* (около 0,26 моля) малеинового ангидрида. Через жидкость пропускают струю азота, не содержащего кислорода (примечание 1). После удаления воздуха из колбы реакционную массу осторожно нагревают на сетке до 210—220°. Эту температуру поддерживают в течение 2—4 часов, после чего содержимое колбы охлаждают, не прекращая пропускания азота. По охлаждении получают гликолевый эфир малеиновой кислоты.

Выход гликолевого эфира малеиновой кислоты—около 35 *г* (около 94% от теоретического).

Эфир гликоля и малеиновой кислоты представляет собой густую, желтоватую жидкость.

Для получения смолы 5 *г* гликолевого эфира с малеиновой кислотой растворяют в смеси 5 *мл* ацетона и 5 *мл* амилацетата; к раствору добавляют 0,02 *г* перекиси бензоила и нагревают до 110° на масляной бане или в сушильном шкафу, предварительно накрыв склянку со смесью стеклянной пластинкой. Образуется нерастворимая в обычных растворителях смола.

Примечание

1. Для очистки азота от кислорода его пропускают над медными стружками, нагретыми до 305—350°, или через 10%-ный раствор пирогаллола и осушительную колонку.

Если реакцию проводить в присутствии кислорода, образуется твердый продукт с т. пл. 88—95°. Этот продукт после высушивания не растворяется в обычных растворителях и плавится при температуре выше 250°.

326. ПОЛИМЕР МОНОГЛИКОЛЕВОГО ЭФИРА АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ*

$$HOCH_2CH_2OH + HOOCCH_2CH_2CH_2CH_2COOH \xrightarrow{ZnCl_2}$$

$$\longrightarrow HOCH_2CH_2OCOCH_2CH_2CH_2CH_2COOH + H_2O$$

$$nHOCH_2CH_2OCOCH_2CH_2CH_2CH_2COOH \longrightarrow H{-}[O(CH_2)_2OCO(CH_2)_4CO]_n{-}OH \quad (\text{см.}^{16})$$

Реактивы		Аппаратура	
Адипиновая кислота (см. работу 261, стр. 684)	73 *г*	Колба круглодонная, двухгорлая	емк. 200 *мл*
Этиленгликоль (см. работу 206, стр. 547)	34 *г*	Холодильник обратный	
Хлористый цинк, безводный	0,5 *г*	Холодильник Либиха	
Хлороформ		Баня масляная	
Водород или азот (не содержащий кислорода)		Прибор для перегонки в вакууме	
		Вакуум-насос масляный	

В круглодонную двухгорлую колбу емкостью 200 *мл*, снабженную обратным холодильником и трубкой для ввода газа, помещают 73 *г* (0,5 моля) адипиновой кислоты, 34 *г* (0,55 моля) этиленгликоля и 0,5 *г* безводного хлористого цинка. Реакцию следует вести в атмосфере водорода (примечание 1) или азота, не содержащего кислорода (примечание 2). Реакционную смесь нагревают в течение 2 часов с обратным холодильником на масляной бане при температуре 200—210°. Затем обратный холодильник заменяют холодильником Либиха и нагревают еще 8 часов, до прекращения отгонки дистиллята. После этого включают вакуум-насос. Когда остаточное давление достигнет 1 *мм* рт. ст. (или ниже), начинают перегонять при 200° и перегоняют до тех пор, пока кислотное число про-

* Проверил J. Ciechanowski.

бы реакционной массы не станет равным нулю (примечание 3). Это наступает обычно после 5—6 часов нагревания. Определение кислотного числа следует проводить каждый час. Полученный продукт перекристаллизовывают из хлороформа (примечание 4).

Выход эфира—около 80 *г*.

Гликолевый эфир полиадипиновой кислоты—совершенно белая масса, похожая на воск. После перекристаллизации из хлороформа он становится кристаллическим; т. пл. 45° (зависит от способа нагревания). Эфир нерастворим в воде, спирте и эфире, плохо растворим в ацетоне и ледяной уксусной кислоте, но хорошо растворим в холодном бензоле.

Примечания

1. При работе с водородом следует осторожно обращаться с огнем во избежание пожара или взрыва.

2. См. примечание 1 к работе 325, стр. 795.

3. Для определения кислотного числа отбирают пробу (1—2 *г*) в коническую колбу емкостью 240 *мл*, приливают 75 *мл* ацетона и перемешивают до полного растворения; в качестве индикатора добавляют голубой щелочной (0,2%-ный раствор в 50%-ном водном спирте) и титруют 1 н. раствором КОН до перехода окраски в красную.

4. Полученный продукт содержит очень небольшое количество (0,5%) хлористого цинка. Если нужно получить совершенно чистое вещество, сырой эфир растворяют в хлороформе, раствор фильтруют и оставляют кристаллизоваться. Можно также осадить эфир из раствора в хлороформе при помощи серного эфира.

327. ПОЛИАМИД*

(найлон)

$$HOOC(CH_2)_4COOH + H_2N(CH_2)_6NH_2 \longrightarrow HOOC(CH_2)_4CONH(CH_2)_6NH_2 + H_2O$$

$$nHOOC(CH_2)_4CONH(CH_2)_6NH_2 \longrightarrow H—[NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO]_n—OH \quad (см.^{17-21})$$

Реактивы

Гексаметилендиамин	29 *г*
Адипиновая кислота (см. работу 261, стр. 684)	36,5 *г*
Водород или азот (не содержащий кислорода)	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 150 *мл*
Холодильник обратный	
Холодильник Либиха	
Баня масляная	
Прибор для перегонки в вакууме	
Вакуум-насос масляный	

В круглодонную колбу емкостью 150 *мл*, снабженную обратным холодильником и трубкой для ввода газа, помещают 29 *г* (0,25 моля) гексаметилендиамина (примечание 1) и 36,5 *г* (0,25 моля) адипиновой кислоты. Колбу наполняют инертным газом (примечание 2) и нагревают на масляной бане до сплавления реагентов (при температуре около 200°), поддерживая температуру 190—200° в течение 1,5—2 часов. Затем обратный холодильник заменяют холодильником Либиха и отгоняют воду при остаточном давлении 40—50 *мм* рт. ст., поддерживая температуру массы несколько выше ее температуры плавления (приблизительно 280—285°) в течение 4 часов, а в течение следующих 4 часов нагревают при остаточном давлении 1—2 *мм* рт. ст. и температуре 285—290°. После охлаждения остается белая масса полиамида.

Выход найлона—около 55 *г*.

Найлон имеет вид бесцветной аморфной массы, твердой и плотной, с т. пл. 250°; он нерастворим в воде и спирте, но растворим в феноле, кре-

* Проверил J. Ciechanowski.

золах, ксиленолах, а также в безводной муравьиной кислоте и формамиде. В отличие от ацетилцеллюлозы найлон нерастворим ни в ацетоне, ни в холодной ледяной уксусной кислоте, но растворим в горячей уксусной кислоте (после охлаждения образуется густое белое желе). От вискозного шелка найлон отличается тем, что не растворяется в растворе изотиоцианата кальция при 70°.

При нагревании выше температуры плавления в присутствии воздуха полиамид буреет. Горит с трудом и практически может считаться негорючим веществом. При горении имеет запах, напоминающий запах подгоревшего сельдерея или зеленых бобов. Найлон устойчив к щелочам, но подвергается гидролизу при действии концентрированных кислот.

Шерсть и ланиталь* дают с реактивом Миллона кирпично-красную окраску, а найлон после кипячения с этим реагентом—бледно-желтую.

Раствор иода образует на найлоне неотмываемые коричнево-черные пятна.

Получение найлоновой нити. Стеклянную палочку нагревают в пламени горелки до температуры, достаточной для расплавления найлона, но не настолько высокой, чтобы его обуглить. Горячим концом палочки прикасаются к смоле и вытягивают нить.

Примечания

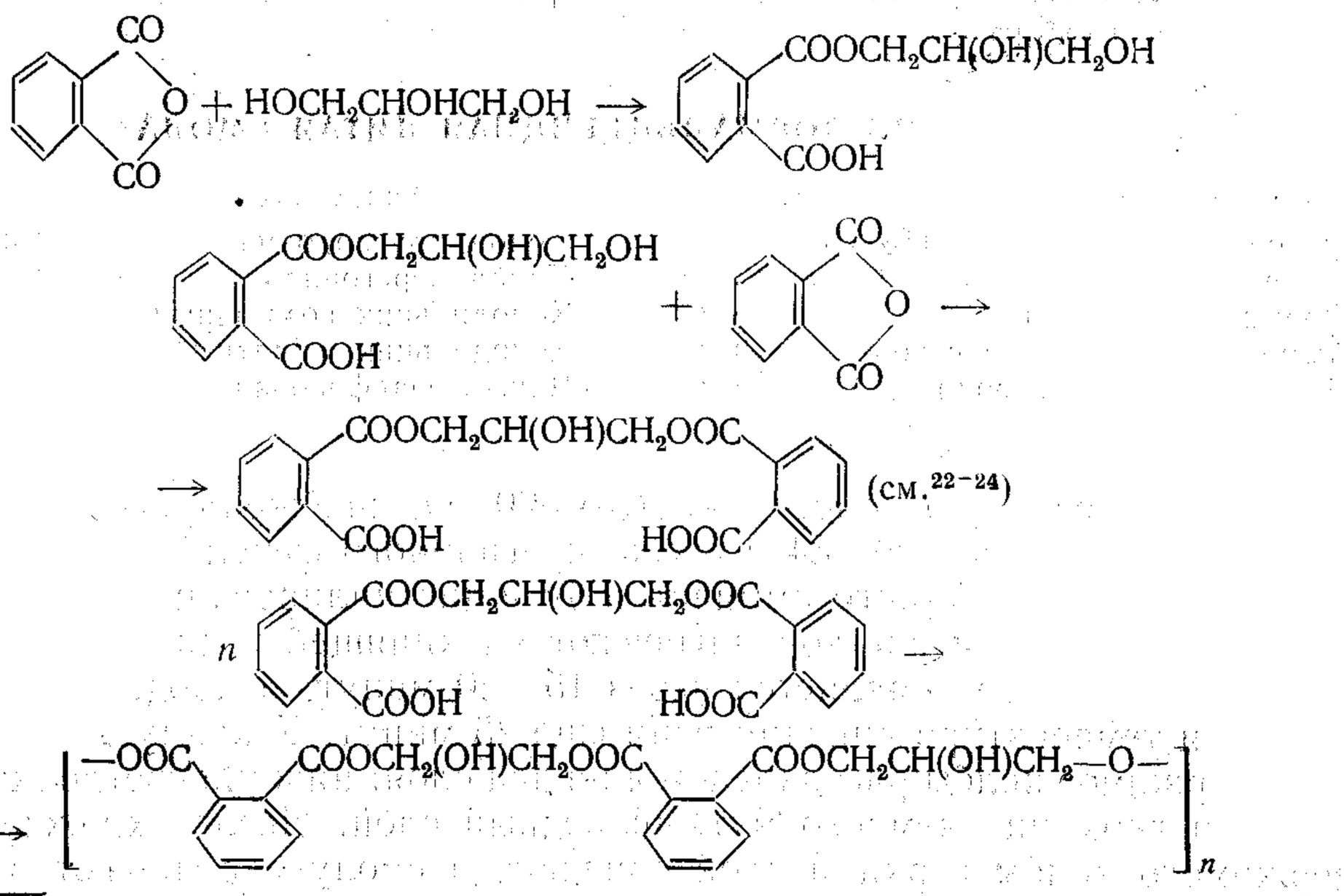
1. Вместо гексаметилендиамина можно применить другие диамины с длинной цепью. Продукт, полученный при конденсации этилендиамина с адипиновой кислотой, не дает хорошего волокна.

2. См. примечание 1 к работе 325, стр. 795.

Другие методы получения

В промышленности найлон получают путем нагревания до 218° гексаметилендиамина и адипиновой кислоты в среде технического ксилола в атмосфере азота или путем нагревания до 290° адипината гексаметилендиамина с ацетатом гексаметилендиамина в автоклаве в атмосфере азота.

328. ФТАЛАТ ГЛИЦЕРИНА И ГЛИФТАЛЕВАЯ СМОЛА**



* Ланиталь—один из видов казеинового синтетического волокна. (*Примечание редактора.*)

** Проверил J. Ciechanowski.

Реактивы		Аппаратура	
Фталевый ангидрид	74 *г*	Стакан химический	емк. 250 *мл*
Глицерин	31 *г*	Термометр	на 360°
		Мешалка механическая	
		Баня масляная или металлическая	

В стакан емкостью 250 *мл*, снабженный механической мешалкой, помещают 74 *г* (0,5 моля) фталевого ангидрида и 31 *г* (0,34 моля) глицерина (примечание 1). Пускают мешалку и постепенно нагревают смесь на масляной или металлической бане до температуры 230°, что продолжается около 45 минут. Для определения конца реакции берут пробу; масса после охлаждения должна превращаться в твердый и хрупкий продукт. По окончании реакции массу выливают в плоский жестяной сосуд и измельчают.

Выход глифталевой смолы составляет 80—90 *г*.

Смола представляет собой бесцветную твердую хрупкую массу, которую можно растереть в порошок. Физические свойства порошка зависят от степени полимеризации. Температура размягчения этого вещества должна лежать в пределах 80—95°. Различают три стадии полимеризации: стадия А—плавкая смола, растворимая в ацетоне и неустойчивая к воде; стадия Б—плавкая смола, нерастворимая в ацетоне и устойчивая к действию воды; стадия В—неплавкая смола, нерастворимая в воде и устойчивая к действию ее. При сильном нагревании глифталевая смола разлагается, образуя белый налет фталевого ангидрида. Глифталевая смола применяется как склеивающее вещество при изготовлении миканита и для производства лаков.

Примечание

1. Во время этерификации глицерина фталевым ангидридом при молярном соотношении реагентов 1 : 2 вначале этерифицируется только одна гидроксильная группа глицерина (α) и образуется монофталат глицерина. Дальше реакция протекает с большой скоростью и получается α,γ-дифталат глицерина. Под конец образуются вытянутые в цепочку молекулы полиэфира.

329. ФЕНОЛ-ФОРМАЛЬДЕГИДНАЯ ЛИТАЯ СМОЛА*

Реактивы		Аппаратура	
Фенол (см. работу 153, стр. 442, и 162, стр. 459.	84 *г*	Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Формалин, 33%-ный	94 *г*	Колба перегонная	емк. 200 *мл*
Аммиак, 25%-ный раствор	6 *г*	Холодильник воздушный	
Дистиллированная вода	18 *г*	Холодильник обратный	
		Чашка фарфоровая	⌀ 12 *см*

В круглодонную колбу емкостью 500 *мл*, снабженную обратным холодильником, помещают 84 *г* свежеперегнанного фенола, 94 *г* 33%-ного формалина, 6 *г* 25%-ного аммиака и 18 *г* дистиллированной воды. Полученный прозрачный раствор нагревают на кипящей водяной бане до помутнения, которое появляется через 15—20 минут, и продолжают нагревать при температуре кипения бани еще 25 минут. К концу этого времени содержимое колбы расслаивается на два слоя: нижний светло-желтый—смолу и верхний—немного мутный водный слой. После охлаждения содержимого колбы верхний слой сливают, а смолу переливают в фарфоровую чашку и промывают водой, при перемешивании палочкой, до ней-

* Проверил St. Porejko.

тральной реакции. Смолу переносят в перегонную колбу емкостью 200 *мл* и обезвоживают, нагревая на водяной бане в вакууме при температуре 40° (максимум 60°). Конец обезвоживания определяют по получению совершенно прозрачной смолы и прекращению выделения пузырьков водяного пара (примечание 1).

Еще теплую смолу переливают в пробирки и нагревают в сушильном шкафу в течение нескольких часов при 85° до ее затвердевания.

Готовая смола должна быть светло-желтой, прозрачной, без пузырьков и помутнений.

Выход смолы—около 95 *г*.

Примечание

1. Применение более высокой температуры или слишком длительное обезвоживание может вызвать преждевременное затвердевание смолы. При недостаточно полном обезвоживании смола после ее окончательного затвердевания получается мутная.

ЛИТЕРАТУРА

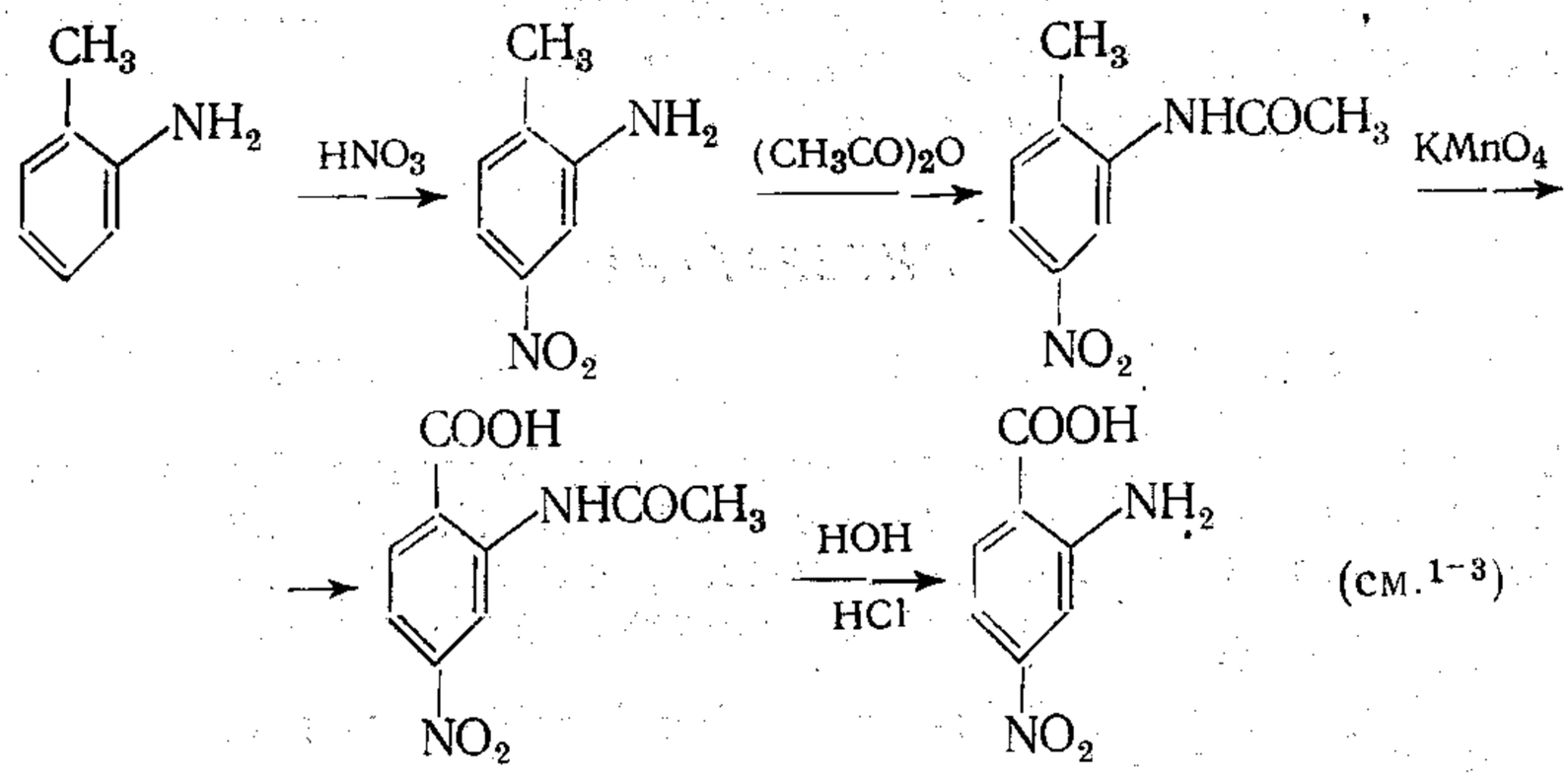
1. C. A. Redforn, A. Allcott, Experimental Plastics for Students, London, 1949.
2. G. F. D. Alelio, Experimental Plastics and Synthetic Resins, New York, 1946.
3. Г. С. Петров, Б. Н. Рутовский, И. П. Лосев, Технология синтетических смол и пластических масс, Госхимиздат, 1946.
4. В. В. Коршак, Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1953.
5. E. Naujöks, Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, пат. США 2092422 1937 г.
6. Fuchs, Naujõks, пат. США 1948069, 1934 г.
7. Geuther, Cartmell, Ann., **112**, 16 (1859).
8. J. C. Patric, Modern Plastics, **14**, 96 (1936); C., **1937**, I, 1360.
9. T. F. Harragan, India Rubber, **95**, 38 (1936); C., **1937**, I, 2480.
10. N. Drosdow, Chemiker Ztg., **60**, 781 (1936).
11. В. А. Комаров, Каучук, **11**, 224 (1935).
12. Vorländer, Ann., **280**, 191 (1894).
13. Dorough, van Natta, J. Am. Chem. Soc., **54**, 761 (1932).
14. Hill, J. Am. Chem. Soc., **55**, 5043 (1933).
15. Carothers, Arwin, J. Am. Chem. Soc., **51**, 2570 (1929).
16. Carothers, Arwin, J. Am. Chem. Soc., **51**, 2560 (1929).
17. W. H. Carothers (Du Pont), пат. США 2130523; C. A., **32**, 9498 (1938).
18. Пат. США 2130948, C. A., **32**, 9519 (1938).
19. W. V. Bergen, Rayon Textile Monthly, **20**, 53 (1939).
20. F. C. Wood, J. Textile Inst., **30**, 142 (1939).
21. E. v. Garner, Silk, J. Rayon Wld., **1943**, 19; № 226, 18.
22. Smith, J. Soc. Chem. Ind., **20**, 1075 (1901); C., **1902**, I, 136.
23. Arsem, пат. США 1098776—777; C. A., **8**, 2816 (1914).
24. Callahan, пат. США 1108329—332; C. A., **8**, 3506 (1914).

ГЛАВА XLI

СЛОЖНЫЕ СИНТЕЗЫ

330. 4-НИТРО-2-АМИНОБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА

(*n*-нитроантраниловая кислота)



(см.[1-3])

Реактивы

о-Толуидин (см. работу 187, стр. 510)	30 *г*
Серная кислота, концентрированная	550 *г*
Азотная кислота, концентрированная	28 *г*
Едкий натр	20 *г*
Уксусный ангидрид	30 *г*
Перманганат калия	30,5 *г*
Соляная кислота, концентрированная	75 *мл*
Этиловый спирт	115 *мл*

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 500 *мл* и 3 *л*
Мешалка механическая	
Воронка капельная	емк. 100 *мл*
Термометр	от —10° до +10°
Стаканы химические	емк. 400—800 *мл* и 1,5 *л*
Воронка с пористой пластинкой	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Колба круглодонная	емк. 100 и 250 *мл*
Холодильник воздушный	
Холодильник обратный	
Чашка фарфоровая	
Баня водяная	

А. 4-Нитро-2-аминотолуол

В круглодонной трехгорлой колбе емкостью 500 *мл*, снабженной мешалкой, термометром и капельной воронкой емкостью 100 *мл*, растворяют 30 *г* (0,28 моля) *о*-толуидина в 450 *мл* концентрированной серной кислоты; колбу помещают в баню со льдом, пускают мешалку и после охлаждения раствора до 0° приливают по каплям смесь 28 *г* (0,28 моля) 63%-ной азотной кислоты и 100 *г* концентрированной серной кислоты, поддерживая температуру в пределах 0—3°. После введения всего количества нитрующей смеси перемешивают еще в течение 1 часа, охлаждая

* Проверила B. Skowrońska-Serafinowa.

льдом, после чего содержимое колбы, при перемешивании, выливают в стакан емкостью 1,5 *л*, содержащий 600 *г* льда. Выделившийся осадок сульфата нитротолуидина отфильтровывают на воронке с пористой пластинкой (примечание 1) и тщательно отжимают. Затем осадок переносят в стакан, размешивают с 30 *мл* воды и приливают 20%-ный раствор едкого натра (50—100 *мл*) до щелочной реакции на лакмус. Отфильтровывают желтый осадок 4-нитро-2-аминотолуола, тщательно промывают водой и сушат. Сырой продукт плавится при 107°.

Выход 4-нитро-2-аминотолуола—26 *г* (около 62% от теоретического).

Б. 4-Нитро-2-ацетаминотолуол

В круглодонной колбе емкостью 100 *мл*, снабженной воздушным обратным холодильником, нагревают в течение 45 минут при помощи горелки 22,8 *г* (0,15 моля) 4-нитро-2-аминотолуола с 23 *г* (около 0,23 моля) уксусного ангидрида. Затем бурый раствор, при перемешивании, тонкой струей выливают в стакан емкостью 800 *мл*, содержащий 600 *мл* горячей воды. Выделившийся 4-нитро-2-ацетаминотолуол отфильтровывают, промывают водой и сушат. Сырой продукт (т. пл. 148—150°) можно использовать для дальнейшей переработки без очистки.

Выход 4-нитро-2-ацетаминотолуола составляет 24—27 *г* (83—93% от теоретического).

После перекристаллизации из бензола т. пл. 152—153°.

В. 4-Нитро-2-ацетаминобензойная кислота

В помещенной на кипящую водяную баню круглодонной трехгорлой колбе емкостью 3 *л*, снабженной мешалкой, термометром и обратным холодильником, растворяют, при перемешивании, 19,4 *г* (0,1 моля) 4-нитро-2-ацетаминотолуола в 2,5 *л* горячей воды. Затем, не прекращая перемешивания, порциями в течение 3 часов вносят 39,5 *г* (0,25 моля) перманганата калия, поддерживая температуру в пределах 95—98° (кипящая водяная баня).

После добавления всего количества перманганата смесь нагревают еще 0,5 часа и фильтруют через воронку Бюхнера для отделения от двуокиси марганца (примечание 2). Желтый фильтрат переносят в фарфоровую чашку и упаривают на водяной бане до объема около 300 *мл*. Этот раствор, при перемешивании, выливают в стакан емкостью 1 *л*, содержащий 50 *мл* концентрированной соляной кислоты и 50 *мл* воды. Выделившийся бесцветный осадок 4-нитро-2-ацетаминобензойной кислоты отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой, отжимают и сушат. Сырой продукт имеет т. пл. 210—215° и пригоден для дальнейшей переработки без очистки.

Выход 4-нитро-2-ацетаминобензойной кислоты—около 13 *г* (около 60% от теоретического).

После перекристаллизации из этилового спирта получают продукт в виде бесцветных игл с т. пл. 219—220°.

Г. 4-Нитро-2-аминобензойная кислота

В круглодонную колбу емкостью 250 *мл*, снабженную обратным холодильником, помещают 11,2 *г* (0,15 моля) 4-нитро-2-ацетаминобензойной кислоты, 15 *мл* спирта, 25 *мл* воды и 25 *мл* концентрированной соляной кислоты. На кипящей водяной бане нагревают смесь в течение 30 минут, после чего ее выливают в стакан емкостью 400 *мл*, содержащий 100 *мл* воды. При этом выделяется оранжево-красный осадок, который отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат.

Выход неочищенного продукта—около 9 *г* (почти количественный).

После перекристаллизации из этилового спирта получают продукт с т. пл. 226—227°.

Примечания

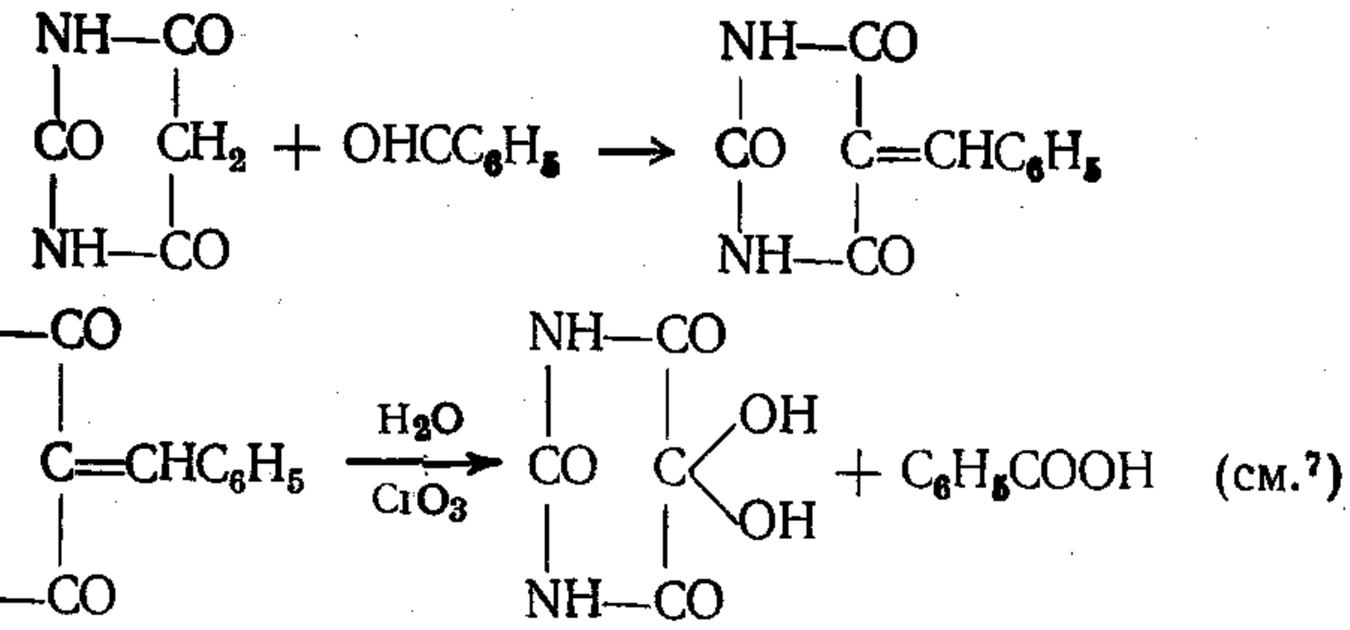
1. Воронку с пористой пластинкой можно заменить воронкой Бюхнера, применяя вместо бумажного фильтра полотно.

2. Если фильтрат окрашен в фиолетово-розовый цвет, вызванный наличием избытка перманганата, его обесцвечивают, добавляя несколько кристалликов щавелевой кислоты или 5—10 *мл* спирта.

Другие методы получения

4-Нитро-2-аминобензойную кислоту получают действием хлорной извести и едкого натра на 4-нитрофталимид[4]; из 4-нитроизатина путем окисления и гидролиза[5], а также действием аммиака на 2-хлор-4-нитробензойную кислоту в присутствии медного катализатора[6].

331. ГИДРАТ АЛЛОКСАНА*



Реактивы

Барбитуровая кислота	32 *г*
Бензальдегид (см. работу 216, стр. 556)	28,7 *г*
Уксусная кислота, ледяная	500 *мл*
Хромовый ангидрид	40 *г*
Этиловый эфир	100 *мл*

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 500 *мл*
Холодильник обратный	
Мешалка механическая	
Баня водяная	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Колба перегонная	емк. 50 *мл*
Прибор для перегонки в вакууме	

А. Бензилиденбарбитуровая кислота

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещают 32 *г* (0,25 моля) барбитуровой кислоты и 316 *мл* воды; колбу устанавливают на кипящую водяную баню, пускают мешалку и нагревают до полного растворения барбитуровой кислоты. Не прерывая нагревания и перемешивания, к раствору приливают 28,7 *г* (27,5 *мл*, 0,27 моля) бензальдегида; сразу же выделяется нерастворимый осадок бензилиденбарбитуровой кислоты. Смесь нагревают при перемешивании еще 1 час, отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера, несколько раз промывают небольшими порциями горячей воды, отжимают и сушат при 100°.

Выход бензилиденбарбитуровой кислоты—около 50 *г* (95% от теоретического).

Продукт слегка окрашен в желтый цвет; т. пл. 252—254°.

---

* Проверила B. Skowrońska-Serafinowa.

Б. Гидрат аллоксана

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную термометром и механической мешалкой, помещают 193 *мл* ледяной уксусной кислоты, 23 *мл* воды и 40 *г* (0,4 моля) хромового ангидрида и нагревают смесь, при перемешивании, до 50°. Затем в течение 20 минут добавляют небольшими порциями 43 *г* (0,2 моля) бензилиденбарбитуровой кислоты, поддерживая температуру в пределах 50—60° путем охлаждения колбы водой. После добавления всего количества бензилиденбарбитуровой кислоты реакционную смесь перемешивают еще 0,5 часа при 60° (до окончания реакции). По охлаждении гидрат аллоксана отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают на фильтре ледяной уксусной кислотой до исчезновения зеленой окраски фильтрата; осадок сушат, промывая его на фильтре эфиром. Кристаллический желтоватый продукт плавится с разложением при температуре около 254°.

Выход гидрата аллоксана составляет 25—28 *г* (62—70% от теоретического).

Для получения бесцветного гидрата аллоксана 25 *г* сырого продукта растворяют в 37 *мл* горячей воды, раствор кипятят с активированным углем и в горячем состоянии фильтруют в перегонную колбу емкостью 50 *мл*. Затем в вакууме при нагревании на водяной бане отгоняют воду. Бесцветный кристаллический остаток растворяют в минимальном количестве горячей воды, раствор охлаждают и добавляют 250 *мл* ледяной уксусной кислоты. После охлаждения в течение 4—6 часов при 5—10° отфильтровывают бесцветный гидрат аллоксана.

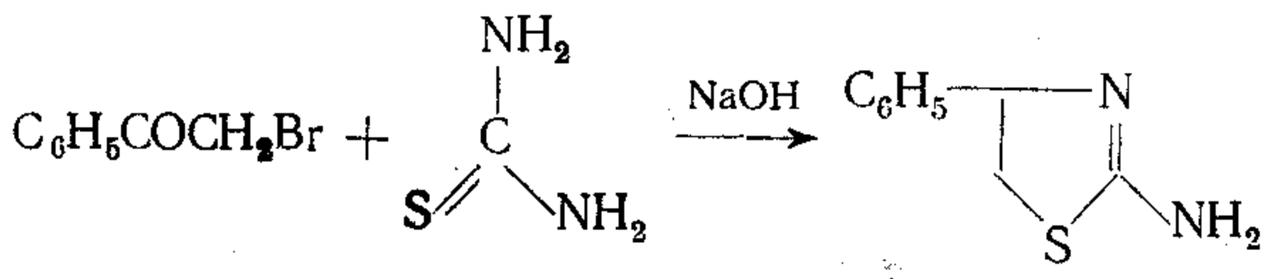
Выход очищенного гидрата аллоксана составляет 20—21 *г*. Т. пл. 254°, с разложением (бесцветный продукт желтеет при температуре 108°, при температуре 254° плавится с энергичным выделением газа, превращаясь в красную жидкость).

Другие методы получения

Гидрат аллоксана получают также путем окисления мочевой кислоты хлором[8].

332. 2-АМИНО-4-ФЕНИЛТИАЗОЛ*

$$C_6H_5COCH_3 \xrightarrow[AlCl_3]{Br} C_6H_5COCH_2Br \quad (см.^{9})$$



Реактивы

Ацетофенон (см. работы 66, стр. 303, и 67, стр. 304)	25 *г*
Этиловый эфир	25 *мл*
Хлористый алюминий, безводный	0,25 *г*
Бром	33,5 *г*
Тиомочевина	7,6 *г*
Едкий натр	20 *г*
Этиловый спирт	50 *мл*
Сульфат натрия, безводный	2 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 100 *мл*
Мешалка механическая с ртутным затвором	
Холодильник обратный	
Воронка капельная	емк. 25 *мл*
Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Баня водяная	
Прибор для перегонки в вакууме	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	

* Проверила B. Skowrońska-Serafinowa.

А. ω-Бромацетофенон

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 100 *мл*, снабженную обратным холодильником (верхний конец которого при помощи трубки соединен с тягой), мешалкой с ртутным затвором и капельной воронкой емкостью 25 *мл*, помещают 25 *г* (0,21 моля) ацетофенона, 25 *мл* сухого эфира и 0,25 *г* безводного хлористого алюминия. Колбу ставят в баню со льдом, пускают мешалку и в течение 15—20 минут по каплям приливают 33,5 *г* (10,7 *мл*, 0,21 моля) брома. В процессе реакции выпадает кристаллический осадок ω-бромацетофенона. Эфир и бромистый водород отгоняют в вакууме (примечание 1), кристаллическую массу отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают смесью 10 *мл* воды и 10 *мл* петролейного эфира, отжимают и сушат в эксикаторе.

Выход ω-бромацетофенона—35 *г* (94% от теоретического); т. пл. 47—48°.

Б. 2-Амино-4-фенилтиазол

В круглодонной колбе емкостью 500 *мл*, снабженной обратным холодильником и помещенной на кипящую водяную баню, сплавляют 19,9 *г* (0,1 моля) ω-бромацетофенона с 7,6 *г* (0,1 моля) тиомочевины. Плав обрабатывают 50 *мл* спирта и нагревают на водяной бане до полного растворения образовавшегося бромгидрата фениламинотиазола. Раствор подщелачивают раствором 10 *г* едкого натра в 150 *мл* воды, охлаждают до 0°, осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают холодной водой до исчезновения щелочной реакции.

Выход неочищенного продукта—15 *г* (85% от теоретического); т. пл. 143—145°.

После перекристаллизации из бензола или разбавленного спирта продукт обладает т. пл. 147—148°.

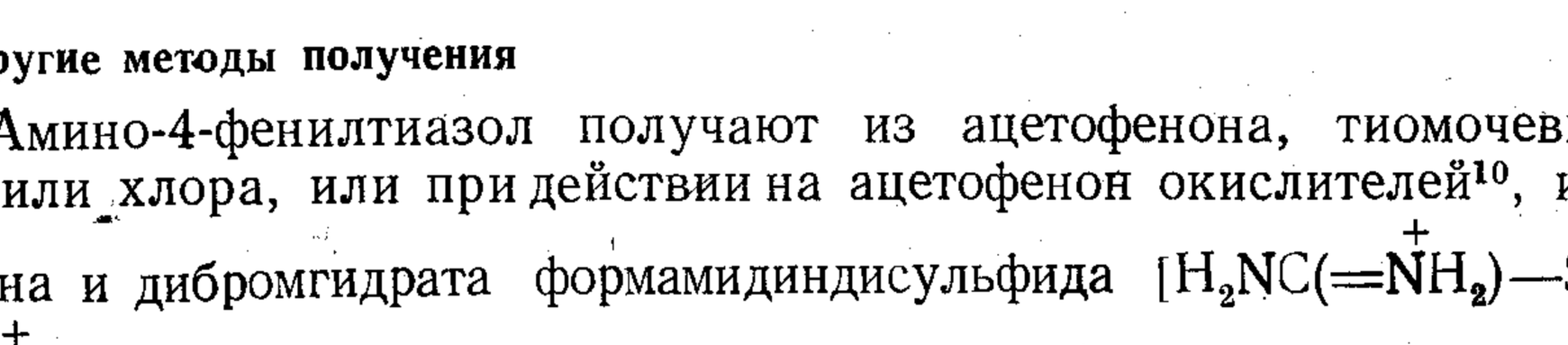
Примечание

1. Удобнее всего отгонять эфир и бромистый водород непосредственно из реакционной колбы. Для этого снимают холодильник, мешалку и капельную воронку, закрывают одно горло колбы пробкой, во второе вставляют капилляр, а в третье—согнутую под прямым углом трубку, которую непосредственно соединяют с водоструйным насосом.

Другие методы получения

2-Амино-4-фенилтиазол получают из ацетофенона, тиомочевины и брома или хлора, или при действии на ацетофенон окислителей[10], из ацетофенона и дибромгидрата формамидиндисульфида $[H_2NC(=\overset{+}{N}H_2)—S—S—C(=\overset{+}{N}H_2)NH_2 \cdot 2Br^-]$[11], а также из диазоацетофенона и тиомочевины[12].

333. 2-ГУАНИЛ-4-ОКСИХИНАЗОЛИН*



(см.[13])

* Проверила B. Skowrońska-Serafinowa.

Реактивы

Антраниловая кислота (см. работу 280, стр. 728)	27,4 *г*
Серная кислота, концентрированная	8 *мл*
Дициандиамид (см. работу 290, стр. 745)	25 *г*
Едкий натр	15 *г*

Аппаратура

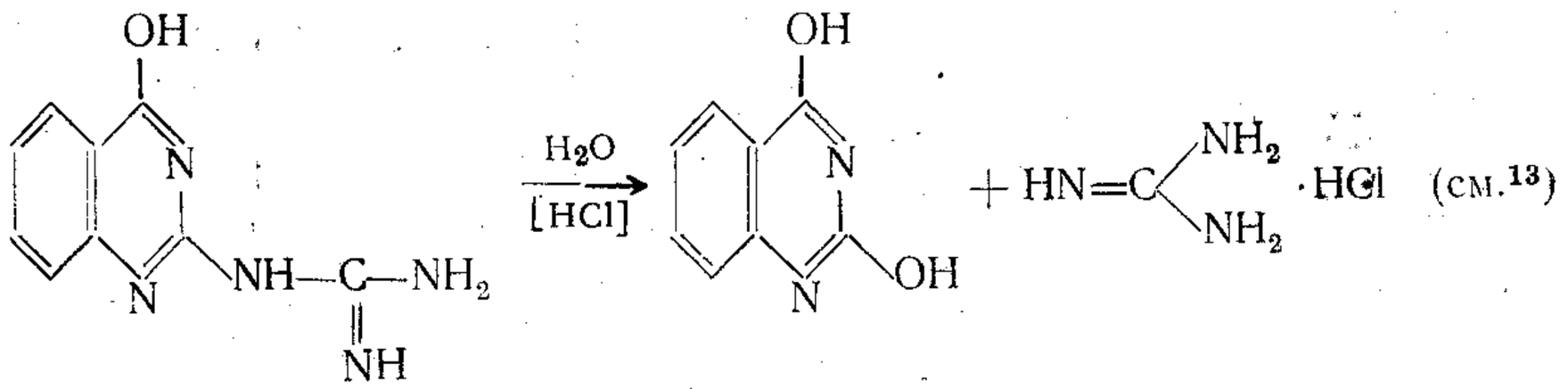
Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 500 *мл*
Мешалка механическая	
Колба коническая	емк. 500 *мл*
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Холодильник шариковый	

В круглодонной трехгорлой колбе емкостью 500 *мл*, снабженной обратным холодильником и механической мешалкой, нагревают 27,4 *г* (0,2 моля) антраниловой кислоты с 8 *мл* концентрированной серной кислоты и 150 *мл* воды до получения прозрачного раствора. Затем, при размешивании, добавляют 25 *г* (0,3 моля) дициандиамида. В результате бурной реакции выделяется тяжелый осадок сульфата 2-гуанил-4-оксихиназолина. Смесь нагревают 20 минут при перемешивании, переносят в коническую колбу емкостью 500 *мл* и подщелачивают (по лакмусу) раствором 15 *г* едкого натра в 30 *мл* воды. При этом выделяется обильный бесцветный осадок; смесь нагревают до кипения в течение 15 минут и после охлаждения отфильтрованный на воронке Бюхнера осадок тщательно промывают водой до исчезновения щелочной реакции.

Получают продукт высокой степени чистоты с т. пл. 316—317°. Его перекристаллизовывают из 5%-ного раствора едкого натра.

Выход 2-гуанил-4-оксихиназолина—28 *г* (69% от теоретического, считая на антраниловую кислоту).

334. 2,4-ДИОКСИХИНАЗОЛИН*



(см.[13])

Реактивы

2-Гуанил-4-оксихиназолин (см. работу 333)	10 *г*
Соляная кислота, концентрированная	30 *мл*
Едкий натр	5 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 100 *мл*
Холодильник обратный	
Чашка фарфоровая	
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	емк. 100 *мл*
Баня водяная	

В круглодонной колбе емкостью 100 *мл* растворяют при нагревании 10 *г* (около 0,05 моля) 2-гуанил-4-оксихиназолина в 30 *мл* концентрированной соляной кислоты и 20 *мл* воды и нагревают 2 часа (с обратным холодильником). Из первоначально прозрачного раствора по мере нагревания выпадает бесцветный осадок 2,4-диоксихиназолина. Конец реакции определяют по тому, что отобранная из колбы и подщелоченная разбавленным раствором едкого натра проба дает прозрачный раствор (в противном случае выпадает осадок непрореагировавшего 2-гуанил-4-оксихиназолина). По окончании реакции содержимое колбы охлаждают, осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 100 *мл* холодной воды и сушат.

Сырой продукт очищают либо путем перекристаллизации из большого количества воды, либо путем растворения в 20 *мл* 10%-ного раствора ед-

* Проверила B. Skowrońska-Serafinowa.

кого натра и подкисления концентрированной соляной кислотой. Его т. пл. 356—358°.

Выход 2,4-диоксихиназолина—около 8 *г* (количественный).

Фильтрат после отделения сырого 2,4-диоксихиназолина упаривают на водяной бане до консистенции сиропа, из которого кристаллизуется бесцветный хлоргидрат гуанидина с т. пл. 187—189°.

Выход хлоргидрата гуанидина—около 4,5 *г* (количественный).

Другие методы получения

2,4-Диоксихиназолин получают из *о*-аминобензоилмочевины при нагревании с разбавленными кислотами[14], из оксима изатина путем нагревания щелочного раствора на водяной бане[15], путем сплавления антраниловой кислоты с мочевиной[16], а также из амида антраниловой кислоты и мочевины[17].

335. N-ЭТИЛМОЧЕВИНА*

$$NH_2CONH_2 + HNO_3 \longrightarrow NH_2CONH_2 \cdot HNO_3$$

$$NH_2CONH_2 \cdot HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} NH_2CONHNO_2 + H_2O$$

$$NH_2CONHNO_2 + NH_2C_2H_5 \longrightarrow NH_2CONHC_2H_5 + H_2O + N_2 + O \quad (см.^{18})$$

Реактивы		Аппаратура	
Мочевина	290 *г*	Колбы круглодонные	емк. 1, 2, и 3 *л*
Азотная кислота (d=1,37)	870 *мл*		
Азотная кислота, разбавленная (1 : 1)	100 *мл*	Мешалка механическая Термометр	от —10 до +100°
Серная кислота, концентрированная	2620 *мл*	Колбы Бунзена	емк. 300 *мл* и 3 *л*
Этиламин, 22%-ный водный раствор	22,5 *г***	Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 6 *л*
Лед	4 *кг*	Воронка Бюхнера	⌀12 и 15 *см*
Активированный уголь	1 *г*	Холодильник обратный	
		Кастрюля эмалированная	емк. 10 *л*
		Баня водяная	
		Вакуум-эксикатор	
		Чашка фарфоровая	⌀20 *см*

А. Нитрат мочевины

В круглодонную колбу емкостью 2 *л*, снабженную механической мешалкой и термометром, помещают 870 *мл* азотной кислоты (d=1,37) (примечание 1) и при перемешивании добавляют небольшими порциями насыщенный водный раствор 290 *г* (около 4,83 моля) мочевины в 305 *мл* воды, поддерживая температуру около 60°. После добавления мочевины перемешивают еще в течение 20 минут и охлаждают водой. Выделившийся кристаллический осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают разбавленной азотной кислотой. Полученный фильтрат упаривают и отфильтровывают вторую фракцию кристаллов. Осадки сушат при 50°.

Выход сухого нитрата мочевины составляет 500—580 *г* (84—97,5% от теоретического, считая на мочевину).

Б. Нитромочевина

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 6 *л*, снабженную мешалкой и термометром, помещают 2620 *мл* концентрированной серной

---

* Проверили D. Nesterukowa, Z. Eckstein.

Описанный метод[18] является общим для получения N-алкил- и N-арилпроизводных мочевины.

** Считая на 100%-ное вещество.

кислоты и при перемешивании охлаждают ее льдом с солью до температуры —5°. В течение 1 часа к кислоте порциями добавляют 750 *г* (около 6,09 моля) хорошо измельченного сухого нитрата мочевины, поддерживая температуру ниже 0°. После добавления нитрата мочевины содержимое колбы перемешивают еще 1 час, причем температура реакционной массы может подняться до 2—3°. Содержимое колбы выливают в эмалированную кастрюлю, содержащую 4 *кг* измельченного льда (примечание 2). Сразу выделяется нитромочевина в виде белого осадка; его отфильтровывают на воронке Бюхнера и несколько раз промывают небольшими порциями охлажденной воды. Осадок нитромочевины сохнет очень медленно и образует твердые, с трудом растворяющиеся комки, поэтому перекристаллизовывать его следует сразу после фильтрования.

Выход сухой неочищенной нитромочевины 385—480 *г* (60—75% от теоретического).

Сырую нитромочевину перекристаллизовывают следующим образом. В круглодонную колбу емкостью 3 *л*, снабженную механической мешалкой и помещенную на водяную баню, насыпают 200 *г* сырой нитромочевины и наливают 2 *л* дистиллированной воды. Содержимое колбы нагревают, при постоянном перемешивании, в течение 4 часов (температура бани 45—50°), нерастворившийся осадок отфильтровывают, фильтрат медленно охлаждают до комнатной температуры; выделившийся мелкокристаллический осадок (первая фракция) в количестве 90—100 *г* отфильтровывают и сушат на воздухе. Маточные растворы вместе с осадком, оставшимся после первого фильтрования, вновь нагревают, как описано выше. Из фильтрата после второй перекристаллизации получают вторую фракцию (60—75 *г*) кристаллической нитромочевины.

Всего получают 150—175 *г* чистой нитромочевины (выход после перекристаллизации составляет 75—87,5%).

Полученный продукт плавится с разложением в пределах температуры 145—164° (т. пл. нитромочевины не является показателем чистоты). Продукт вполне пригоден для использования в реакции с алифатическими и ароматическими аминами.

B. N-Этилмочевина

В круглодонную колбу емкостью 1 *л* помещают 52,5 *г* (0,5 моля) нитромочевины и добавляют около 100 *г* 22%-ного водного раствора этиламина (или 22,5 *г* 100%-ного, 0,5 моля). Самопроизвольно нагревающуюся реакционную массу оставляют в колбе с обратным холодильником при комнатной температуре до тех пор, пока не прекратится выделение газов. Затем колбу осторожно нагревают на водяной бане (примечание 3), постепенно поднимая температуру бани до 50—60° (вновь наблюдается выделение газа). После полного прекращения выделения газов реакционную смесь выдерживают при этой температуре в течение 1 часа. Затем добавляют 1 *г* активированного угля, нагревают еще 10 минут и фильтруют. Полученный фильтрат переносят в фарфоровую чашку и упаривают досуха на водяной бане; продукт сушат в вакуум-эксикаторе над серной кислотой (примечание 4).

Выход этилмочевины составляет 36,5—41 *г* (83—93% от теоретического).

Этилмочевина кристаллизуется в виде белых игл с т. пл. 90,5—92°; растворяется в спирте, хлороформе, чрезвычайно легко растворяется в воде, довольно хорошо—в кипящем бензоле, не растворяется в абсолютном эфире и сероуглероде; обладает сладким вкусом.

Примечания

1. Азотную кислоту предварительно нагревают при температуре кипения для удаления окислов азота, наличие которых может вызывать разложение мочевины.

2. Если из реакционной смеси начинают интенсивно выделяться пузырьки газа, ее немедленно выливают на лед.

3. Слишком быстрый нагрев может вызвать бурную реакцию и выброс содержимого колбы через обратный холодильник.

4. Этилмочевину можно перекристаллизовать из бензола. Ее растворяют в безводном бензоле и затем сушат раствор путем отгонки бензола до получения прозрачного дистиллята. Из бензольного раствора после медленного охлаждения выделяется этилмочевина в виде мелких игл.

Другие методы получения

N-Этилмочевина образуется при реакции этилизоцианата с аммиаком[19, 20], изотиоцианата с гидроксиламином в эфирном растворе[21] или циановокислого калия с сульфатом этиламина[22, 23].

336. БЕНЗИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙИОДИД*

$$C_6H_5CH_2CONH_2 \xrightarrow{+Br_2+KOH} C_6H_5CH_2NH_2$$

$$C_6H_5CH_2NH_2 \xrightarrow{+HCOOH+HCHO+HCl} C_6H_5CH_2N(CH_3)_2 \cdot HCl$$

$$C_6H_5CH_2N(CH_3)_2 \cdot HCl \xrightarrow{+NaOH} C_6H_5CH_2N(CH_3)_2$$

$$C_6H_5CH_2N(CH_3)_2 \xrightarrow{CH_3J} C_6H_5CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3J^-$$

Реактивы

Амид фенилуксусной кислоты	270 *г*
Бром (125 *мл*)	392 *г*
Едкое кали	780 *г*
Едкий натр, 25%-ный раствор	100 *мл*
Муравьиная кислота, 85%-ная	270 *г*
Формалин, 25%-ный	264 *г*
Метиловый спирт	300 *мл*
Иодистый метил (см. работу 141, стр. 424)	157,5 *г* (125 *мл*)
Этиловый спирт	200 *мл*
Натрий	0,5 *г*
Соляная кислота, х. ч.	85 *мл*
Поваренная соль, чистая	500 *г*
Поваренная соль, техническая	800 *г*
Сульфат натрия, безводный	200 *г*
Этиловый эфир	600 *мл*
Лед	~5 *кг*

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 6 *л*
Колбы круглодонные	емк. 1 и 1,5 *л*
Воронка капельная	емк. 500 *мл*
Воронки делительные	емк. 1 и 3 *л*
Колбы перегонные	емк. 750 *мл* и 1,5 *л*
Холодильник обратный	
Прибор для перегонки с водяным паром	
Мешалка механическая	
Воронка Бюхнера	⌀ 15 *см*
Колба Бунзена	емк. 500 *мл*
Баня водяная	
Кастрюля эмалированная	емк. 25 *л*
Колбы плоскодонные	

А. Бензиламин

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 6 *л*, снабженную механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, наливают раствор 780 *г* (12 молей) едкого кали в 3600 *мл* воды. Колбу охлаждают

* Проверили W. Sobótka, Z. Eckstein.

до 0° смесью льда с солью и при перемешивании приливают по каплям 125 *мл* (2,45 моля) брома с такой скоростью, чтобы температура на превышала 0°. По окончании приливания брома к раствору добавляют порциями в течение 15 минут 270 *г* (2 моля) тщательно измельченного амида фенилуксусной кислоты. Перемешивают около 1 часа. После того как амид растворится, удаляют баню с охлаждающей смесью и колбу нагревают на водяной бане до 60—75°; при этом происходит перегруппировка. Цвет массы из светло-зеленого переходит в темно-коричневый, и на поверхности жидкости собираются капли бензиламина. Жидкость охлаждают до 15° и в делительной воронке отделяют слой амина (примечание 1). К водному раствору постепенно, по мере растворения, добавляют 500 *г* поваренной соли, причем выделяется еще некоторое количество бензиламина. Его отделяют, а водный раствор трижды извлекают порциями по 200 *мл* эфира. Эфирные вытяжки соединяют с ранее выделенным бензиламином, сушат, встряхивая с 40 *г* едкого кали, и оставляют на ночь над едким кали. Сырой бензиламин после удаления эфира перегоняют в вакууме. Собирают фракцию с т. кип. 72—78°/10 *мм* рт. ст. (примечание 2).

Выход бензиламина составляет 140—150 *г* (65—70% от теоретического).

Продукт является бесцветной подвижной жидкостью, сильно поглощает углекислый газ из воздуха, образуя кристаллический карбонат. Хранить его следует в атмосфере азота.

Б. Диметилбензиламин

В круглодонную колбу емкостью 1,5 *л*, снабженную обратным холодильником, помещают 107 *г* (1 моль) бензиламина и при встряхивании приливают через холодильник 270 *г* (5 молей) 85%-ной муравьиной кислоты, а затем 264 *г* (2,2 моля) 25%-ного раствора формальдегида. Образовавшуюся смесь нагревают до слабого кипения, пока не прекратится выделение газов. Обычно нагревать приходится около 6 часов. После охлаждения к реакционной смеси добавляют 85 *мл* (около 1 моля) концентрированной х. ч. соляной кислоты и отгоняют избыток муравьиной кислоты и формальдегида. Остаток после перегонки затвердевает. Его растворяют в 50 *мл* воды, подщелачивают 25%-ным водным раствором едкого натра и перегоняют с водяным паром. Дистиллят расслаивается (примечание 3), верхний слой отделяют, добавляют едкого кали для высушивания и оставляют на нсчь. Высушенный диметилбензиламин перегоняют над натрием и собирают фракцию с т. кип. 176—180°.

Выход диметилбензиламина—95 *г* (около 70% от теоретического).

В. Бензилтриметиламмонийиодид

84 *г* диметилбензиламина растворяют в 300 *мл* метилового спирта и помещают в круглодонную колбу емкостью 1 *л*, снабженную обратным холодильником. Через холодильник приливают 120 *мл* (157,5 *г*, 1,1 моля) иодистого метила и колбу нагревают на водяной бане до начала реакции (примечание 4). Смесь нагревают еще 30 минут при слабом кипении и отгоняют спирт. В колбе остается сырой кристаллический бензилтриметиламмонийиодид. К нему приливают 100 *мл* этилового спирта и после тщательного перемешивания отфильтровывают на воронке Бюхнера. Осадок промывают небольшим ксличеством спирта.

Выход дважды перекристаллизованного бензилтриметиламмонийиодида с т. кип. 176—178° составляет 150 *г* (85% от теоретического).

Примечания

1. Бензиламин следует хранить в тщательно закрытых сосудах, так как он очень легко поглощает углекислый газ из воздуха. Образующийся карбонат прекрасно растворяется в воде.

2. Бензиламин кипит при 93—98°/40 *мм* рт. ст. и 86—90°/25 *мм* рт. ст.

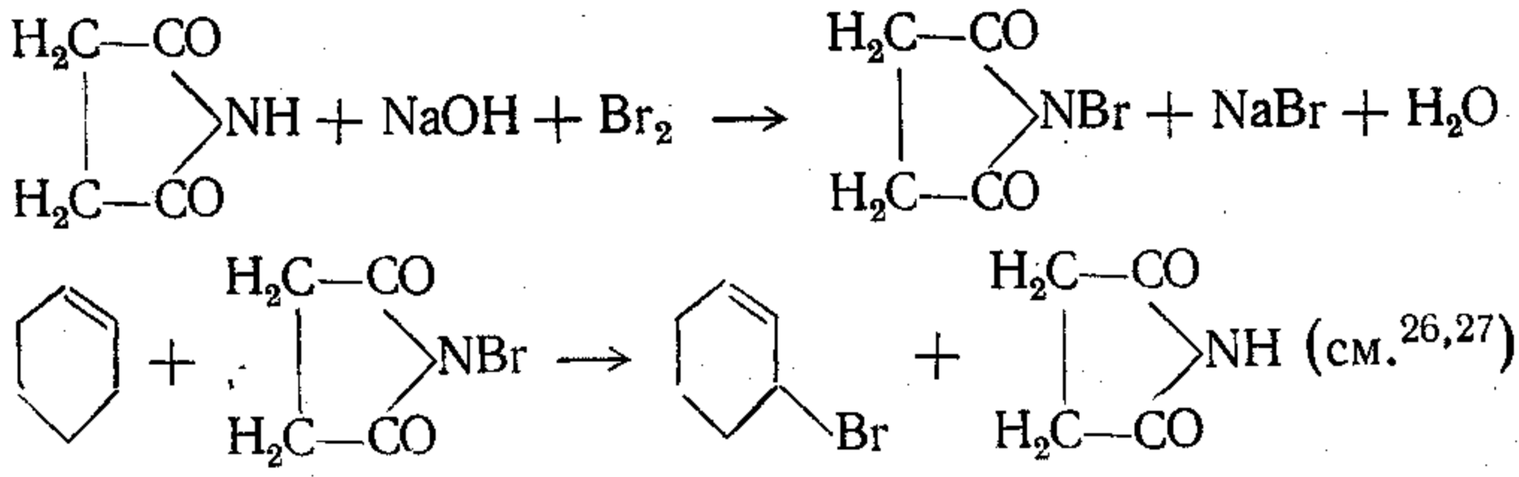
3. В случае плохого расслаивания дистиллята продукт высаливают, добавляя поваренную соль или едкий натр.

4. Иногда реакция протекает слишком бурно; тогда колбу быстро охлаждают водой.

Другие методы получения

Галоидные соли бензилтриметиламмония образуются при действии соответствующего галоидного бензила на 33%-ный спиртовой раствор триметиламина[24] или в результате исчерпывающего метилирования бензиламина иодистым метилом[25].

337. 3-Бромциклогексен*



Реактивы

Циклогексен (см. работу 270, стр. 707)		344 *г* (425 *мл*)
Сукцинимид		160 *г*
Едкий натр		64 *г*
Бром		260 *г* (85 *мл*)
Лед		300 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 2 *л*
Колба круглодонная	емк. 1 *л*
Стакан химический	емк. 2 *л*
Холодильник обратный	
Дефлегматор Вигре	дл. 1 *м*
Мешалка механическая	
Колбы Бунзена	емк. 1 и 2 *л*
Прибор для обычной перегонки	
Прибор для перегонки в вакууме	
Воронка Бюхнера	⌀ 15 *см*
Воронка с пористой пластинкой	⌀ 10 *см*
Тарелка фарфоровая неглазированная	
Баня глицериновая	
Вакуум-эксикатор	

А. N-Бромсукцинимид

В снабженную мешалкой и капельной воронкой круглодонную трехгорлую колбу емкостью 2 *л* помещают раствор 64 *г* (1,6 моля) едкого натра в 400 *мл* воды и при энергичном перемешивании охлаждают льдом с солью до 0°. Затем вносят 160 *г* (1,68 моля) сукцинимида (примечание 1) и 300 *г* тщательно измельченного льда. После растворения сукцинимида из капельной воронки медленно приливают 85 *мл* (260 *г*, 1,63 моля) брома. Бром должен немедленно смешиваться с жидкостью, которая окрашивается в темный цвет, причем через несколько минут цвет переходит

* Проверил Z. Eckstein.

в светло-желтый. Выделившийся осадок N-бромсукцинимида тщательно отфильтровывают на воронке с пористой пластинкой и промывают водой до исчезновения цвета брома в фильтрате. Полученный осадок размешивают в 800 *мл* воды, нагревают до 70°, по охлаждении отфильтровывают, промывают водой со льдом, отжимают на неглазированной фарфоровой тарелке и сушат в вакуум-эксикаторе. Высушенный N-бромсукцинимид перед дальнейшим употреблением анализируют (примечание 2).

Выход N-бромсукцинимида составляет 210—230 *г* (72—81% от теоретического). После перекристаллизации из воды получают 146—160 *г* (50—55% от теоретического).

Б. 3-Бромциклогексен

В круглодонную колбу емкостью 1 *л*, снабженную обратным холодильником, помещают 425 *мл* (4,2 моля) сухого циклогексена и 90 *г* (0,51 моля) 99,4%-ного N-бромсукцинимида. Колбу очень осторожно нагревают на глицериновой бане, периодически встряхивая. Во время нагревания N-бромсукцинимид растворяется и жидкость окрашивается в желтоватый цвет. Для окончания реакции раствор нагревают еще 20 минут и проверяют наличие непрореагировавшего N-бромсукцинимида (примечание 3). Колбу охлаждают льдом с солью и выделившийся сукцинимид отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывая осадок несколькими миллилитрами чистого циклогексена. Из фильтрата медленно отгоняют избыток непрореагировавшего циклогексена (примечание 4), применяя круглодонную колбу емкостью 1 *л* с дефлегматором Вигре. 3-Бромциклогексен отгоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 68—70°/17 *мм* рт. ст.

Выход 3-бромциклогексена составляет 53—55 *г* (65—68% от теоретического, считая на N-бромсукцинимид).

Примечания

1. Сукцинимид получают путем перегонки аммониевой соли янтарной кислоты; после перекристаллизации из спирта т. пл. 123—125°.

2. Взвешенное количество (0,1—0,2 *г*) N-бромсукцинимида добавляют к раствору 1 *г* иодистого калия в 100 *мл* дистиллированной воды и после подкисления серной кислотой оттитровывают выделившийся иод титрованным раствором тиосульфата натрия. Результат пересчитывают на активный бром, определяя таким образом степень чистоты препарата. Содержание активного брома должно быть не ниже 99%. Если содержание активного брома выше 100% или ниже 90%, продукт следует перекристаллизовать из кипящей воды; при перекристаллизации теряется около 20% продукта.

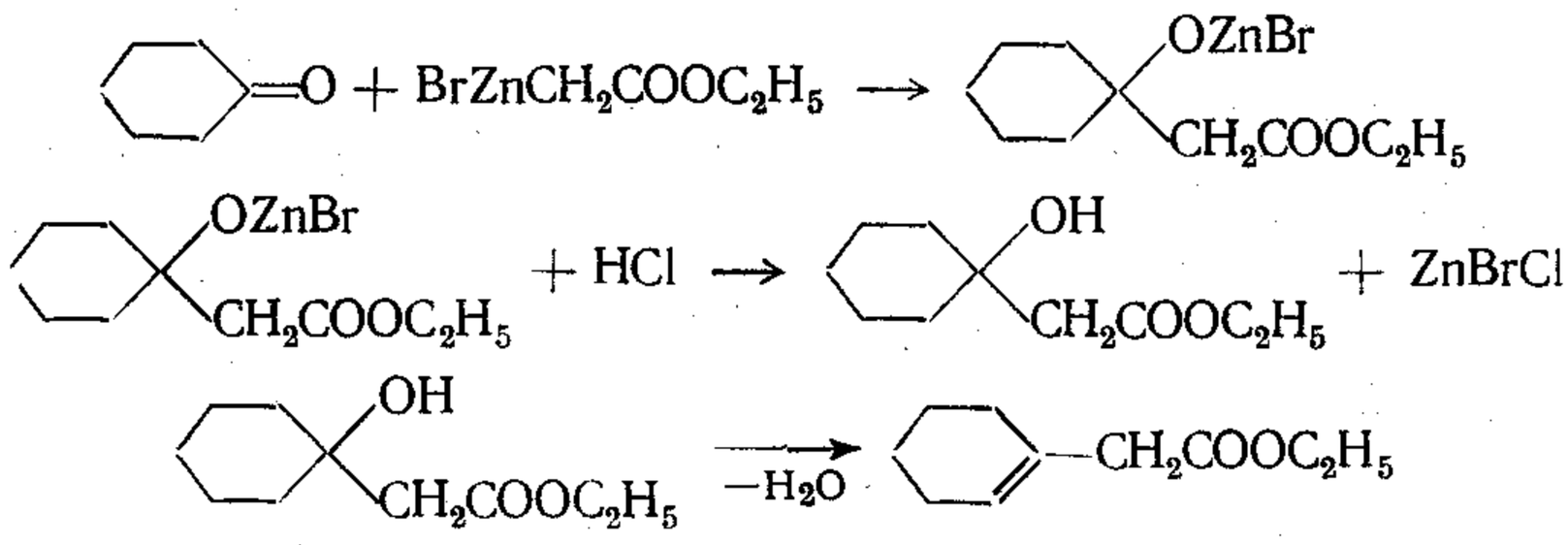
3. Если реакционная смесь содержит непрореагировавший N-бромсукцинимид, то при добавлении нескольких капель подкисленного раствора иодистого калия раствор окрашивается в красно-бурый цвет. Указанного времени нагревания обычно бывает достаточно для завершения реакции.

4. Периодически проверяют наличие в дистилляте брома. Регенерируется около 70—75% циклогексена.

Другие методы получения

Реакцию бромирования циклогексена можно проводить в нейтральной среде, например применяя в качестве растворителя четыреххлористый углерод. N-Бромсукцинимид получают также путем электролиза раствора бромистого натрия и сукцинимида[28].

338. ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР 1-ЦИКЛОГЕКСЕНИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ* (реакция Реформатского[29])



Реактивы

Этиловый эфир бромуксусной кислоты	334 *г*
Циклогексанон (см. работу 349, стр. 844)	196 *г*
Бензол	1200 *мл*
Толуол	700 *мл*
Пиридин	123 *мл*
Хлорокись фосфора (92 *мл*)	154 *г*
Цинковая фольга	140 *г*
Соляная кислота, концентрированная	300 *мл*
Сульфат натрия, безводный	100 *г*
Хлористый кальций, безводный	50 *г*
Натрий	10 *г*
Иод	0,2 *г*

Аппаратура

Колбы круглодонные трехгорлые	емк. 1,5 и 6 *л*
Мешалка механическая с ртутным затвором	
Воронка капельная	емк. 0,5 *л*
Воронка делительная	емк. 2 *л*
Трубка хлоркальциевая	
Колба Клайзена с дефлегматором Вигре	емк. 1 *л*
Колба коническая	емк. 2 *л*
Прибор для перегонки в вакууме	
Баня глицериновая	
Холодильник обратный	

А. Этиловый эфир (1-оксициклогексил-1)-уксусной кислоты

В конической колбе емкостью 2 *л* приготовляют смесь 800 *мл* бензола, 700 *мл* толуола, 334 *г* (2 моля) этилового эфира бромуксусной кислоты и 196 *г* (2 моля) циклогексанона (примечание 1).

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 6 *л*, снабженную мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, помещают 140 *г* (2,07 моля) цинковой фольги (примечание 2), разрезанной на мелкие кусочки, и приливают 150 *мл* ранее приготовленной смеси. Содержимое колбы перемешивают и нагревают на глицериновой бане до 80—90° (температура бани). Происходит энергичная реакция, смесь сильно вспенивается и закипает (примечание 3). Затем остаток реакционной смеси приливают по каплям с такой скоростью, чтобы реакционная масса кипела (после приливания половины смеси необходимо усилить внешний нагрев). После окончания прибавления смеси содержимое колбы, при перемешивании, нагревают до кипения еще 2 часа (в случае необходимости можно оставить на ночь) и охлаждают водой колбу. В колбу приливают 500—600 *мл* разбавленной (1 : 1) соляной кислоты и растворяют осадок. Бензольно-толуольный слой отделяют в делительной воронке, промывают водой и сушат безводным сульфатом натрия. Высушенный раствор перегоняют вначале при обычном давлении, а после отгонки растворителей—из колбы Клайзена с дефлегматором Вигре в вакууме. Вначале отгонку ведут при давлении 50—60 *мм* рт. ст., чтобы удалить остатки толуола и эфира бромуксусной кислоты, а затем собирают фракцию с т. кип. 107—108°/7 *мм* рт. ст. (примечание 4).

---

* Проверил Z. Eckstein.

Выход этилового эфира (1-оксициклогексил-1)-уксусной кислоты составляет 260—303 *г* (70—82 % от теоретического, считая на этиловый эфир бромуксусной кислоты).

Продукт является бесцветной маслянистой жидкостью со специфическим запахом.

Б. Этиловый эфир 1-циклогексенилуксусной кислоты

В круглодонной трехгорлой колбе емкостью 1,5 *л*, снабженной обратным холодильником и капельной воронкой, растворяют 185 *г* (1 моль) этилового эфира (1-оксициклогексил-1)-уксусной кислоты в 400 *мл* безводного бензола и к раствору приливают 123 *мл* сухого пиридина (перегнанного над едким кали). К нагретой до слабого кипения (на масляной бане) смеси добавляют по каплям 92 *мл* хлорокиси фосфора; образуется осадок хлоргидрата пиридина. Смесь нагревают в течение 3—4 часов, поддерживая ее в состоянии слабого кипения, охлаждают и добавляют по каплям около 200 *мл* воды. В делительной воронке отделяют бензольный слой, промывают водой и сушат безводным хлористым кальцием. Бензол отгоняют при обычном давлении, а остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 90—108°/8 *мм* рт. ст., которую вновь перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 103—106°/14 *мм* рт. ст. (примечание 5).

Выход этилового эфира 1-циклогексенилуксусной кислоты 106—141 *г* (63—83 % от теоретического, считая на эфир оксикислоты).

Это—бесцветное масло со слабым запахом.

Примечания

1. Все реактивы должны быть безводными. Бензол и толоул перегоняют над натрием. Вся аппаратура для реакции должна быть хорошо высушена. При работе с этиловым эфиром бромуксусной кислоты следует соблюдать осторожность, так как он обладает слезоточивыми свойствами и вызывает ожоги.

2. Можно применять цинковую фольгу из листового цинка, раскатанного до толщины около 0,05 *мм*. Фольгу тщательно чистят наждачной бумагой и разрезают на мелкие полоски (5×3—4 *мм*). Фольга содержит около 96 % цинка. К реакционной смеси добавляют несколько кристаллов иода, что значительно облегчает начало реакции. Несколько меньший выход получается при пользовании активированной цинковой пылью. Реакция с цинковой пылью протекает значительно более бурно, чем с фольгой.

3. Реакционную колбу следует погружать в глицериновую баню только на $^1/_5$ ее высоты. После того как температура бани достигнет 70°, продолжают нагревать, но медленно. В момент начала реакции нужно остановить мешалку и, когда пена исчезнет, вновь осторожно пустить; иначе жидкость может быть выброшена из колбы через обратный холодильник.

4. Т. кип. 86—89°/2 *мм* рт. ст.; 141°/33 *мм* рт. ст.

5. Т. кип. 100°/12 *мм* рт. ст.; 118—119°/19 *мм* рт. ст.

Другие методы получения

Этиловый эфир 1-циклогексенилуксусной кислоты получают конденсацией циклогексанона с бромуксусным эфиром в присутствии цинка или магния с последующей дегидратацией эфира оксикислоты бисульфатом калия[30—33] или же хлористым тионилом, применяя пиридин для связывания хлористого водорода.

339. НАТРИЕВАЯ СОЛЬ N-ХЛОРАМИДА БЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ*
(анноген)

$$C_6H_6 + 2HOSO_2Cl \longrightarrow C_6H_5SO_2Cl + H_2SO_4 + HCl$$
$$C_6H_5SO_2Cl + 2NH_3 \longrightarrow C_6H_5SO_2NH_2 + NH_4Cl$$
$$C_6H_5SO_2NH_2 + NaOH \longrightarrow C_6H_5SO_2NHNa + H_2O$$
$$C_6H_5SO_2NHNa + 2Cl_2 + NaOH \longrightarrow C_6H_5SO_2NCl_2 + 2NaCl + H_2O$$
$$C_6H_5SO_2NH_2 + C_6H_5SO_2NCl_2 + 2NaOH \longrightarrow 2[C_6H_5SO_2NCl]^-Na^+ + 2H_2O \quad (см.^{34})$$

Реактивы

Бензол чистый	156 *г*
Хлорсульфоновая кислота	560 *г*
Аммиак, 10%-ный раствор	150 *мл*
Аммиак из баллона	35 *г*
Едкий натр	68 *г*
Хлор из баллона	76 *г*

Аппаратура

Колбы круглодонные, широкогорлые	емк. 1 и 1,5 *л*
Мешалка механическая	
Термометр	
Воронка капельная	
2 склянки промывные	
Склянка Вульфа	
Холодильник обратный	
Прибор для перегонки в вакууме	
Воронка с пористой пластинкой	
Воронка Бюхнера	
Асбестовый фильтр	
Колба Бунзена	

А. Бензолсульфохлорид

В круглодонную широкогорлую колбу емкостью 1,5 *л*, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и трубкой для отвода хлористого водорода в склянку Вульфа (над поверхностью воды), помещают 560 *г* (5 молей) хлорсульфоновой кислоты и очень медленно, по каплям, в течение 1 часа приливают при энергичном перемешивании 156 *г* (2 моля) бензола, поддерживая температуру в пределах 25—45° (примечание 1).

После добавления всего количества бензола реакционную массу перемешивают еще в течение 3—4 часов при температуре около 30°. Затем, при энергичном перемешивании и температуре 20°, медленно из капельной воронки приливают 30 *мл* воды для разложения избытка хлорсульфоновой кислоты (*осторожно! Реакция очень экзотермичная*). Реакционную массу выливают на 600 *г* измельченного льда и после отстаивания отделяют нижний слой сульфохлорида, промывая его несколько раз холодной водой (примечание 2). Продукт сушат над хлористым кальцием, фильтруют через асбестовый фильтр и перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 135—140°/20—25 *мм* рт. ст..

Выход бензолсульфохлорида—246 *г* (70% от теоретического).

Температура плавления чистого продукта равна 14,5°, а температура кипения при обычном давлении 245°.

Б. Бензолсульфамид

В круглодонную широкогорлую колбу емкостью 1 *л*, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой, термометром, трубкой для ввода аммиака из баллона и отводной трубкой, через которую избыток аммиака отводится в холодильник, помещают 150 *мл* 10%-ного раствора аммиака (1 моль) и при энергичном перемешивании приливают по каплям 221 *г* (1,25 моля) бензолсульфохлорида, одновременно пропуская

---

* Проверили A. Chrząszczewska, R. Skowroński.

аммиак из баллона через пустую склянку Вульфа. Количество использованного аммиака составляет 35 *г* (2 моля) (примечание 3). Реакцию проводят при температуре 30—40°, после чего отгоняют избыток аммиака, нагревая смесь до 95°. При охлаждении реакционной массы до комнатной температуры продукт выкристаллизовывается в виде белых игл, которые отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды (0—5°) для удаления хлористого аммония и сушат при 100—105°.

Выход бензолсульфамида—192 *г* (98% от теоретического). Т. пл. 155—156°. Продукт плохо растворим в холодной воде, легко—в щелочах, особенно при нагревании.

В. Бензолсульфодихлорамид

Круглодонную широкогорлую колбу емкостью 1 *л* снабжают механической мешалкой, термометром, трубкой для ввода хлора и отводной трубкой, которую соединяют через холодильник с двумя склянками: пустой промывной склянкой и склянкой, содержащей раствор едкого натра для поглощения хлора. В колбу помещают 46 *г* (1,15 моля) едкого натра в виде 2 н. водного раствора и добавляют 78 *г* (0,5 моля) бензолсульфамида при энергичном перемешивании и температуре 25—26°; получается натриевое производное бензолсульфамида (примечание 4). После полного растворения бензолсульфамида и отфильтровывания раствор нагревают до 65° и через него пропускают хлор из баллона в количестве 76 *г*. Хлор должен проходить через пустую склянку Вульфа. Количество введенного хлора контролируют по привесу колбы (можно также определять расход хлора при помощи реометра). Затем реакционную смесь перемешивают в течение 1 часа, проверяя реакцию массы, которая к концу должна быть кислой.

N-Дихлорамид, получаемый в виде тяжелой нерастворимой в воде жидкости, закристаллизовывают, охлаждая при постоянном перемешивании. Продукт отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством холодной воды (0—5°) и сушат на воздухе, рассыпая тонким слоем на стекле, предохраняя от действия света.

Выход бензолсульфодихлорамида—120 *г* (98% от теоретического). Т. пл. 76—77°.

Продукт устойчив при комнатной температуре, но должен храниться в сосудах из темного стекла.

Г. Натриевая соль N-хлорамида бензолсульфокислоты (анногеи)

В круглодонную широкогорлую колбу емкостью 1 *л*, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой, термометром и отводной трубкой, помещают взвесь 78 *г* (0,5 моля) бензолсульфамида и 115 *г* (0,5 моля) бензолсульфодихлорамида в 300 *мл* дистиллированной воды. При энергичном перемешивании смесь нагревают до 70° и медленно, по каплям, приливают раствор 22 *г* едкого натра в 22 *мл* воды. К концу реакции смесь должна содержать лишь следы нерастворившихся продуктов. По окончании реакции температуру поднимают до 85° и немедленно фильтруют раствор через воронку с пористой пластинкой. При перемешивании, медленно охлаждают фильтрат до 25—30° (примечание 5) и оставляют его на 15—18 часов. Полученную натриевую соль бензолсульфохлорамида отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают и сушат на стекле, рассыпая тонким слоем, предохраняя от действия света.

Выход натриевой соли бензолсульфохлорамида—118 *г* (97,5% от теоретического).

Анализ соединения заключается в определении содержащегося в нем активного хлора, натрия, влаги и кристаллизационной воды (примечание 6). Натриевая соль бензолсульфохлорамида легко растворима в воде, нерастворима в бензоле, хлороформе, эфире; оказывает окисляющее действие на спирт. Водный раствор натриевой соли бензолсульфохлорамида, оберегаемый от действия света, устойчив при комнатной температуре. 0,1—0,5%-ные растворы обладают бактерицидными свойствами и применяются в качестве лечебных и дезинфицирующих средств. Этот продукт находит широкое применение в промышленности, главным образом текстильной, ввиду его мягкого отбеливающего действия. В последнее время, используя ее окислительные свойства, натриевую соль бензолсульфохлорамида применяют в объемном анализе в качестве окислителя вместо дорогого иода или малоустойчивых растворов гипохлоритов.

Примечания

1. Реакция сильно экзотермична; температуру реакции регулируют путем внешнего охлаждения колбы.

2. Промывка теплой водой может вызвать частичный гидролиз.

3. Теоретически для получения амида на 1 моль сульфохлорида требуется 2 моля аммиака, на практике реакцию проводят в присутствии избытка аммиака (3 моля), который после окончания реакции отгоняют, так как в его присутствии растворимость амида увеличивается.

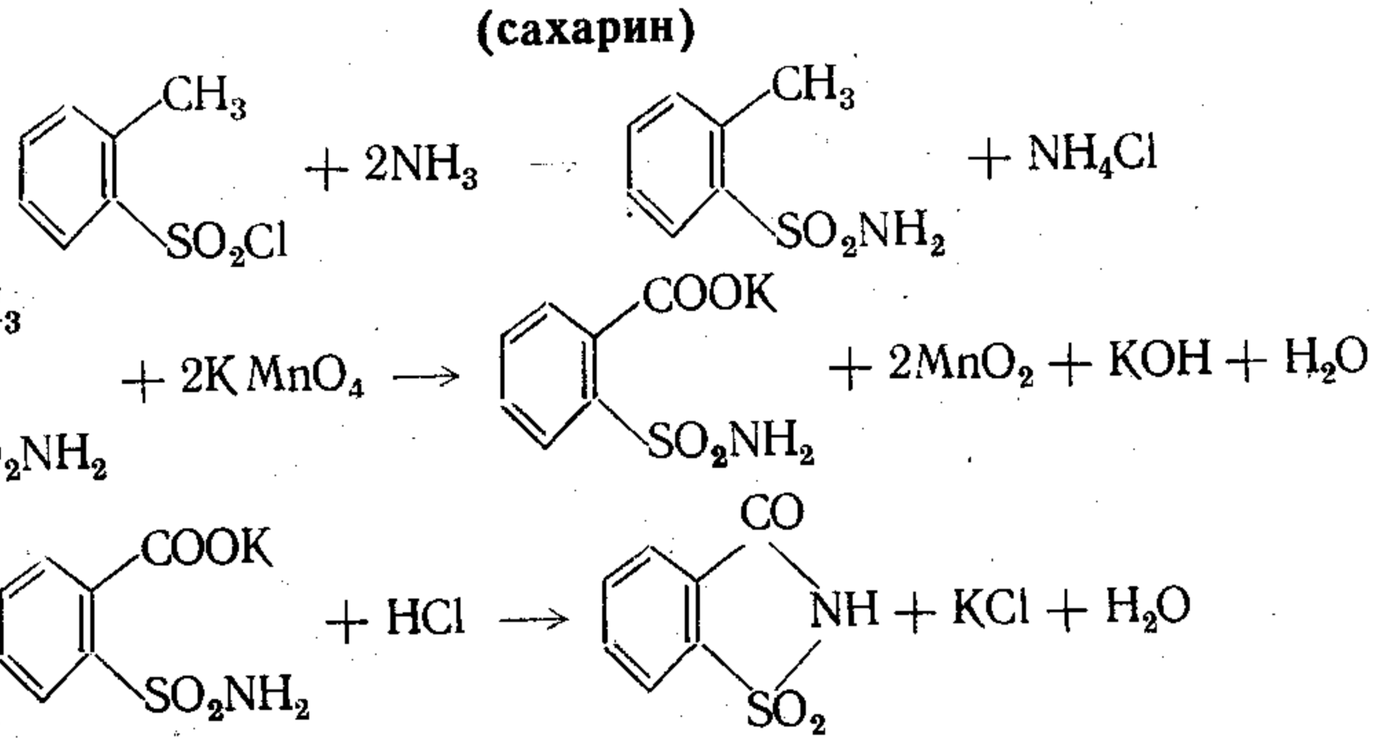
4. Промежуточное соединение—натриевое производное бензолсульфамида—можно выделить в твердом состоянии следующим образом. В стакан помещают 0,1 моля амида и действуют 4,6 н. раствором едкого натра. Смесь нагревают до 25°, энергично перемешивая до полного растворения амида. Раствор фильтруют и вымораживают в течение нескольких часов при —15°. Полученный продукт сильно отжимают на воронке с пористой пластинкой и несколько раз—между листами фильтровальной бумаги. Затем сушат в вакуум-эксикаторе над пятиокисью фосфора. Соединение очень легко растворяется в воде и быстро гидролизуется.

5. При быстром охлаждении продукт выпадает из раствора в виде очень мелких кристаллов, которые трудно отфильтровать или отделить центрифугированием.

6. Для учебных целей достаточно определения активного хлора: к водному раствору натриевой соли бензолсульфохлорамида добавляют щелочной раствор трехокиси мышьяка, избыток которого оттитровывают в нейтральной среде титрованным раствором иода в присутствии крахмала.

340. ИМИД *о*-СУЛЬФОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ*

(сахарин)



* Проверил J. Ciechanowski.

Реактивы

о-Толуолсульфохлорид, сырой (см. работу 58, стр. 277)	60 *г*
Аммиак, 25%-ный раствор	60 *г* (66 *мл*)
Едкий натр, х. ч.	24 *г*
Соляная кислота, х. ч. 38%-ная (d=1,194)	40 *г* (34 *мл*)
Соляная кислота, концентрированная	45 *г*
Перманганат калия	40,5 *г*
Бисульфит натрия	1 *г*
Карбонат натрия, безводный	3 *г*

Аппаратура

Стаканы толстостенные	емк. 250 *мл* и 1 *л*
Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Воронка капельная	емк. 100 *мл*
Воронка Бюхнера	
Колба Бунзена	
Мешалка механическая	
Баня водяная	

А. *о*-Толуолсульфамид[35, 36]

В толстостенный стакан емкостью 250 *мл*, снабженный механической мешалкой и капельной воронкой, помещают 60 *г* 25%-ного раствора аммиака и медленно, по каплям, в течение 45 минут при постоянном перемешивании приливают 60 *г* (около 0,3 моля) сырого *о*-толуолсульфохлорида. Смесь оставляют на 1 час, после чего отфильтровывают выделившийся *о*-толуолсульфамид, промывают небольшим количеством воды и сушат на бумаге на воздухе. Полученный продукт содержит *п*-изомер и другие примеси. Для выделения чистого *о*-изомера в круглодонную колбу емкостью 500 *мл* помещают раствор 11 *г* х. ч. NaOH в 145 *мл* воды, нагревают до 40—50° и при постоянном встряхивании добавляют 45 *г* сырого амида. Примеси выделяются в виде маслянистой жидкости, которая после охлаждения раствора затвердевает в смолообразную массу. С этой массы сливают прозрачную жидкость и при температуре 20° к ней добавляют по каплям, при постоянном перемешивании, 3,2 *г* чистой 38%-ной соляной кислоты. Осаждается остаток примесей, которые через несколько часов отфильтровывают. Фильтрат нагревают до 25° и осаждают смесь *о*- и *п*-амидов, добавляя по каплям, при постоянном перемешивании, 17 *г* 38%-ной соляной кислоты; нужно следить за тем, чтобы температура не превысила 33°. Через час отфильтровывают смесь осажденных чистых амидов и промывают их небольшим количеством воды.

В толстостенном стакане емкостью 250 *мл* растворяют 30 *г* полученной смеси амидов кислот в растворе 7 *г* х. ч. NaOH в 150 *мл* воды, нагретом до 40—50°. После охлаждения смеси до 20° к ней медленно добавляют по каплям, при хорошем перемешивании, 11,6 *г* 38%-ной соляной кислоты. Из раствора выпадает чистый *о*-амид, который немедленно и быстро отсасывают, промывают небольшим количеством воды и сушат на воздухе на бумаге. Путем дальнейшего добавления по каплям соляной кислоты (около 6 *г*) осаждают *п*-амид, который, однако, в значительной степени загрязнен *о*-изомером.

Выход *о*-толуолсульфамида—около 16 *г* (около 30% от теоретического).

Продукт имеет вид бесцветных кристалликов с т. пл. 155—156°. Легко растворяется в щелочах.

Б. Имид *о*-сульфобензойной кислоты (сахарин)[37—41]

В толстостенный стакан емкостью 1 *л*, снабженный механической мешалкой, помещают раствор 6 *г* едкого натра в 180 *мл* воды и при хорошем перемешивании растворяют в нем 25 *г* (около 0,15 моля) чистого *о*-толуолсульфамида, нагревая до 45°. Полученный прозрачный раствор (примечание 1) охлаждают до 35° и постепенно, небольшими порциями, в

течение ~6 часов добавляют 40,5 *г* измельченного перманганата калия (примечание 2). Перманганат, который вначале быстро восстанавливается, в конце реакции перестает обесцвечиваться.

Затем реакционную массу нагревают в течение 5 часов на водяной бане при 35°, постоянно восполняя испаряющуюся воду, охлаждают до 20° и обесцвечивают, добавляя 3 *мл* насыщенного раствора бисульфита натрия (проба после отфильтровывания двуокиси марганца должна быть бесцветной и прозрачной). Реакционную массу оставляют на 10—20 часов, чтобы двуокись марганца осела на дно. Прозрачную жидкость декантируют, а осадок двуокиси марганца промывают горячей водой и отсасывают на воронке Бюхнера. Промывание продолжают до тех пор, пока фильтрат не перестанет давать осадок с соляной кислотой; фильтраты объединяют.

Раствор содержит калиевую соль 2-сульфамидобензойной кислоты и небольшое количество неокисленного *о*-толуолсульфамида. Для отделения неокисленного амида раствор нагревают до 30° и при постоянном перемешивании добавляют по каплям около 12 *мл* концентрированной соляной кислоты до нейтральной реакции на бумагу конго, после чего перемешивают еще 0,5 часа; вновь проверяют реакцию среды на бумагу конго и в случае необходимости добавляют соляной кислоты. Не прерывая перемешивания, добавляют углекислый натрий до слабощелочной реакции на фенолфталеин (около 3 *г* безводного Na_2CO_3). Реакционную массу перемешивают в течение 1 часа, затем выделившийся *о*-толуолсульфамид отфильтровывают и промывают небольшим количеством воды. Из объединенных фильтратов выделяют сахарин, добавляя концентрированную соляную кислоту до полноты осаждения (около 25 *мл* кислоты). После охлаждения сахарин отфильтровывают, тщательно промывают холодной водой до отрицательной реакции на хлор и сушат на воздухе на бумаге. Полученный продукт можно перекристаллизовать из воды, применяя 30 *мл* кипящей воды на 1 *г* сахарина.

Выход сахарина—около 17 *г* (около 63% от теоретического). Побочно регенерируется около 4 *г* *о*-толуолсульфамида.

Продукт имеет вид бесцветных кристаллов (т. пл. 228°) с очень сладким вкусом (сахарин в 550 раз слаще сахара). Растворы сахарина имеют кислую реакцию. Растворяется он в 28 частях кипящей воды и в 400 частях холодной воды, а также в 40 частях спирта и 130 частях эфира. Легко растворяется в щелочах с образованием солей. Натриевая соль сахарина кристаллизуется с двумя молекулами воды и известна под названием кристаллозы. Кристаллоза в 450 раз слаще сахара, легко растворима в воде.

Примечания

1. *о*-Толуолсульфамид должен быть полностью растворен в растворе едкого натра перед добавлением $KMnO_4$, так как иначе нерастворившаяся часть сгорает при окислении. Если амид не растворяется в щелочи даже после длительного перемешивания и раствор не становится прозрачным, следует добавить еще немного едкого натра.

2. Нарушение режима окисления ведет к образованию небольшого количества горького вещества, которое портит вкус сахарина.

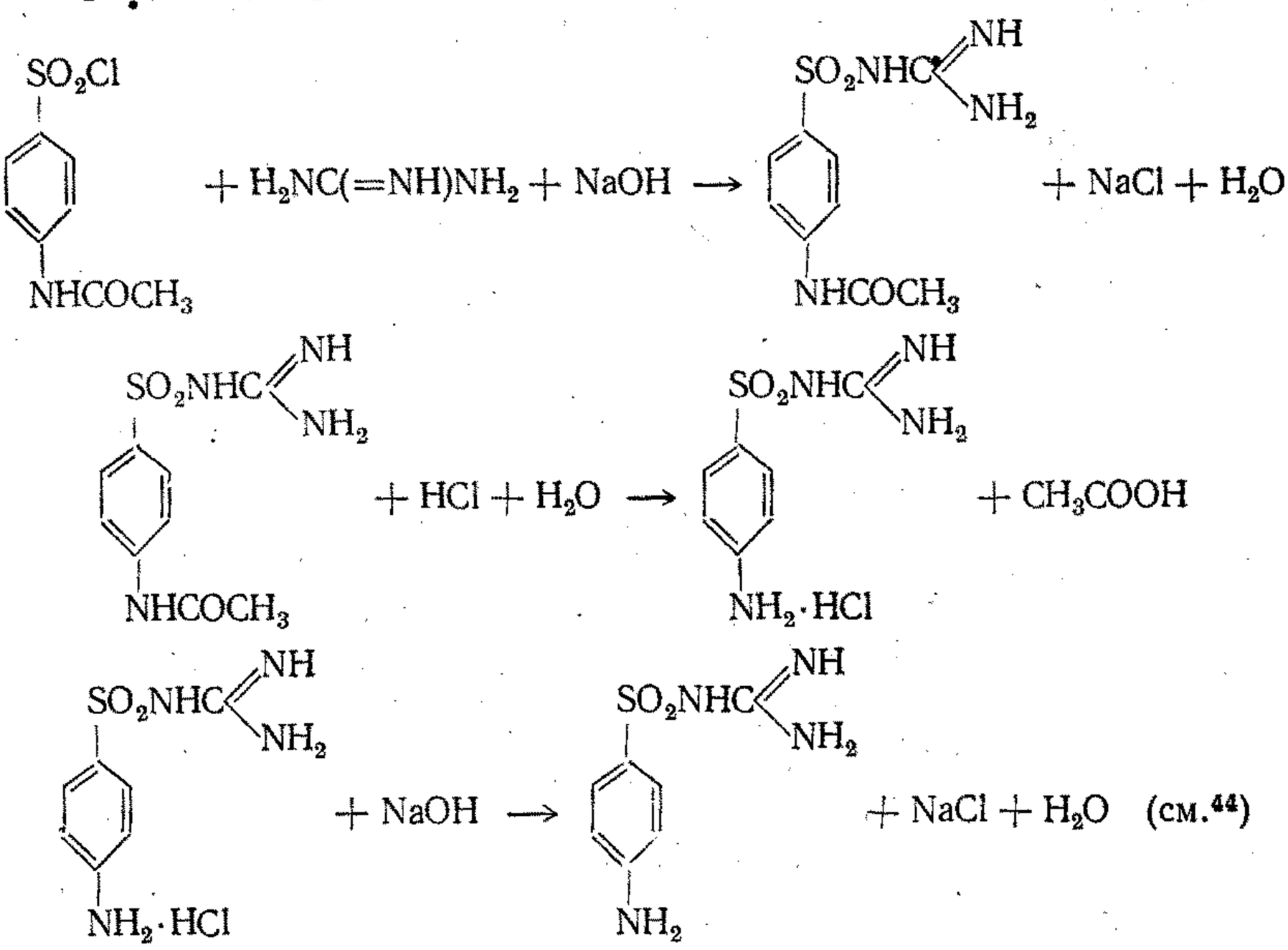
Другие методы получения

о-Толуолсульфамид можно получить из *о*-толуолсульфохлорида при действии карбонатом аммония[42].

Сахарин можно получить путем электролитического окисления *о*-толуолсульфамида[43].

341. *n*-АМИНОБЕНЗОЛСУЛЬФОНИЛГУАНИДИН*

(сульфагуанидин)



Реактивы		**Аппаратура**	
Нитрат гуанидина (см. работу 291 А, стр. 745)	61 *г*	Колба круглодонная	емк. 1,5 *л*
n-Ацетиламинобензолсульфохлорид	116,5 *г*	Холодильник обратный	
Ацетон	700 *мл*	Холодильник Либиха	
Едкий натр	60 *г*	Мешалка механическая (или качалка)	
Соляная кислота, 6%-ная	65 *мл*	Баня водяная	
Уксусная кислота, 80%-ная	15 *мл*	Воронка капельная	емк. 750 *мл*
Лед		Воронка Бюхнера	
Поваренная соль		Колба Бунзена	
		Колбы конические	

А. *n*-Ацетиламинобензолсульфонилгуанидин

К 61 *г* (0,5 моля) нитрата гуанидина при 40° приливают 50%-ный водный раствор едкого натра (60 *мл* 1 моль NaOH). Раствор охлаждают до 30° и добавляют 120 *мл* ацетона. Смесь помещают в круглодонную колбу емкостью 1,5 *л*, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой (вместо размешивания можно энергично встряхивать колбу), и охлаждают смесью льда с солью до —3—0°.

К раствору гуанидина, при энергичном перемешивании, добавляют по каплям в течение 0,5 часа 116,5 *г* (0,5 моля) *n*-ацетиламинобензолсульфохлорида (примечание 1), растворенного в 580 *мл* ацетона, поддерживая температуру от —3 до 0°. Затем содержимое колбы перемешивают и охлаждают еще в течение 0,5 часа, после чего нейтрализуют 80%-ной уксусной кислотой до слабокислой реакции на лакмус. Колбу помещают на водяную баню и отгоняют ацетон. По охлаждении осаждают *n*-ацетиламинобензолсульфонилгуанидин, добавляя 1,2 *л* холодной воды, отфильтровывают осадок и промывают его небольшим количеством воды.

Выход *n*-ацетиламинобензолсульфонилгуанидина составляет 100—105 *г* (78—80% от теоретического).

---

* Проверили E. Borowski, H. Weyna.

Б. *n*-Аминбензолсульфонилгуанидин

Ацетильное производное гидролизуют, нагревая до кипения в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, с 6%-ной соляной кислотой, взятой в количестве 60 *мл* на каждые 10 *г* высушенного ацетильного производного. Прозрачный раствор охлаждают и подщелачивают раствором едкого натра по лакмусовой бумаге. Осадок отфильтровывают, промывают очень небольшим количеством воды, несколько раз перекристаллизовывают из кипящей воды и сушат при 110° (примечание 2).

Выход сульфогуанидина составляет 44—45 *г* (47—48% от теоретического).

Сульфогуанидин растворим в воде, спирте, разбавленных кислотах. Кристаллизуется в виде бесцветных игл с т. пл. 189—190° (т. пл. моногидрата 142,5—143,5°).

Примечания

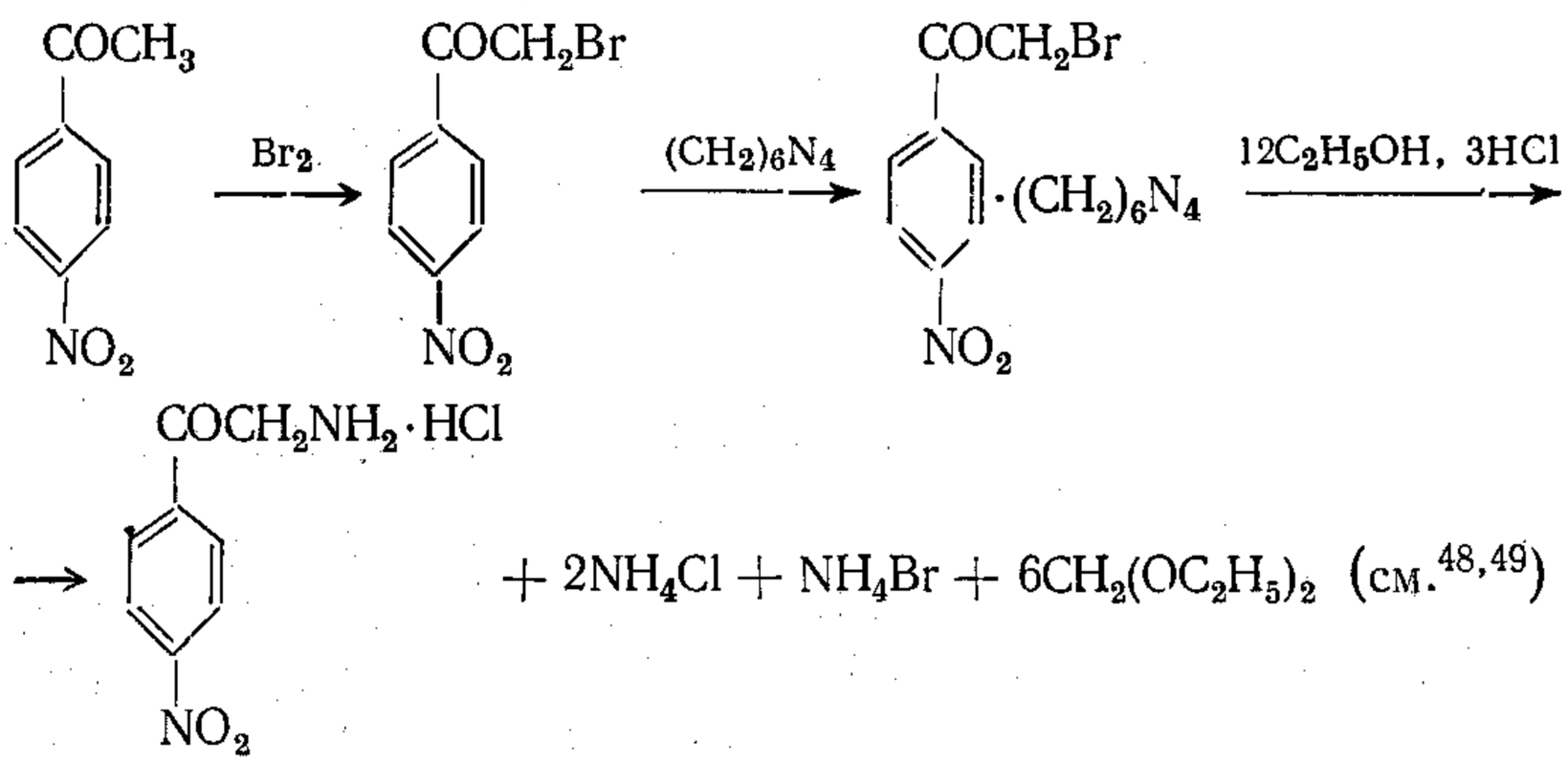
1. *n*-Ацетиламинобензолсульфохлорид можно получить по методу, описанному в Синтезах органических препаратов[45]. Применяемый препарат не должен содержать остатков хлорсульфоновой кислоты.

2. Сульфагуанидин кристаллизуется из воды в виде моногидрата; после его высушивания получают безводный продукт.

Другие методы получения

n-Аминобензолсульфонилгуанидин можно получить путем конденсации *n*-аминобензолсульфамида с гуанидином[46], а также путем конденсации *n*-ацетиламинобензолсульфохлорида с цианамидом кальция, действуя затем аммиаком и гидролизуя[47].

342. ХЛОРГИДРАТ *n*-НИТРО-ω-АМИНОАЦЕТОФЕНОНА*



Реактивы

n-Нитроацетофенон (см. работу 252, стр. 673)	50 *г*
Уксусная кислота, ледяная	294 *г* (280 *мл*)
Бром	53 *г* (16,5 *мл*)
Гексаметилентетрамин (уротропин)	12,8 *г*
Хлорбензол	198 *г* (180 *мл*)
Этиловый спирт	120 *г* (150 *мл*)
Соляная кислота, концентрированная	29 *г* (24 *мл*).

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 500 *мл*
Мешалка механическая	
Воронка капельная	
Трубка для отвода образующегося бромистого водорода	
Колба круглодонная	емк. 100 и 500 *мл*

* Проверил J. Wolf.

А. *п*-Нитро-ω-бромацетофенон

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную механической мешалкой, трубкой для отвода бромистого водорода и капельной воронкой, помещают 50 *г* (0,3 моля) *п*-нитроацетофенона и 100 *мл* ледяной уксусной кислоты. Смесь нагревают на водяной бане до 40—50°, затем при интенсивном перемешивании медленно, по каплям, приливают раствор 53 *г* (0,33 моля) брома в 30 *мл* ледяной уксусной кислоты; последующие порции добавляют только после того, как реакционная смесь обесцветится. Реакция начинается примерно через 20—30 минут после добавления первой порции раствора брома. После добавления всего количества брома раствор перемешивают еще 2 часа без нагревания. После охлаждения из раствора выкристаллизовывается *п*-нитро-ω-бромацетофенон, который тщательно отфильтровывают и промывают холодной водой.

Из фильтрата, разбавлением водой, можно получить дополнительные количества загрязненного продукта, который перекристаллизовывают из уксусной кислоты.

Выход *п*-нитро-ω-бромацетофенона—около 55 *г* (75% от теоретического); светло-желтые кристаллы с т. пл. 98°.

Б. Хлоргидрат *п*-нитро-ω-аминоацетофенона

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 500 *мл*, снабженную термометром и мешалкой, помещают 12,8 *г* (0,091 моля) хорошо измельченного сухого гексаметилентетрамина и приливают 102 *мл* сухого хлорбензола. Смесь нагревают на водяной бане до 70°, затем, при перемешивании, охлаждают до 30° и приливают раствор 20 *г* (0,082 моля) *п*-нитро-ω-бромацетофенона в 78 *мл* сухого хлорбензола, нагретого до 30°. Реакционную массу перемешивают в течение 4 часов при температуре 50°. Примерно через 30 минут реакционная масса загустевает. После охлаждения тщательно отсасывают образующийся осадок продукта присоединения гексаметилентетрамина к *п*-нитро-ω-бромацетофенону, промывают его 20 *мл* этилового спирта, затем растирают с 55 *мл* спирта, фильтруют, вновь промывают 20 *мл* спирта и сушат в вакуум-сушилке.

Выход светло-желтого продукта с т. пл. 188—122° составляет 29 *г* (92% от теоретического).

Продукт при температуре плавления разлагается.

В круглодонную колбу емкостью 100 *мл*, снабженную мешалкой, помещают раствор 24 *мл* концентрированной соляной кислоты в 50 *мл* этилового спирта и при перемешивании добавляют 21,5 *г* (0,056 моля) хорошо измельченного продукта присоединения гексаметилентетрамина к *п*-нитро-ω-бромацетофенону. По истечении 1 часа при 25° реакционная масса загустевает. Ее перемешивают еще 7 часов, затем охлаждают до 5° и фильтруют. Осадок растирают с 25 *мл* воды при 25°, охлаждают до 10° и фильтруют.

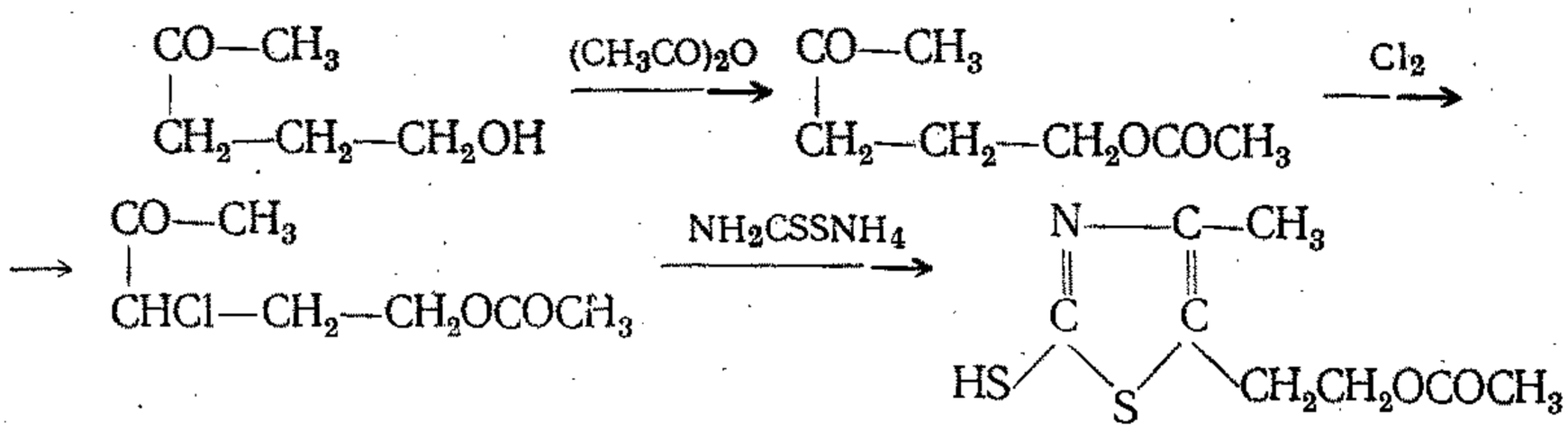
Полученный светло-желтый осадок сушат в вакууме.

Выход хлоргидрата *п*-нитро-ω-аминоацетофенона—около 10 *г* (82% от теоретического), т. пл. 220—230° (плавится с разложением).

Небольшое (около 0,1 *г*) количество продукта можно перекристаллизовать из воды, подкисленной соляной кислотой.

Хлоргидрат *п*-нитро-ω-аминоацетофенона является промежуточным продуктом, имеющим большое значение при синтезе антибиотика хлоромицетина.

343. 2-МЕРКАПТО-4-МЕТИЛ-5-(β-АЦЕТОКСИЭТИЛ)-ТИАЗОЛ*



Реактивы		Аппаратура	
γ-Ацетопропиловый спирт (см. работу 242, стр. 625)	118 *г*	Колба круглодонная	емк. 500 *мл*
Уксусный ангидрид	155 *г*	Холодильник обратный	
Пиридин	1 *мл*	Прибор для перегонки в вакууме	
Хлороформ	100 *г*	Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 250 *мл*
Хлор из баллона	49 *г*	Мешалка с ртутным затвором	
Аммиак, 10%-ный спиртовой раствор	50 *г*		
Этиловый спирт	50 *г*		
Сероуглерод	12 5		

В круглодонную колбу емкостью 500 *мл* помещают 155 *г* (1,5 моля) уксусного ангидрида и 1 *мл* пиридина и нагревают до 110°. Затем через обратный холодильник приливают по каплям 118 *г* (1,16 моля) γ-ацетопропилового спирта и смесь нагревают до кипения в течение 2 часов. После окончания нагревания смесь переносят в перегонную колбу и разгоняют в вакууме. γ-Ацетопропилацетат отгоняется при температуре 106—108°/23—25 *мм* рт. ст.

Выход γ-ацетопропилацетата—100 *г* (66% от теоретического); прозрачная жидкость с характерным запахом.

В круглодонной трехгорлой колбе емкостью 250 *мл*, снабженной механической мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником, термометром и трубкой для ввода хлора, растворяют 100 *г* (0,69 моля) γ-ацетопропилацетата в 100 *г* хлороформа и охлаждают до —5°. При этой температуре (—5—0°) и энергичном перемешивании вводят хлор до увеличения веса массы на 43 *г* (0,69 моля). Полученный раствор после отгонки хлороформа перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 110—130°/22 *мм* рт. ст. Полученный γ-ацето-γ-хлорпропилацетат является прозрачной жидкостью с характерным запахом. Т. кип. 90—93°.

Выход γ-ацето-γ-хлорпропилацетата—82 *г* (62% от теоретического).

Смешивают 50 *г* 10%-ного спиртового раствора аммиака, 51 *г* этилового спирта и 12 *г* сероуглерода и оставляют в закрытом сосуде в течение 10 часов. Выпавшие золотисто-желтые кристаллы дитиокарбамината аммония отфильтровывают, промывают спиртом и сушат в вакууме. Получают 10 *г* (50% от теоретического) дитиокарбамината аммония. Продукт следует хранить в плотно закупоренном сосуде.

К раствору 22,2 *г* (0,33 моля) дитиокарбамината аммония в 250 *мл* воды приливают по каплям, при интенсивном перемешивании, 38 *г* (0,264 моля) γ-ацето-γ-хлорпропилацетата. После нескольких минут энергичного перемешивания раствор немного разогревается; по истечении ~30 минут эмульсия превращается в белый кристаллический осадок. По истечении часа реакционную массу ставят на несколько часов в холодильник и затем кристаллический осадок отфильтровывают.

Выход 2-меркапто-4-метил-5-(β-ацетоксиэтил)-тиазола—29 *г* (63% от теоретического). Продукт представляет собой бесцветное кристаллическое

* Проверил J. Wolf.

вещество, которое после перекристаллизации из ацетона плавится при 100—102°.

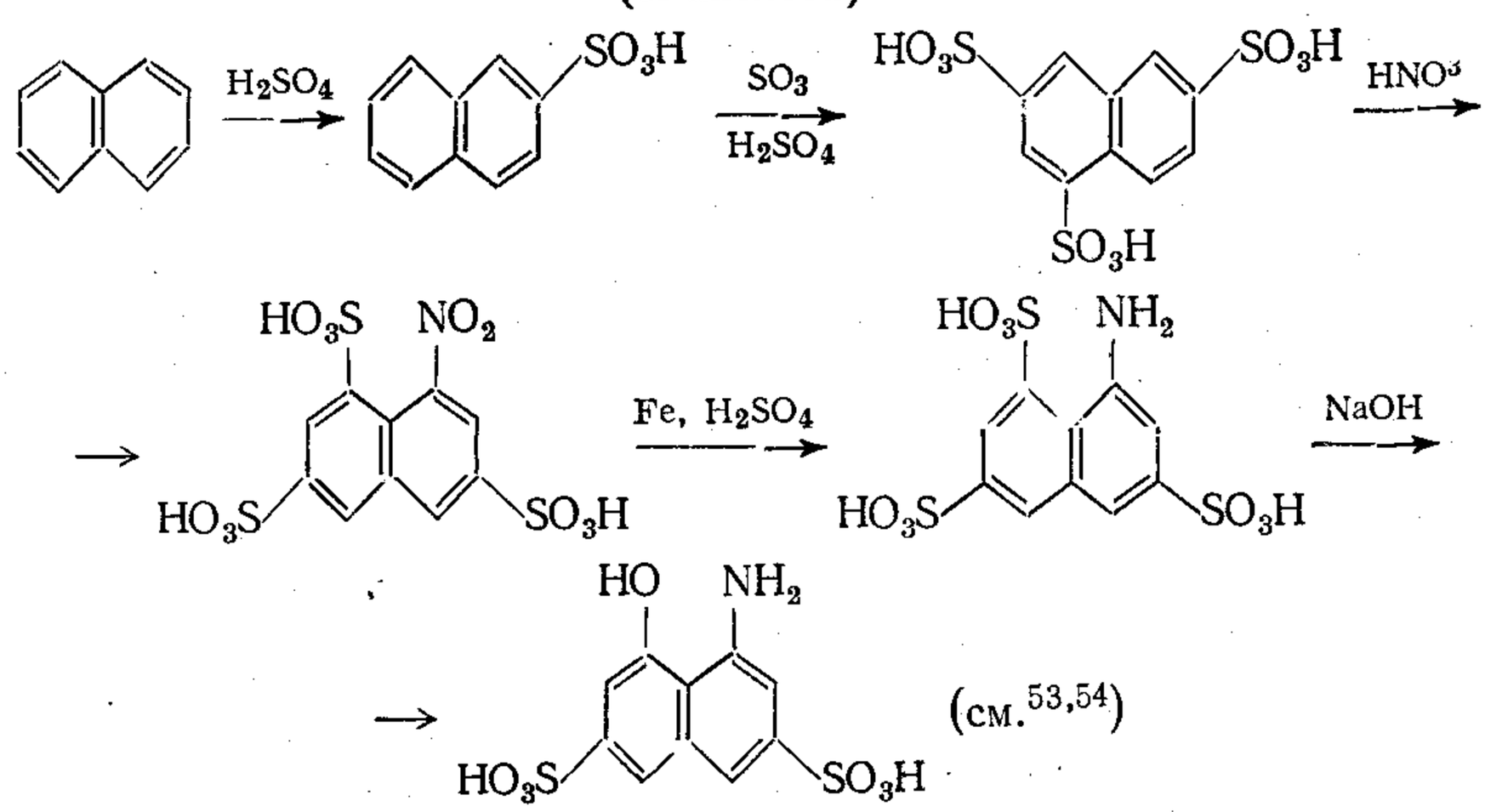
2-Меркапто-4-метил-5-(β-ацетоксиэтил)-тиазол является важным промежуточным продуктом при синтезе витамина B_1.

Другие методы получения

2-Меркапто-4-метил-5-(β-ацетоксиэтил)-тиазол можно получить из γ-ацето-γ-бромпропилацетата и дитиокарбамината аммония в эфирном растворе[50] или из γ-ацето-γ-хлорпропилацетата в среде безводного спирта[51]. Описанный метод напоминает синтез ряда других производных тиазола[52].

344. 1-АМИНО-8-ОКСИНАФТАЛИНДИСУЛЬФОКИСЛОТА-3,6*

(Н-кислота)



(см.[53,54])

Реактивы

Нафталин (т. пл. 80°)	64 *г*
Серная кислота, 100%-ная (моногидрат)	250 *г*
Олеум, 60%-ный	200 *г*
Азотная кислота, 62%-ная	51,5 *г*
Сульфат закисного железа	20 *г*
Железные стружки, мелкие (или обрезки жести, проволока и т. п.)	90 *г*
Поваренная соль	500 *г*
Едкий натр	81 *г*

Аппаратура

Колба трехгорлая (для сульфирования)	емк. 500 *мл*
Мешалка механическая	
Воронка капельная	емк. 200 *мл*
Стакан химический	емк. 2 *л*
Воронка Бюхнера	⌀ 15 *см*
Колба Бунзена	2 *л*
Пресс винтовой	
Автоклав стальной на 10 *ат* (с мешалкой)	емк. 500 *мл*

А. Кислая натриевая соль 1-аминонафталинтрисульфокислоты-3,6,8

(кислота Коха)

В трехгорлой колбе для сульфирования емкостью 500 *мл*, снабженной механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, расплавляют 64 *г* (0,5 моля) чистого нафталина, нагревают до 150° и в течение 15 минут приливают по каплям, при хорошем перемешивании, 70 *г* 100%-ной серной кислоты, постепенно повышая температуру до 165°; при этой температуре перемешивают еще около получаса. После полного исчезновения нафталина (примечание 1) массу охлаждают до 100° и приливают еще 120 *г* 100%-ной серной кислоты. После охлаждения на водяной бане до температуры 30° добавляют по каплям в течение получаса 200 *г* 60%-ного олеума. Выдерживают еще 3 часа при 25° и нагревают, при перемешивании, в течение 7 часов при температуре 165°. Колбу охлаждают вначале водой, затем льдом до +10° и приливают по каплям

* Проверил M. Russocki.

51,5 *г* 62%-ной азотной кислоты с такой скоростью, чтобы температура не превышала +10°; на этот процесс обычно затрачивается 1—2 часа. Продукт реакции оставляют на ночь, после чего, при перемешивании, выливают в 1 *л* холодной воды (*следует работать под тягой, так как выделяются окислы азота*). Затем раствор нагревают до 70° и продувают током воздуха при помощи стеклянного барботера для удаления окислов азота. Одновременно постепенно добавляют 20%-ный раствор сульфата закисного железа до полностью отрицательной реакции на иодкрахмальную бумагу или лучше на «сульфоновую» (с 4,4′-диаминодифенилметан-2,2′-сульфоном) (примечание 2).

К охлажденному до 30° раствору добавляют измельченное железо (не чугун) в виде мелкой стружки, опилок, проволоки или нарезанной жести. Интенсивно перемешивают в течение 5 часов, причем температура самопроизвольно повышается до 70°, затем нагревают до 90°, прозрачный раствор сливают с железного шлама и, при перемешивании, медленно добавляют столько поваренной соли (около 250 *г*), чтобы получился раствор, содержащий 18% NaCl. При перемешивании жидкость охлаждают до 25° и как можно быстрее (во избежание кристаллизации сульфата натрия) отсасывают выделившийся белый осадок кислой натриевой соли кислоты Коха на воронке Бюхнера. Осадок трижды промывают 20%-ным раствором поваренной соли и крепко отжимают, затем пасту завертывают в грубое полотно и отжимают на винтовом прессе.

Выход кислой натриевой соли кислоты Коха в виде пасты составляет 170—180 *г* (55—60% от теоретического).

Содержание кислой натриевой соли 1-аминонафталинтрисульфокислоты-3,6,8 в пасте определяют путем диазотирования 1 н. раствором нитрита натрия.

Б. Н-кислота

В автоклав емкостью 500 *мл* помещают 81 *г* воды и 81 *г* едкого натра и добавляют измельченную пасту кислоты Коха в количестве, соответствующем 0,25 моля кислоты по анализу (около 150 *г*). Автоклав закрывают и после пуска мешалки нагревают в течение 8 часов до 170—180°. Рабочее давление составляет 7—8 *ат*.

Сиропообразный грязно-желтый плав разбавляют 630 *мл* воды и, при энергичном перемешивании под тягой, подкисляют 50%-ной серной кислотой до устойчивой сильнокислой реакции на бумагу конго; при этом выделяется сернистый газ. Н-кислота выпадает в виде белых кристаллов кислой натриевой соли. Массу оставляют при перемешивании на 1 час, после чего отфильтровывают, дважды промывают на воронке Бюхнера 10%-ным раствором поваренной соли, содержащим 1% соляной кислоты, хорошо отжимают, завертывают в грубое полотно, сильно отжимают на винтовом прессе и сушат при 100°.

Выход 86%-ной Н-кислоты составляет 65—68 *г*.

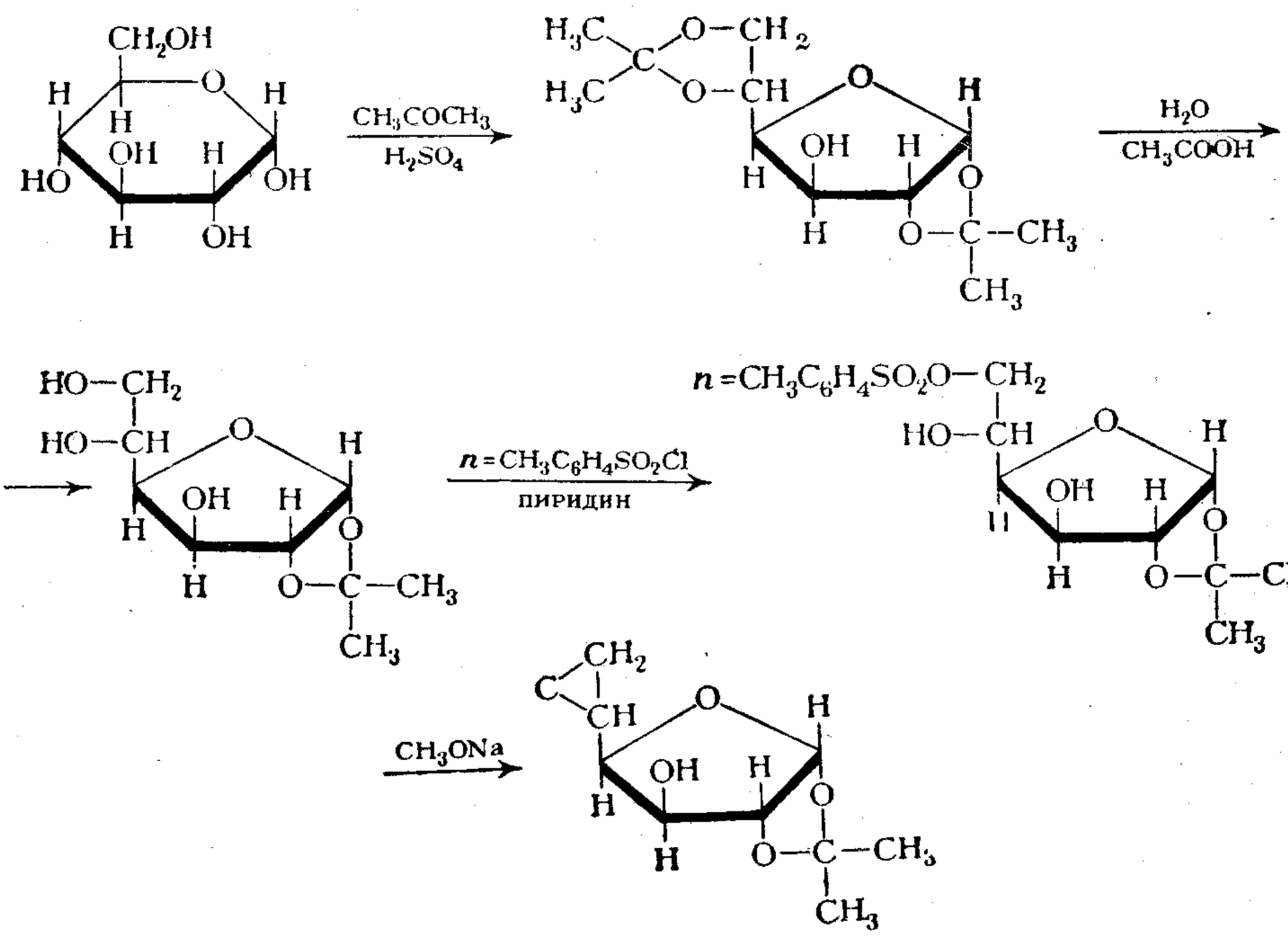
Н-кислоту определяют путем диазотирования 1 н. раствором нитрита натрия (число диазотирования) и путем сочетания с 0,1 н. раствором хлористого фенилдиазония (число сочетания). Оба числа должны совпадать.

Примечания

1. Нужно следить за тем, чтобы возогнавшийся нафталин не сконденсировался в горлах колбы.

2. Проба имеет целью проверить полноту удаления окислов азота. Иодкрахмальная бумажка реагирует также с солями окисного железа, хотя и медленнее, чем с окислами азота.

345. 1,2-ИЗОПРОПИЛИДЕН-5,6-АНГИДРО-α-*d*-ГЛЮКОФУРАНОЗА*



Реактивы (примечание 1)

α-*d*-Глюкопираноза, безводная	125 *г*
Ацетон сухой	2,5 *г*
Бензол	2 *л*
Хлороформ	2 *л*
Лигроин (т. кип. 80—100°)	2 *л*
Этилацетат	2 *л*
Уксусная кислота, 90%-ная (или азотная кислота)	1,9 *л*
Метанол	40 *мл*
Этиловый эфир	500 *мл*
Пиридин безводный	440 *мл*
n-Толуолсульфохлорид	31,2 *г*
Натрий	1,9 *г*
Карбонат натрия, безводный	250 *г*
Серная кислота, концентрированная	200 *мл*
Азотная кислота (d=1,4)	6 *мл*
Соляная кислота, концентрированная	
Карбонат калия, безводный	
Хлористый кальций, безводный	
Сульфат натрия, безводный	
Едкое кали	
Бикарбонат натрия	
Активированный уголь	
Парафин	
Поваренная соль	
Лед	

Аппаратура

Бутыль или колба (круглодонная, широкогорлая)	емк. 4 *л*
Колбы круглодонные	емк. 500 *мл* и 1 *л*
Колбы перегонные	емк. 250 и 500 *мл*, 1, 3 и 10 *л*
Колбы конические	емк. 200, 300 и 500 *мл*, 1, 2 и 3 *л*
Колбы Бунзена	емк. 500 *мл* 1, 2 и 4 *л*
Колбы плоскодонные	емк. 500 *мл* 1, 2, 3, 4 и 10 *л*
Колбы круглодонные, трехгорлые	емк. 100 *мл* и 1 *л*
Форштос двурогий	
Холодильник обратный	
Холодильник Либиха	
Воронки делительные	емк. 250, 500 *мл* и 2 *л*
Воронки капельные	емк. 100 и 500 *мл*
Мешалка механическая с ртутным затвором или механическая качалка	
Вакуум-эксикатор	
Воронки Бюхнера	

* Проверил W. Tuszko.

А. 1,2-5,6-Диизопропилиден-α-d-глюкофураноза[55]

В бутыли емкостью 4 *л*, установленной на механической качалке (или в широкогорлой круглодонной колбе емкостью 4 *л*, снабженной мешалкой), встряхивают 125 *г* тщательно измельченной безводной α-*d*-глюкопиранозы со смесью 2,5 *л* сухого ацетона (примечание 2) и 100 *мл* концентрированной серной кислоты. По истечении 4—6 часов могут остаться только следы нерастворившейся α-*d*-глюкопиранозы. Затем серную кислоту нейтрализуют примерно 250 *г* безводного карбоната натрия, раствор фильтруют через складчатый фильтр и избыток ацетона отгоняют в вакууме. Отгонку ведут из колбы емкостью 1 *л*, постепенно приливая дальнейшие порции фильтрата. Сухой остаток растворяют в 5 *л* холодной воды. Водный раствор делят на три части и каждую трижды извлекают 200 *мл* бензола. Объединенные бензольные вытяжки дважды промывают порциями по 50 *мл* воды; промывные воды объединяют с основным водным слоем. Водный слой шесть раз извлекают порциями по 100 *мл* хлороформа. Хлороформенную вытяжку сушат безводным поташом, фильтруют через складчатый фильтр и отгоняют растворитель в вакууме из колбы емкостью 500 *мл*, получая 73—80 *г* неочищенной твердой 1,2-5,6-диизопропилиден-α-*d*-глюкофуранозы.

Высушенный над безводным поташом бензольный экстракт упаривают в вакууме до объема около 200 *мл* и переносят в коническую колбу емкостью 500 *мл*. По охлаждении выделившиеся кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера и получают дополнительно 25—30 *г* неочищенной 1,2-5,6-диизопропилиден-α-*d*-глюкофуранозы.

Сырой продукт (полученный при извлечении хлороформом) после однократной перекристаллизации из бензола объединяют с продуктом, полученным при извлечении бензолом, и дважды перекристаллизовывают из лигроина (т. кип. 80—100°), причем остается около 1 *г* нерастворимого в лигроине остатка. Перекристаллизованный продукт сушат над парафином в вакуум-эксикаторе.

Выход 1,2-5,6-диизопропилиден-α-*d*-глюкофуранозы составляет 90—99 *г* (50—55% от теоретического).

Соединение кристаллизуется в виде бесцветных игл с т. пл. 109—110°.

Для выделения образующейся побочно 1,2-изопропилиден-α-*d*-глюкофуранозы оставшийся после извлечения водный раствор упаривают в вакууме до объема около 500 *мл*. Затем в течение 15 минут встряхивают (на холоду) с 5 *г* активированного угля, после фильтрования через воронку Бюхнера переносят в перегонную колбу емкостью 1 *л* и вновь упаривают в вакууме до объема около 50 *мл*. Оставшуюся кристаллическую массу поочередно промывают небольшими количествами этанола и эфира, а затем перекристаллизовывают из этилацетата, используя 20 *мл* растворителя на 1 *г* сырого продукта. Получают 10—11 *г* 1,2-изопропилиден-α-*d*-глюкофуранозы в виде бесцветных игл с т. пл. 160—161°.

Б. 1,2-Изопропилиден-α-d-глюкофураноза

Гидролиз при помощи уксусной кислоты[56]. В конической колбе емкостью 3 *л* растворяют на холоду 30 *г* 1,2-5,6-диизопропилиден-α-*d*-глюкофуранозы в 1,9 *л* 90%-ной уксусной кислоты и оставляют при комнатной температуре. Через четыре дня растворитель отгоняют в вакууме. Перегонку ведут из колбы емкостью 500 *мл*, постепенно приливая последующие порции раствора. Сухой остаток переносят из колбы (примечание 3) на большое часовое стекло и сушат в вакуум-эксикаторе над едким кали до исчезновения запаха уксусной кислоты, после чего перекристал-

лизовывают из этилацетата, применяя 20 *мл* растворителя на 1 *г* сырого продукта.

Маточный раствор нагревают 5 минут с 1 *г* активированного угля и фильтруют в горячем состоянии прямо в перегонную колбу (уголь на фильтре промывают горячим этилацетатом). Фильтрат упаривают в вакууме до ~0,25 первоначального объема и быстро переносят в коническую колбу. После охлаждения отфильтровывают выделившуюся 1,2-изопропилиден-α-*d*-глюкофуранозу на воронке Бюхнера и после объединения с основной частью вновь перекристаллизовывают из этилацетата, как указано выше.

Выход 1,2-изопропилидиен-α-*d*-глюкофуранозы составляет 54—58 *г* (85—90% от теоретического).

Продукт кристаллизуется в виде бесцветных игл с т. пл. 160—161°.

Гидролиз при помощи азотной кислоты[57]. В снабженной обратным холодильником конической колбе емкостью 1 *л* при сильном нагревании на водяной бане растворяют 80 *г* 1,2,5,6-диизопропилиден-α-*d*-глюкофуранозы в смеси с 600 *мл* этилацетата и 6 *мл* азотной кислоты ($d=1,4$). Когда раствор закипит, колбу снимают с бани и оставляют до остывания. Во время остывания выделяется обильный белый аморфный на вид осадок 1,2-изопропилиден-α-*d*-глюкофуранозы, который отсасывают на воронке Бюхнера и дважды промывают небольшими количествами холодного этилацетата. Отфильтрованный осадок перекристаллизовывают из этилацетата, используя 20 *мл* растворителя на 1 *г* сырого продукта. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством этилацетата, тщательно отжимают и сушат в вакуум-эксикаторе над едким кали. Маточный раствор переносят в перегонную колбу и отгоняют растворитель в вакууме досуха. Остаток перекристаллизовывают из этилацетата описанным выше способом и получают следующую порцию 1,2-изопропилиден-α-*d*-глюкофуранозы.

Выход—49 *г* (70% от теоретического).

В. 1,2-Изопропилиден-6-(*n*-сульфотолил)-α-*d*-глюкофураноза

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 1 *л*, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой емкостью 500 *мл* и двурогим форштоссом (в который вставляют термометр и обратный холодильник с хлоркальциевой трубкой), помещают раствор 40 *г* 1,2-изопропилиден-α-*d*-глюкофуранозы в 400 *мл* безводного пиридина. К этому раствору, при перемешивании, приливают по каплям раствор 31,2 *г* *n*-толуолсульфохлорида (примечание 4) в 280 *мл* сухого хлороформа. Скорость приливания регулируют так, чтобы температура реакционной массы поддерживалась в пределах 25—30°. Затем реакционную массу оставляют на 12 часов при комнатной температуре, после чего отгоняют в вакууме из перегонной колбы емкостью 500 *мл* пиридин и хлороформ, нагревая на водяной бане с температурой не выше 40°. Перегонную колбу с оставшимся густым маслом помещают в большой вакуум-эксикатор над концентрированной серной кислотой и сушат до исчезновения запаха пиридина, а затем растворяют в небольшом количестве эфира, смешанного с водой. В делительной воронке отделяют нижний водный слой, а эфирный слой поочередно промывают небольшими количествами 0,1%-ной соляной кислоты, 5%-ного раствора бикарбоната натрия и дважды водой, после чего сушат безводным сульфатом натрия. Смесь отфильтровывают и отгоняют растворитель, нагревая на водяной бане при температуре не выше 40°, оставшееся масло растворяют в небольшом количестве эфира и переносят в широкогорлую коническую колбу. К раствору медленно,

по каплям, приливают лигроин (т. кип. 80—100°) до явного помутнения раствора. Потирая палочкой стенки колбы, добиваются того, чтобы масло закристаллизовалось. После выделения первых кристаллов продолжают очень осторожно добавлять по каплям лигроин так, чтобы получить соотношение объемов эфира и лигроина 1 : 2. Смесь оставляют на 12 часов в открытой колбе, чтобы эфир улетучился. Полученные кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством смеси эфира и лигроина (1 : 3), вновь растворяют в эфире и осаждают лигроином (примечание 5). Кристаллы сушат над парафином в вакуум-эксикаторе.

Выход 1,2-изопропилиден-6-(*n*-сульфотолил)-α-*d*-глюкофуранозы составляет 30—31 *г* (41—42% от теоретического).

Продукт кристаллизуется в виде больших бесцветных игл с т. пл. 107—108°, разлагается при длительном хранении.

Г. 1,2-Изопропилиден-5,6-ангидро-α-*d*-глюкофураноза

В конической колбе емкостью 300 *мл* растворяют 1,9 *г* натрия в 40 *мл* абсолютного метилового спирта. После тщательного охлаждения раствора смесью мелко истолченного льда с солью сразу добавляют холодный раствор 25 *г* 1,2-изопропилиден-6-(*n*-сульфотолил)-α-*d*-глюкофуранозы в 65 *мл* сухого хлороформа, энергично встряхивая колбу для быстрого смешения жидкостей. Немедленно затвердевающий продукт реакции оставляют на 15 мин. в охлаждающей смеси. Затем добавляют 40 *мл* холодной воды и отделяют в делительной воронке емкостью 250 *мл* нижний слой хлороформа, а водно-спиртовой слой трижды промывают 100 *мл* хлороформа. Объединенные хлороформенные вытяжки сушат безводным сульфатом натрия, фильтруют и хлороформ отгоняют в вакууме из перегонной колбы емкостью 250 *мл*. Оставшуюся кристаллическую 1,2-изопропилиден-5,6-ангидро-α-*d*-глюкофуранозу перекристаллизовывают из бензола.

Выход 1,2-изопропилиден-5,6-ангидро-α-*d*-глюкофуранозы составляет 10—12 *г* (63—76% от теоретического).

Продукт кристаллизуется в виде бесцветных игл с т. пл. 133—134°.

Примечания

1. В списке реактивов приведены количества растворителей меньше необходимых для всех операций; поэтому после использования растворителя перед началом дальнейших операций следует регенерировать растворитель путем перегонки.

2. Высушенный над безводным поташом ацетон перегоняют один раз, собирая фракцию, кипящую в пределах 2—3°. При использовании очень чистого ацетона конденсация протекает значительно труднее. Отогнанный из реакционной массы ацетон конденсируют вторично с α-*d*-глюкопиранозой лишь после добавления 0,5% уксусного альдегида. Однако в этом случае реакционная масса получается более темной и 1,2-5,6-диизопропилиден-α-*d*-глюкофураноза кристаллизуется с трудом из-за примеси продуктов конденсации глюкозы с альдегидом.

3. Очень часто сухой остаток так плотно пристает к стенкам колбы, что извлечь его довольно трудно. В таком случае уже охлажденную после перегонки колбу следует погрузить на несколько минут в кипящую водяную баню и немедленно отделить вещество от нагретых стенок колбы.

4. Сырой *n*-толуолсульфохлорид очищают, растворяя в одной части холодного ацетона, обесцвечивают, встряхивая (на холоду) с активированным углем, и фильтруют непосредственно в смесь воды со льдом. Выпав-

шие мелкие бесцветные кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера и высушивают в вакуум-эксикаторе; т. пл. 67—68°.

5. 1,2-Изопропилиден-6-[*n*-сульфотолил]-α-*d*-глюкофуранозу нельзя перекристаллизовывать из кипящего эфира, так как она частично разлагается.

Другие методы получения

1,2-5,6-Диизопропилиден-α-*d*-глюкофуранозу можно получить путем конденсации α-*d*-глюкозы с безводным ацетоном также и в присутствии серной кислоты и безводного медного купороса[58], а кроме того из β-*d*-глюкозы путем конденсации с ацетоном в присутствии следующих конденсирующих агентов: хлористого водорода[59, 60], безводного медного купороса[61], пятиокиси фосфора[62].

1,2-Изопропилиден-α-*d*-глюкофуранозу получают путем частичного гидролиза 1,2-5,6-диизопропилиден-α-*d*-глюкофуранозы также и при помощи соляной кислоты[59, 63] или серной кислоты[64].

346. ГЛУТАРОВАЯ КИСЛОТА*

$$HOCH_2CH_2CH_2OH + 2HBr \xrightarrow{H_2SO_4} BrCH_2CH_2CH_2Br + 2H_2O$$

$$BrCH_2CH_2CH_2Br + 2NaCN \longrightarrow NCCH_2CH_2CH_2CN + NaBr$$

$$NCCH_2CH_2CH_2CN + 4H_2O + H_2SO_4 \longrightarrow HOOCCH_2CH_2CH_2COOH + (NH_4)_2SO_4$$

Реактивы

Триметиленгликоль (пропандиол-1,3)	103 *г*
Бромистоводородная кислота, 48%-ная	568 *г*
Серная кислота ($d=1{,}84$)	442 *г*
Серная кислота, 50%-ная	900 *г*
Бикарбонат натрия, 1%-ный раствор	
Хлористый кальций, безводный	
Цианистый натрий	147 *г*
Этиловый спирт	500 *мл*
Этилацетат	250 *мл*
Сульфат натрия, безводный (или сульфат магния)	
Сульфат аммония	
Этиловый эфир	200 *мл*
Хлороформ	

Аппаратура

Колба круглодонная	емк. 1,5 и 2 *л*
Холодильник обратный	
Холодильник Либиха	
Воронка делительная	емк. 2 *л*
Колба перегонная	емк. 200 *мл*
Баня масляная	
Воронка капельная	емк. 200 *мл*
Холодильник шариковый	
Баня водяная	
Воронка с пористой пластинкой	
Холодильник воздушный	
Колба Клайзена	емк. 500 *мл*
Колба коническая	емк. 2 *л*

А. 1,3-Дибромпропан

В круглодонную колбу емкостью 1,5 *л* помещают 568 *г* (389 *мл*, 3,6 моля) 48%-ной бромистоводородной кислоты и приливают 170 *г* (93 *мл*, 1,7 моля) концентрированной серной кислоты пятью порциями, перемешивая содержимое колбы после добавления каждой порции. К этой смеси, при медленном перемешивании, приливают 103 *г* (1,35 моля) триметиленгликоля (с т. кип. 210—215°) и 272 *г* (148 *мл*, 2,8 моля) концентрированной серной кислоты. Смесь нагревают до кипения с обратным холодильником на сетке в течение 4 часов. Затем перегоняют, применяя холодильник Либиха, до тех пор, пока из холодильника не перестанут стекать капли тяжелого масла. В делительной воронке от дистиллята отделяют нижний слой 1,3-дибромпропана, который вновь переливают в делительную во-

* Проверил J. Grochowski.

ронку и промывают водой, раствором бикарбоната натрия и опять водой. Полученный 1,3-дибромпропан сушат в течение 1 часа безводным хлористым кальцием или безводным сульфатом натрия, периодически встряхивая, затем фильтруют через складчатый фильтр в перегонную колбу и перегоняют, собирая фракцию, кипящую при температуре 162—165°.

Выход 1,3-дибромпропана—около 250 *г* (91% от теоретического).

Б. Нитрил глутаровой кислоты

В круглодонной колбе емкостью 2 *л*, закрытой пробкой, в которой укреплены капельная воронка и обратный холодильник, нагревают под тягой на водяной бане 147 *г* (3 моля) тонко измельченного цианистого натрия и 150 *мл* воды до полного растворения. Затем в течение 30 минут приливают по каплям 250 *г* (126 *мл*, 1,24 моля) 1,3-дибромпропана, растворенного в 600 *мл* этилового спирта. Смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 35 часов и отгоняют спирт. После охлаждения остатка до комнатной температуры добавляют 200 *мл* этилацетата, хорошо перемешивают и фильтруют через воронку с пористой пластинкой. Осадок на фильтре промывают 50 *мл* этилацетата, фильтрат разделяют в делительной воронке и водный слой отбрасывают. Этилацетатный (верхний) слой сушат безводным сульфатом натрия, отгоняют при обычном давлении этилацетат (около 245 *мл*) из колбы Клайзена, а затем в вакууме перегоняют нитрил глутаровой кислоты; т. кип. 139—140°/8 *мм* рт. ст.

Выход нитрила глутаровой кислоты—95 *г* (81% от теоретического).

В. Глутаровая кислота

В круглодонной колбе емкостью 2 *л* с обратным холодильником нагревают до кипения в течение 10 часов смесь 60 *г* (0,639 моля) нитрила глутаровой кислоты и 900 *г* 50%-ной серной кислоты. Охлажденный раствор насыщают сульфатом аммония и извлекают эфиром 4 раза по 50 *мл*. Экстракт сушат безводным сульфатом натрия или магния. Раствор фильтруют через складчатый фильтр в коническую колбу и отгоняют эфир на водяной бане. При охлаждении выкристаллизовывается глутаровая кислота, т. пл. 97—97,5°. После перекристаллизации из хлороформа или бензола ее т. пл. равна 97,5—98°.

Выход глутаровой кислоты—около 60 *г* (около 82% от теоретического).

Другие методы получения

Глутаровую кислоту можно получить путем гидролиза нитрила глутаровой кислоты дымящей соляной кислотой[65, 66] или раствором КОН[67], а также из малонового эфира и формальдегида[68].

ЛИТЕРАТУРА

1. Noelting, Collin, Ber., **17**, 265, 268 (1884).
2. Wheeler, Bardes, J. Am. Chem. Soc., **20**, 219 (1898).
3. Ullmann, Uzbachian, Ber., **36**, 1802 (1903).
4. Seidel, Ber., **34**, 4352 (1901).
5. Rupe, Kersten, Helv. Chim. Acta, 9, 578 (1926).
6. Англ. пат. 285877.
7. Billmann, Berg, Ber., **63**, 2201 (1930).
8. McElvain, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1303 (1935).
9. Traumann, Ann., **249**, 38 (1888).
10. R. M. Dodson, L. C. King, J. Am. Chem. Soc., **67**, 2242 (1945); **68**, 871 (1946).
11. C. King, I. Ryden, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1813 (1947).
12. C. King, F. M. Miller, J. Am. Chem. Soc., **71**, 367 (1949).

13. B. Serafinowa, T. Urbański, Roczniki Chem., **26**, 51 (1952).
14. O. Diels, Ber., **45**, 882 (1912).
15. Heller, Ber., **49**, 2761, 2774 (1916).
16. Griess, Ber., **2**, 419 (1869).
17. Abt, J. prakt. Chem., [2], **39**, 141 (1889).
18. T. L. Davis, K. C. Blanchard, J. Am. Chem. Soc., **51**, 1790 (1929).
19. A. Wurtz, C. r., **32**, 414 (1851).
20. A. Wurtz, Ann., **80**, 346 (1851).
21. C. Kjellin, K. G. Kuylenstjerna, Ann., **298**, 119 (1897).
22. R. Leuckart, J. prakt. Chem., [2], **21**, 9 (1880).
23. R. Leuckart, Ber., **13**, 572 (1880).
24. N. Collie, S. B. Schryver, J. Chem. Soc., **57**, 778 (1890).
25. H. Emde, Arch. der Pharmazie, **247**, 351 (1909); C., **1909**, II, 1439.
26. K. Ziegler и др., Ann., **551**, 80 (1942).
27. O. Čapka, Chemie, **5**, 75 (1949).
28. M. Lamchen, J. Chem. Soc., **1950**, 747.
29. С. Н. Реформатский, Ber., **20**, 1210 (1887); Р. Шрайнер, Органические реакции, т. 1, Издатинлит, 1948, стр. 9.
30. A. Wallach, Ann., **343**, 51 (1905); **347**, 328 (1906); **360**, 31 (1908); **365**, 257 (1909).
31. K. Auwers, Ph. Ellinger, Ann., **387**, 227 (1912).
32. S. Natelson, S. P. Gottfried, J. Am. Chem. Soc., **61**, 970 (1939).
33. P. Galimbert, S. Pouzim, Gazz. chim. ital., **72**, 125 (1942).
34. A. Chrząszczewska, Sprawozdania z działalności III Wydz. T. N., 1950, 114.
35. А. Волкова, ЖРФХО, **2**, 174 (1870).
36. Hübner, Terry, Ann., **169**, 29 (1873).
37. C. Fahlberg, I. Remsen, Ber., **12**, 469 (1879).
38. C. Fahlberg, I. Remsen, J. Am. Chem. Soc., **1**, 428 (1879).
39. C. Fahlberg, R. List, Ber., **21**, 243 (1888).
40. H. Kreis, Ann., **286**, 388 (1895).
41. E. Börnstein, Ber., **21**, 448 (1888).
42. Fahlberg, герм. пат. 35211; Frdl., **1**, 591.
43. Герм. пат. 85491; Frdl., **4**, 1263.
44. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 1940.
45. Смайле, Стюарт, Синтезы органических препаратов, т. 1, Издатинлит, 1949, стр. 466.
46. Vogel, Text-Book of Practical Organic Chemistry, 875 (1948).
47. P. S. Winnek и др., J. Am. Chem. Soc., **64**, 1682 (1942).
48. Mannich, Hahn, Ber., **44**, 1542 (1911).
49. Long и др., J. Am. Chem. Soc., **71**, 2473 (1949).
50. Gibbs, Robinson, J. Chem. Soc., **1945**, 926.
51. Травин*, ЖПХ, **16**, 105 (1943).
52. Floyd, Steward, J. Org. Chem., **14**, 1113 (1949).
53. Koch, герм. пат. 56058; Frdl., **2**, 260.
54. Bayer, герм. пат. 69722, Frdl., **3**, 468.
55. J. Bell, J. Chem. Soc., **1936**, 1874.
56. K. Freudenberg, W. Dürr, H. Hochstetter, Ber., **61**, 1741 (1928).
57. H. W. Coles, L. E. Goodhue, R. M. Hixon, J. Am. Chem. Soc., **51**, 523 (1929).
58. K. Freudenberg, K. Smeykal, Ber., **59**, 107 (1926).
59. E. Fischer, Rund, Ber., **49**, 93 (1916).
60. P. A. Levene и др., J. Biol. Chem., **48**, 236 (1921).
61. H. Ohle, Ber., **57**, 1566 (1924).
62. L. Smith, J. Lindberg, Ber., **64**, 505 (1931).
63. J. Irvine, J. MacDonald, J. Chem. Soc., **107**, 1706 (1915).
64. T. Reichstein, Helv. Chim. Acta, **29**, 144 (1946).
65. Reboul, C. r., **82**, 1197 (1876).
66. Reboul, Ann. chim. phys., [5],, **14** 501 (1878).
67. В. В. Марковников, Ann., **182**, 341 (1876).
68. Оттербахер, Синтезы органических препаратов, т. 2, Издатинлит, 1949, стр. 175.

* В ЖПХ ошибочно приведена фамилия—Гравин. (*Примечание редактора.*)

ГЛАВА XLII

КОНТАКТНЫЕ СИНТЕЗЫ*

Синтезы, протекающие в неоднородных системах в присутствии твердых катализаторов (так называемых контактов), называются контактными. В присутствии катализатора скорее устанавливается равновесие реакции.

Контактные реакции можно проводить в газовой или жидкой фазе при обычном или повышенном давлении, равно как и в вакууме[1].

Выбор катализатора

Хорошим катализатором считается тот, который не только активен и ускоряет установление равновесия, но также:

1) действует специфически, т. е. избирательно, в направлении желаемой реакции, не вызывая побочных или вторичных реакций;

2) по возможности устойчив к ядам и способен регенерироваться;

3) не подвергается структурным изменениям или химическим изменениям, а также рекристаллизации в условиях процесса;

4) обладает хорошей теплопроводностью;

5) обладает высокими механическими свойствами и не подвергается эрозии при действии газов и паров;

6) имеет соответствующую форму и размеры зерна.

На практике катализатор редко отвечает всем перечисленным условиям.

Поэтсму в каждом конкретном случае следует решать вопрос о том, от каких свойств можно отказаться при выборе катализатора.

Подбор специфически и избирательно действующего катализатора имеет очень большое значение. При современном состоянии науки это делают в основном эмпирически, т. е. исследуют действие катализаторов, приготовленных различным способом или различающихся по составу.

Иногда вывод о свойствах катализатора делают по известным аналогиям, используя богатый опытный материал. Однако это не всегда возможно, так как в контактных процессах наряду с природой контакта большое значение имеет строение молекул контактируемого вещества, их энергетическое состояние, способность адсорбироваться на катализаторе и т. п. До сих пор подбор катализатора на основе теоретических предпосылок производится чрезвычайно редко[2].

Влияние условий приготовления катализатора на его активность

Во время термической диссоциации (или других реакций, применяемых для приготовления катализаторов) главным процессом, ведущим к образованию активной фазы твердого катализатора, является возникновение зародышей новой твердой фазы. При этом уменьшаются размеры

---

* Обработал E. Treszczanowicz.

элементарных кристаллов, появляется большое число нарушений в строении их кристаллической решетки, что и приводит к образованию активных центров.

Во всех реакциях с участием твердых фаз и газов образуется тем большее число зародышей новой фазы, чем дальше от положения равновесия протекает генетический процесс. Чтобы получить активные твердые фазы, следует вести процесс в условиях, которые значительно отличаются от условий равновесия; например, реакцию термической диссоциации нужно проводить при низком давлении и высокой температуре, реакцию восстановления окислов водородом,—применяя очень быстрый ток восстанавливающего газа, и т. д. Удаленность реагирующей системы от состояния равновесия можно считать мерой повышения энергии процесса возникновения новой твердой фазы. От величины этой энергии зависят: скорость возникновения новой фазы твердого катализатора, размеры кристаллов, количество точек, где имеются нарушения структуры кристаллов, количество посторонних элементов в кристаллической решетке катализатора, а следовательно, и его активность.

Наиболее часто применяемые при синтезах катализаторы, состоящие из окислов металлов, готовят преимущественно путем осаждения гидратов окисей из растворов солей, высушивания и прокаливания. Гидраты окисей осаждают чаще всего из нитратов соответствующих металлов, так как вымывание и удаление других анионов, например SO_4^{--} и Cl^-, довольно затруднительно. Одним из основных условий приготовления окисных катализаторов является тщательное промывание осажденного гидрата окиси от анионов. Решающее влияние на структуру выделяющихся осадков, механические свойства, активность контакта и избирательность его действия оказывают температура осаждения, pH среды и скорость осаждения.

В случае многокомпонентных катализаторов не лишена значения очередность осаждения компонентов. Играет также роль, ведут ли осаждение, приливая карбонат натрия к раствору соли или наоборот. Как вытекает из предыдущего, большое значение имеют последовательные этапы приготовления катализатора, такие, как сушка, прокаливание, обработка воздухом или водородом. Высушивание и прокаливание нужно проводить при не слишком высокой температуре, во избежание рекристаллизации окисла.

Изменение способа приготовления иногда влияет не только на активность, но и на избирательность и направление действия катализатора. Например, медь, полученная из окиси меди, выделенной путем осаждения, вызывает дегидрирование и дегидратацию циклогексанола, в то время как медь, полученная путем прокаливания нитрата, вызывает исключительно дегидрирование.

Известно, что активность катализатора может значительно повыситься при добавлении к нему малых количеств некоторых примесей (промотирующее влияние). Бóльшие количества той же примеси часто уменьшают активность контакта или придают реакции другое направление. Например, если к двухкомпонентному контакту $ZnO+Cr_2O_3$, обычно применяемому для синтеза метанола из смеси $CO+H_2$ (при повышенном давлении), добавить немного окиси калия, то из той же исходной смеси получается изобутиловый спирт. Поэтому при приготовлении катализатора следует точно соблюдать приведенные прописи; отклонение от прописей может иногда вызывать уменьшение активности катализатора или изменение его действия (полученный катализатор будет способствовать нежелательному направлению реакции).

Причины потери активности катализатора могут быть различны: блокировка поверхности контакта, рекристаллизация, другие изменения катализатора во время реакции или, наконец, отравление его.

Очень важно, чтобы пары реагентов, направляемые на катализатор, были чистыми. Некоторые загрязнения, находящиеся в реагентах даже в небольшом количестве, могут подвергаться полимеризации или конденсации и вызывать блокирование поверхности катализатора. Высокомолекулярные продукты вторичных и побочных реакций также блокируют активную поверхность. Чаще всего наблюдают блокирование поверхности катализатора углеродом, образующимся в результате далеко идущей дегидрогенизации органических соединений или разложения органических соединений, содержащих кислород, например в результате вторичной реакции: $2CO \rightarrow C + CO_2$.

Хемосорбирование контактных ядов в активных центрах уменьшает скорость реакции. Поэтому нужно обращать особое внимание на степень чистоты реагентов, особенно промышленных газов, удалять из них сернистые соединения, окись углерода, фосфористый водород и др.

Так, при гидрировании нафталина содержание тионафтена в исходном веществе не должно превышать ~0,02%, а содержание окиси углерода в применяемом для гидрирования водороде должно составлять не более чем ~0,1%. При большем содержании окиси углерода скорость реакции гидрирования явно уменьшается. На скорость гидрирования отрицательно влияет также содержание в водороде более 0,4% кислорода.

В процессе реакции катализаторы подвергаются различным изменениям. Часто наблюдается, например, эрозия под влиянием потока реагентов, рекристаллизация в результате перегрева, разрыхление под влиянием сил, действующих во время контактной реакции на границе фаз. Иногда катализатор в первый период процесса работает иначе, чем в более поздний период.

Так, если катализатор из сплава цинка и железа содержит окислы железа, то в первый период процесса он вызывает при дегидрировании циклогексанола частичное разложение образующегося циклогексанола с выделением окиси углерода, а из нее—углерода по реакции: $2CO \rightarrow C + CO_2$. Кроме того, в начальный период процесса на этом контакте образуется также фенол в результате дегидрирования ядра циклогексанона. По истечении некоторого промежутка времени, после блокировки активных центров окислов железа катализатор начинает работать правильно и образуется исключительно циклогексанон.

Аппаратура

В лаборатории контактные реакции в газовой фазе проводят в реакторах трубчатого типа. При экзотермических процессах, ввиду легкости перегрева катализатора под влиянием выделяющегося в процессе реакции тепла, реакционная трубка должна иметь, как правило, небольшой диаметр (около 24 *мм*). При эндотермических процессах трубка может иметь диаметр 60 *мм* и более, в зависимости от желаемой степени превращения реагентов и скорости их подачи. При экзотермической реакции работают с большим избытком одного из реагентов, главным образом для уменьшения перегрева вещества и связанной с этим возможности сдвига равновесия. Например, при гидрировании применяют 30—40-кратный избыток водорода. Это дает возможность поддерживать требуемую температуру контактирования даже при значительной нагрузке гидрируемого вещества на катализатор. Периодические реакции при повышенном дав-

лении проводят в автоклавах (см. стр. 533), а непрерывные—в специальных реакторах.

Температуру на катализаторе измеряют при помощи проверенной термопары и гальванометра, дающего возможность определять температуру с точностью ±2°. Спай термопары нужно помещать в середине слоя контакта. Термопара должна свободно перемещаться в трубке для того, чтобы можно было следить в процессе реакции за распределением температуры внутри реактора.

Материал, из которого сделан футляр термопары, реактор или реакционная трубка, должен быть инертным по отношению к реагентам, подвергаемым контактированию, и продуктам реакции. В лабораторных условиях чаще всего применяют тугоплавкое стекло или кварц. При проведении экзотермических процессов, для которых отвод тепла имеет большое значение, например при реакциях окисления углеводородов, применяют специльную кислото- и огнеупорную сталь, а при реакциях гидрирования и дегидрирования—медь.

Дозировку небольших количеств жидкого реагента, так называемую нагрузку катализатора (или питание), регулируют при помощи специальной полуавтоматической бюретки (см. рис. 183,2), работающей по принципу склянки Мариотта. Скорость подачи контактируемых реагентов выражают в каплях в минуту или в миллилитрах на литр контакта в час.

Газообразные реагенты вводят, регулируя скорость тока через калиброванный реометр, а количество газа измеряют при помощи мокрых газовых часов.

Для проверки герметичности аппаратуры в ней создают избыточное давление, а все соединения и подозрительные места покрывают мыльной пеной, что позволяет легко выявить неплотности.

Перед началом процесса из аппарата удаляют воздух, вытесняя его инертным газом, например азотом. В случае реакции гидрирования или дегидрирования азот, в свою очередь, вытесняют водородом.

Подробнее с техникой проведения контактных реакций можно познакомиться в монографиях[3—6].

347. БУТИЛОВЫЙ СПИРТ*

(бутанол-1)

$$CH_3-CH(=O) + CH_2(H)-CHO \longrightarrow CH_3-CH(OH)-CH_2-CHO$$

$$CH_3-CH(OH)-CH_2-CHO \longrightarrow CH_3-CH=CH-CHO + H_2O$$

$$CH_3-CH=CH-CHO + 2H_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH \quad (см.3,7,8)$$

Реактивы

Ацетальдегид	128 *г*
Едкий натр	1,03 *г*
Уксусная кислота, ледяная	2,67 *г*
Водород из баллона	
Азот из баллона	
Основной карбонат меди	27 *г*
Гель кремневой кислоты, 9%-ной	20 *мл*

Аппаратура

Колба трехгорлая	емк. 300 *мл*
Мешалка механическая	
Холодильник обратный	
Воронка капельная	
Колба круглодонная	емк. 200 *мл*
Колонка Видмера	
Холодильник змеевиковый	
Алонж	

* Проверил E. Treszczanowicz.

Пемза	80 *см*³
Бюретка автоматическая	
Печь электрическая	
Реактор	емк. 100 *мл*
Термопара железо-константановая (калиброванная)	
Милливольтметр, градуированный в °С	
Амперметр	
Трансформатор	
Холодильник шариковый	
Приемник (делительная воронка)	
Манометр	
Склянки промывные	
Маностат	
Форштос двурогий	
Реометр, калиброванный на расход водорода при использовании мокрых газовых часов	

А. Кротоновый альдегид

Круглодонную трехгорлую колбу емкостью 300 *мл*, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и длинным обратным холодильником, погружают в охлаждающую баню. В колбу помещают 128 *г* свежеперегнанного ацетальдегида и по каплям в течение 4 часов, при перемешивании, приливают 82,5 *г* 1,25%-ного раствора едкого натра, поддерживая температуру 10—15°. За это время реакция протекает на ~55% (примечание 1). Получают почти бесцветную жидкость, сходную с глицерином, которую нейтрализуют 10,7 *г* 25%-ной уксусной кислоты для прекращения реакции альдолизации (примечание 2). Затем неочищенный альдоль перегоняют в приборе, изображенном на рис. 182.

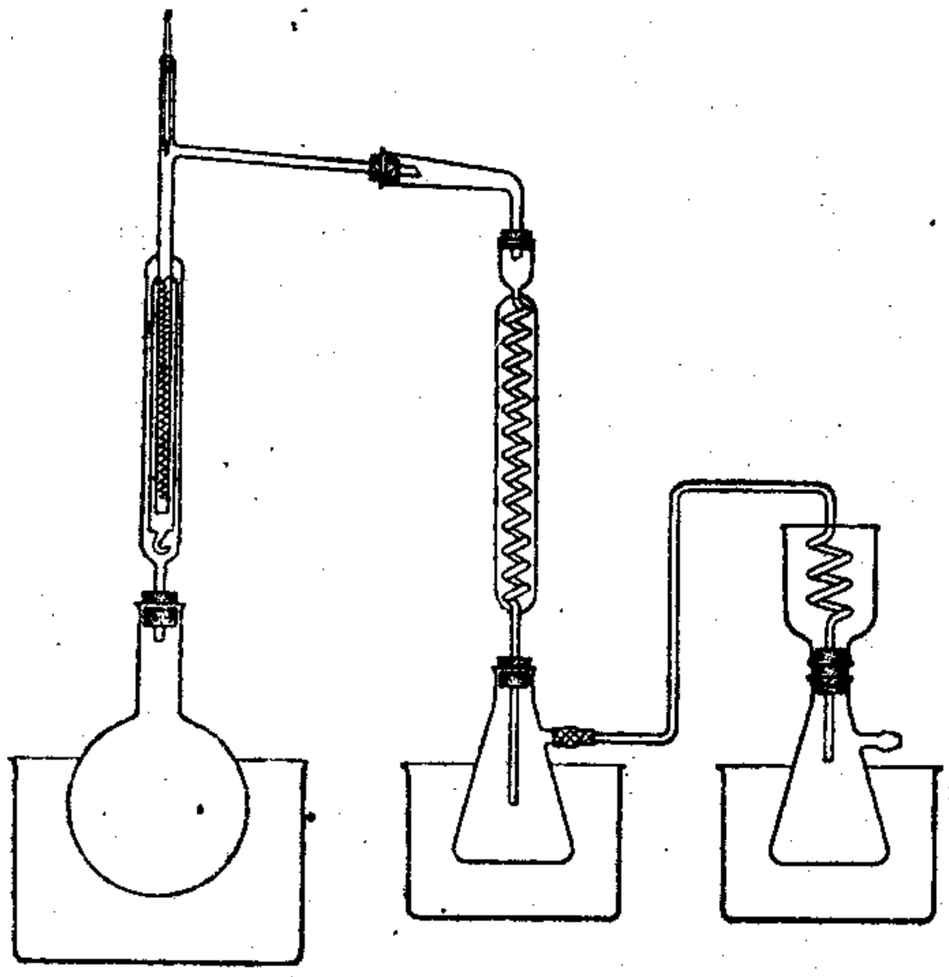


Рис. 182. Прибор для перегонки альдоля.

Вначале отгоняется непрореагировавший ацетальдегид в количестве 56,2 *г*, затем происходит дегидратация альдоля с образованием кротонового альдегида. Вторая фракция, кипящая при 80—97°, представляет собой гетероазеотроп вода—кротоновый альдегид. Ее после охлаждения до 10° переносят в делительную воронку. Охлаждение способствует лучшему расслоению гетероазеотропа и получению кротонового альдегида с небольшим содержанием воды. В водном слое (62,6 *г*) содержится 11,3 *г* кротонового альдегида, органический слой (47,5 *г*) содержит 42,7 *г* кротонового альдегида. Полного обезвоживания кротонового альдегида можно добиться путем повторной перегонки, во время которой отгоняется гетероазеотроп вода—альдегид, а затем чистый продукт.

Выход кротонового альдегида, с учетом регенерированного ацетальдегида, составляет 97,2% от теоретического.

Б. Приготовление катализатора

Основной карбонат меди. К раствору, приготовленному из 118 частей кристаллической соды и 1000 частей дистиллированной воды, приливают тонкой струйкой, при перемешивании, раствор, приготовленный путем растворения 97 частей кристаллического нитрата меди в 1000 частях дистиллированной воды. Образовавшийся при смешении аморфный осадок нагревают в течение 2 часов на водяной бане, поддерживая температуру 40°, а затем оставляют до следующего дня. Благодаря этому плохо фильтруемый аморфный осадок основного карбоната меди $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ переходит в мелкокристаллическую соль, которую легко удается отделить методом декантации. Осадок первоначально промывают путем декантации до исчезновения ионов NO_3^- в промывных водах (проба с дифениламином), а затем, после фильтрования и дополнительного промывания, сушат при 50°. Высушивать при более высокой температуре не рекомендуется. Сухой осадок основного карбоната меди после размалывания просеивают через сито с ~6400 отверстий на 1 $см^2$. Полученную медную соль используют для дальнейшего приготовления катализатора.

Пемза. Пемзу (лучше всего итальянскую) разрезают на кусочки размером 3—4 *мм*. Для освобождения пемзы от железа и возможных загрязнений ее кипятят с чистой 10%-ной азотной кислотой до исчезновения ионов железа в промывных водах (проба с железистосинеродистым калием). Затем пемзу промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции с дифениламином на ионы NO_3^- и сушат при 105°.

Осаждение основного карбоната меди на пемзе. 10 *мл* дистиллированной воды, 20 *мл* 9%-ного геля кремневой кислоты (в качестве связующего вещества) и 27 *г* основного карбоната меди тщательно смешивают в фарфоровой чашке, затем к полученной пасте добавляют 80 $см^3$ пемзы. Полученную пасту осаждают на пемзе при перемешивании палочкой или лучше в шаровой мельнице (без шаров). Приготовленный таким образом катализатор во влажном состоянии загружают в реакционную трубку.

Восстановление катализатора. Загруженный в реакционную трубку катализатор сушат в токе азота при 100°. После удаления бо́льшей части воды выключают ток азота и включают ток водорода со скоростью около 100 *л/час*; температуру на катализаторе повышают, удерживая ее во время восстановления в пределах 180—200°. По истечении 48 часов, когда в выходящем из реактора водороде перестанет обнаруживаться углекислый газ, катализатор можно считать готовым для гидрирования.

Если катализатор восстанавливать при температуре выше 200°, активность его снизится.

В. Бутиловый спирт

Реакцию проводят в приборе, изображенном на рис. 183.

Реактор *5*, изготовленный из тугоплавкого стекла, заполняют катализатором через отвод *6*, который запаивают.

После продувки прибора азотом и затем водородом устанавливают при помощи реометра ток водорода, равный 20—30-кратному количеству по отношению к рассчитанному теоретически (расчет ведут по приведенной ниже нагрузке на катализатор). Температуру катализатора поддерживают в пределах 180—200° (примечание 3). Нагрузка катализатора по кротоновому альдегиду должна постоянно равняться 20 *мл* на 100 *мл* катализатора в час.

Избыток водорода полезен, так как сдвигает равновесие в сторону гидрирования и улучшает термические условия работы катализатора

благодаря отводу тепла струей водорода. Полученный неочищенный продукт с $n_D^{20}=1{,}3999$ (по литературным данным $n=1{,}3991$) содержит 0,5—2% вес. масляного альдегида, а также ацетали и сложные эфиры в количестве, не превышающем 0,5% каждой из этих примесей.

Если гидрирование проводить в присутствии 40-кратного избытка водорода, то неочищенный продукт совершенно не будет содержать масляного альдегида. Уходящий из прибора избыток водорода насыщен парами бутилового спирта в количестве, соответствующем упругости его паров при температуре холодильника. В случае охлаждения водой эти пары адсорбируют в колонке с активированным углем. Если опыт проводить с 20-кратным избытком водорода при 180° и пропускать 18,2 *г*

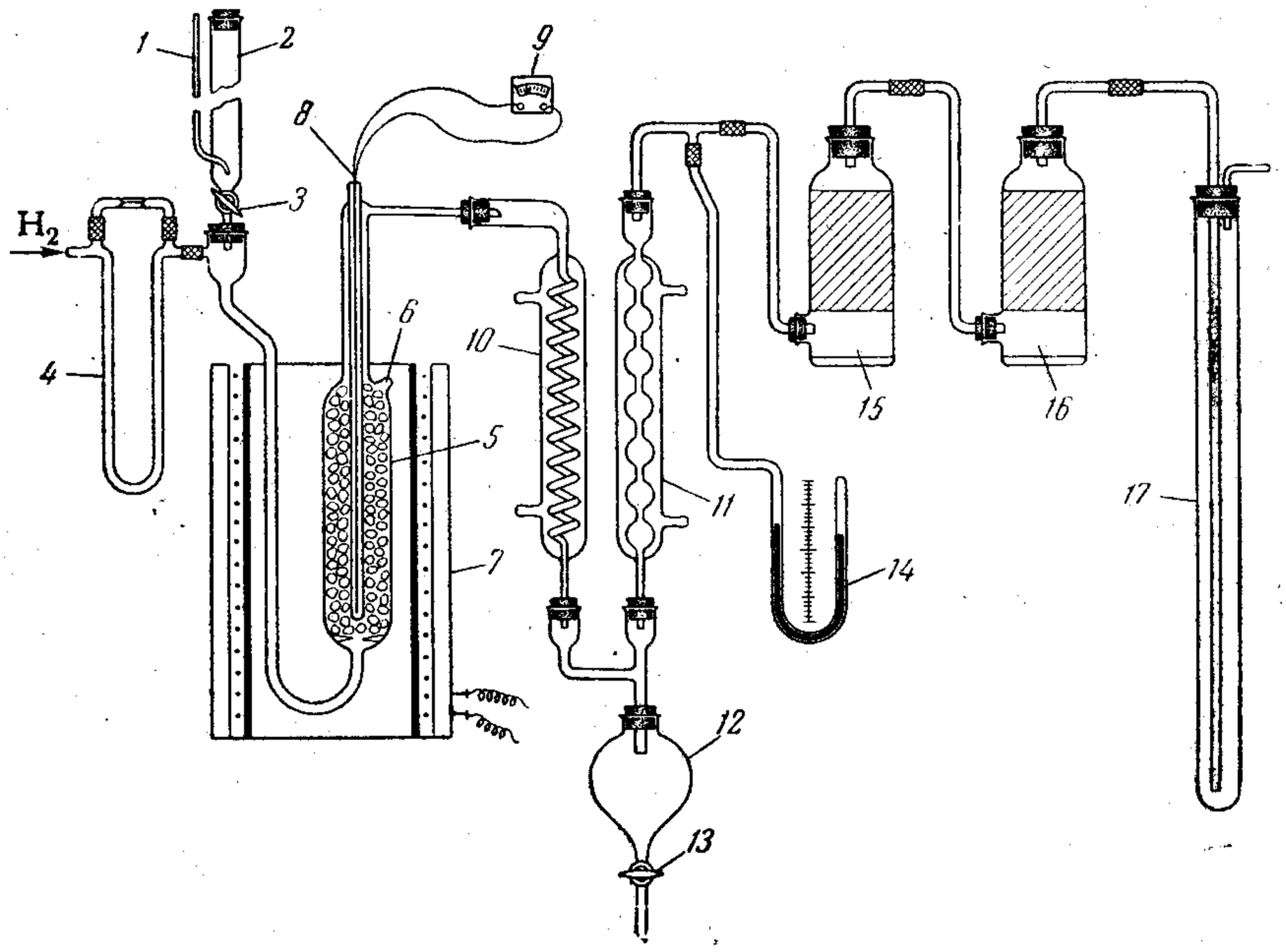


Рис. 183. Прибор для получения бутилового спирта контактным методом:

1—трубка ∅ 2 *мм*; *2*—автоматическая бюретка; *3*, *13*—краны; *4*—реометр; *5*—реактор; *6*—отвод для наполнения реактора катализатором; *7*—печь; *8*—термопара в трубке ∅ 3 *мм*; *9*—милливольтметр, градуированный на °С; *10*—змеевиковый холодильник; *11*—шариковый холодильник; *12*—делительная воронка (приемник); *14*—манометр; *15*, *16*—промывные склянки; *17*—маностат.

альдегида за 1 час через реактор, содержащий 100 *мл* катализатора, в конденсате будет содержаться 8,2 *г* бутилового спирта, в первой колонке будет улавливаться 8,1 *г*, а во второй—1,9 *г*. Потери составят 1,1 *г*. Выход бутилового спирта составит 96% (примечание 4), если адсорбированный на активированном угле спирт отогнать с водяным паром. Если спирт, адсорбированный на активированном угле, не выделять, выход составляет 43%.

Примечания

1. Увеличение продолжительности реакции вызывает значительное уменьшение выхода в результате образования продуктов дальнейшей конденсации.

2. В щелочной среде альдоль подвергается дальнейшей конденсации, а в кислой среде происходит дегидратация, в результате которой образуется кротоновый альдегид. Скорость дегидратации возрастает при

повышении температуры. Поэтому кротоновый альдегид получают при перегонке альдоля в слабокислой или кислой среде.

3. При неправильно подобранных условиях, а именно при температуре ниже оптимальной, часть альдегида может не прореагировать и перейти в продукт реакции. Может также получиться масляный альдегид. В присутствии некоторых примесей к катализатору может протекать только восстановление карбонильной группы, в результате чего получается кротоновый спирт. Мягкие температурные условия реакции и большой избыток водорода предотвращают возможность крекинга реагентов.

4. Определение иодного числа полученного продукта. Отвешенную пробу в количестве 0,2—0,5 *г* растворяют в 10 *мл* хлороформа в колбе емкостью 250 *мл*. К полученному раствору приливают, в зависимости от навески, 25—70 *мл* реагента Гануса (10 *г* BrJ в 500 *мл* ледяной уксусной кислоты) и смесь оставляют в темном месте на 1 час. Затем приливают около 20 *мл* 10%-ного раствора KJ и 100 *мл* воды. Выделившийся свободный иод оттитровывают 0,1 н. раствором $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала. Иодное число L рассчитывают по формуле:

$$L = \frac{1,269\,(a - b)}{c}$$

где a—количество 0,1 н. $Na_2S_2O_3$, использованное для титрования глухого опыта, *мл*;

b—количество 0,1 н. $Na_2S_2O_3$, использованное для титрования навески, *мл*;

c—навеска, *г*.

Определение кротонового и масляного альдегидов оксимным методом. В мерной колбе емкостью 50 *мл* растворяют 1 *мл* исследуемого вещества (лучше отвесить 1 *г*), доводя до метки этиловым спиртом, а затем 5 *мл* полученного раствора приливают к 25 *мл* 1%-ного спиртового раствора хлоргидрата гидроксиламина. Через 30 минут оттитровывают выделившуюся соляную кислоту 0,1 н. NaOH по метиловому оранжевому. Следует ввести соответствующий коэффициент, так как выход оксимов составляет около 94%.

Определение сложных эфиров. Содержание сложных эфиров в неочищенном бутаноле определяют обычно применяемым методом—путем гидролиза 100 *мл* продукта при помощи 50 *мл* 0,1 н. NaOH в течение 0,5 часа и оттитровывания избытка NaOH.

Определение ацеталей. Метод основан на гидролизе ацеталей до альдегида и двух молекул спирта при действии кислоты. Выделяющийся во время реакции свободный альдегид отгоняют с водяным паром в виде азеотропной смеси и поглощают раствором хлоргидрата гидроксиламина. Полное количество альдегида в растворе определяют путем титрования свободной кислоты. Из разности полного количества полученного альдегида (при определении ацеталей) и содержания свободного альдегида рассчитывают содержание ацеталей.

Определение выполняют следующим образом. К помещенной в колбу с обратным холодильником навеске неочищенного спирта с известным содержанием альдегида приливают 10 *мл* 30%-ной серной кислоты. Полученную смесь кипятят 15 минут, после чего верхнее отверстие обратного холодильника соединяют с холодильником Либиха и, спустив воду из обратного холодильника, продолжают нагревать раствор, собирая конденсат в колбу, содержащую 100 *мл* 1%-ного раствора хлоргидрата гидроксиламина.

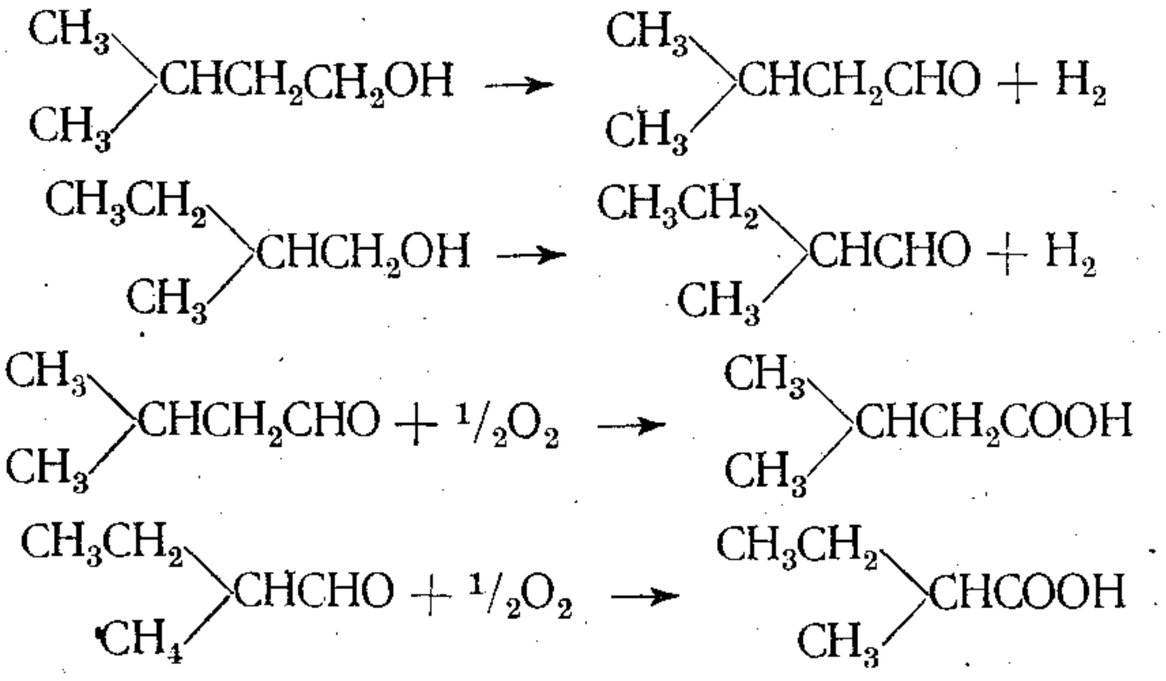
Отогнав примерно половину жидкости, прекращают отгонку и определяют содержание альдегида, поглощенного в приемнике.

Другие методы получения

Бутиловый спирт получают также путем ацетоно-бутилового брожения крахмальной питательной среды при помощи микроорганизма Bacillus amylobacter.

348. ИЗОВАЛЕРИАНОВАЯ КИСЛОТА*

Из изоамилового спирта, т. е. из смеси 3-метилбутанола-1 и 2-метилбутанола-1



Реактивы

Изоамиловый спирт (т. кип. 128—132°, $n_D^{20} = 1{,}4077$	296 *г* (363 *мл*)
Сульфат цинка ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$)**	500 *г*
Ацетат аммония	200 *г*
Перекись водорода, 3%-ная	5 *мл*
Сернистый аммоний, 25%-ный раствор	520 *мл*
Пемза кусочками (3—4 *мм*)	3000 *см*³
Соляная кислота, х. ч.	

Аппаратура

Бюретка автоматическая	емк. 50 *мл*
Печь электрическая с лабораторными опилками в качестве тепловой среды	
Реактор стеклянный (рис. 184)	на 60 *см*³ катализатора
Термопара железо-константановая, калиброванная	
Милливольтметр, градуированный в °С	
Амперметр	
Трансформатор	
Приемник (делительная воронка)	
Манометр дифференциальный	
Сосуд реакционный	
Часы мокрые газовые	
Реометр	
Холодильник обратный	
Нагреватель	

А. Приготовление катализатора

В качестве катализатора применяют сернистый цинк, осажденный на кусочках пемзы, не содержащей железа.

Сернистый цинк. 500 *г* сульфата цинка ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) растворяют в 3 *л* дистиллированной воды, добавляют 200 *г* ацетата аммония, а затем 5 *мл* 3%-ной перекиси водорода. Приготовленный таким образом раствор оставляют на 48 часов. После фильтрования в сосуд, который можно плотно закупорить, добавляют 520 *мл* свежеприготовленного раствора

* Проверил E. Treszczanowicz.

** Приведены количества реагентов, необходимые для приготовления 3000 *см*³ катализатора.

сернистого аммония (из 25%-ного раствора аммиака). После заполнения сосуда водой его плотно закупоривают и взвесь сернистого цинка оставляют до тех пор, пока выделившийся белый осадок сернистого цинка не осядет на дно. Осадок промывают путем декантации дистиллированной водой, содержащей ацетат аммония. Через два дня осадок отфильтровывают и промывают до отрицательной реакции на сульфат-ион (проба с хлористым барием).

Декантацию можно не проводить, однако фильтровать нельзя ранее, чем через 2 дня с момента осаждения сульфида, так как в противном случае отделение осадка весьма затруднительно. Промытый осадок сушат при 100° и после размалывания просеивают через сито 60 (DIN).

Перед загрузкой в реактор пемзу (60 *см*³) смачивают водой, а затем обволакивают сухой пылью сернистого цинка. Пленку осажденного на пемзе сульфида можно закрепить в барабане, используемом для таблетирования, или в шаровой мельнице (без шаров).

Приготовленный таким образом катализатор во влажном состоянии загружают в контактную трубку и перед началом опыта сушат в атмосфере водорода при 200° в течение 12 часов.

Б. Изовалериановый альдегид

Реакцию проводят в приборе, изображенном на рис. 184. После продувки прибора азотом, а затем водородом нагревают испаритель и реактор *4* до температуры 400—410°. Затем из автоматической бюретки *1* приливают по каплям изоамиловый спирт с постоянной скоростью 90 капель в минуту, что соответствует ~1,5 *мл* в минуту на каждые 60 *мл* катализатора (или 1,5 *л/час* на литр катализатора). В первый период выделяющиеся газы отбрасывают. После установления температуры, т. е. по истечении около получаса, опорожняют приемник *13* и начинают отбирать катализат. В случае контролирования процесса отходящие газы собирают в газовую пипетку.

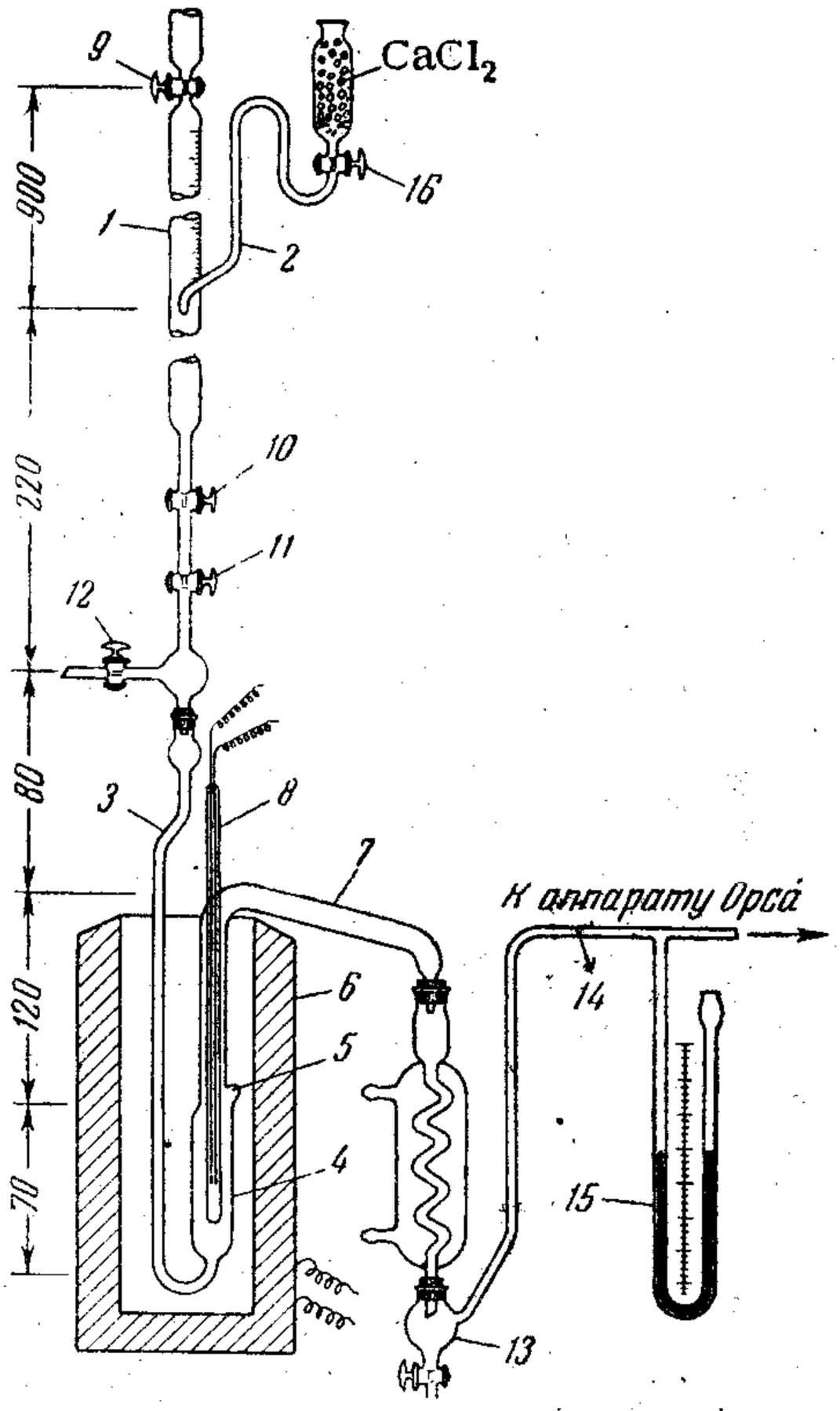


Рис. 184. Прибор для получения изовалерианового альдегида:

1—автоматическая бюретка; *2*—трубка ∅ 2 *мм*; *3*, *14*—трубки вн. ∅ 4 *мм*; *4*—реактор вн. ∅ 24 *мм*, дл. 96 *мм*; *5*—отвод для заполнения реактора; *6*—печь; *7*—трубка вн. ∅ 11 *мм*; *8*—термопара; *9*, *10*, *11*, *12*, *16*—краны; *13*—приемник; *15*—манометр.

Температуру катализатора в процессе гидрирования поддерживают в пределах 390—450° в зависимости от активности и времени его работы. В случае использования свежего катализатора работают при температуре 390°. Конденсирующийся и собираемый в приемнике *13* продукт анализируют на содержание изовалерианового альдегида.

Из каждых 100 *мл* (81 *г*) изоамилового спирта получают около 82,5—85 *мл* (67,5 *г*) неочищенного продукта, содержащего 78—90% изова-

лерианового альдегида. Потери составляют около 8%, в основном за счет альдегида, увлекаемого током водорода, выделяющегося в процессе дегидрирования.

Выход изовалерианового альдегида в расчете на спирт составляет 73—74%.

Неочищенный продукт содержит, кроме изовалерианового альдегида и неиспользованного изоамилового спирта, также углеводороды и сложные эфиры (примечание 1).

Изовалериановый альдегид выделяют путем гетероазеотропной перегонки с водой. При температуре 77° отгоняется гетероазеотропная смесь, содержащая 88 весовых частей изовалерианового альдегида и 12 весовых частей воды. К 300 *мл* (245 *г*) неочищенного продукта с содержанием, например, 78,4% изовалерианового альдегида приливают 23 *мл* воды, т. е. количество, точно соответствующее содержанию альдегида и составу гетероазеотропа. Полученную смесь (268 *г*) перегоняют, применяя колонку Видмера. Фракция, кипящая при температуре 73—86°, расслаивается; верхний слой содержит альдегид, а нижний—воду. После разделения слоев получают 189 *г* изовалерианового альдегида с содержанием около 96,5% альдегидов C_5.

В. Изовалериановая кислота

Приготовление катализатора. Катализатором служит марганцовая соль изовалериановой или уксусной кислоты. К раствору 50 *г* хлористого марганца в 500 *мл* воды приливают тонкой струей раствор 50 *г* соды в 500 *мл* воды, затем через смесь пропускают в течение 2 часов углекислый газ, чтобы предохранить карбонат марганца от окисления. После осаждения карбоната марганца осадок отфильтровывают на воронке с пористой пластинкой № 2 (G3) и промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы Cl^- в промывных водах (проба с раствором $AgNO_3$). Затем карбонат марганца растворяют в 100 *г* изовалериановой кислоты. Ввиду того, что растворение протекает очень медленно, полученную смесь нагревают в течение 36 часов на водяной бане, поддерживая температуру 25—30°. Затем отделяют стетло-розовую маслянистую жидкость от неиспользованного карбоната марганца. После частичной отгонки избытка растворителя в вакууме получают кристаллы изовалерианововокислого марганца. Готовят 50%-ный раствор марганцевой соли в изовалериановой кислоте, который и применяют в качестве катализатора для окисления альдегида.

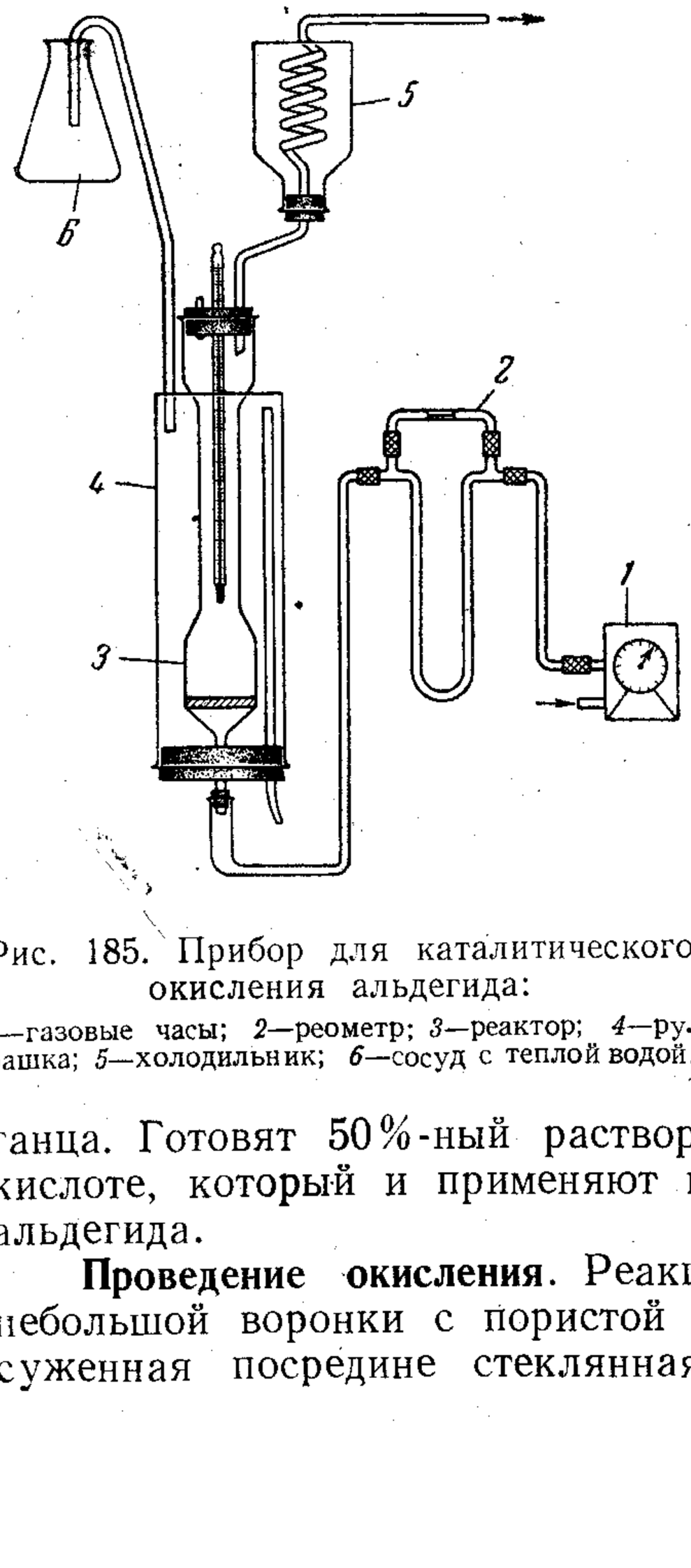


Рис. 185. Прибор для каталитического окисления альдегида:

1—газовые часы; *2*—реометр; *3*—реактор; *4*—рубашка; *5*—холодильник; *6*—сосуд с теплой водой.

Проведение окисления. Реакционный сосуд *3* (рис. 185) состоит из небольшой воронки с пористой пластинкой (№ 2), к которой припаяна суженная посредине стеклянная трубка.

Это приспособление обеспечивает хорошее распределение воздуха в жидкости и его долговременный контакт с ней. Рабочий объем сосуда составляет 100 *мл*.

Воздух подводят из газометра, контролируя его количество при помощи газовых часов *1*, а скорость—при помощи реометра *2*. Чтобы избежать больших потерь альдегида, обладающего высокой упругостью паров при температуре реакции, вместо обычного водяного холодильника применяют холодильник *5*, состоящий из спирали, охлаждаемой льдом.

Содержимое реакционного сосуда нагревают, помещая его в рубашку *4*, через которую протекает теплая вода, поступающая из нагреваемого сосуда *6*. Температуру регулируют, изменяя скорость протекания воды. Для контроля температуры термометр помещают внутрь реакционного сосуда.

В реакционный сосуд помещают 100 *мл* технического, например 92,1%-ного, изовалерианового альдегида, добавляя в качестве катализатора 1 *г* 50%-ного раствора изовалерианововокислого марганца. Эту смесь нагревают перед началом реакции до 50°, поддерживая такую температуру в течение всего процесса. Воздух пропускают со скоростью 13 *л/час*. Во время реакции ежечасно отбирают пробу в количестве 1 *мл* (восполняя ее введением свежего альдегида), в которой определяют количество образовавшейся изовалериановой кислоты титрованием раствором едкого натра по фенолфталеину. Реакция не проходит до конца, через 9—20 часов в смеси содержится 78—80% кислоты. Выход изовалериановой кислоты равен ~90%, считая на альдегид.

Изовалериановую кислоту очищают путем перегонки при обыкновенном давлении (примечание 2) с использованием колонки высотой 2 *м*, заполненной кольцами Рашига (∅ 5 *мм*). К неочищенной кислоте добавляют около 10% (по весу) воды. Примеси спиртов C_5, альдегидов C_5 и соответствующих сложных эфиров отгоняют в качестве предгона в виде гетероазеотропных смесей с водой.

Из 500 *г* неочищенной кислоты с содержанием, например, 77,87% кислоты получают 355 *г* кипящей при 174—176° фракции, которая содержит около 99% изовалериановой кислоты с $n_D^{25}=1{,}4038$ и плотностью $d=0{,}9297$.

Примечание

1. Так как реакцию дегидрирования изоамилового спирта ведут обычно при температуре около 400°, ей может сопутствовать термическое разложение альдегида, заключающееся в ощеплении окиси углерода и образовании углеводородов.

Возникающие при реакции дегидрирования альдегиды могут также реагировать по схеме, аналогичной реакции Канниццаро, причем из получающихся спиртов и кислот образуются соответствующие сложные эфиры:

$$2RCHO \longrightarrow RCH_2OOCR$$

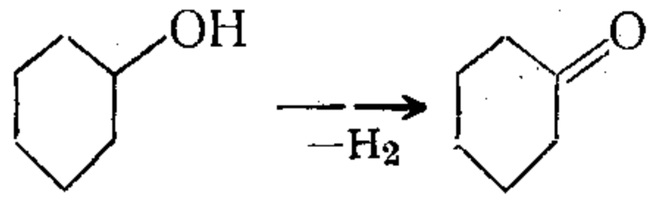
Альдегид может реагировать и с имеющимся еще в наличии спиртом, образуя соответствующий ацеталь. В результате побочной реакции дегидратации спирта могут образоваться также ненасыщенные углеводороды, присутствие которых иногда устанавливают в отходящих газах.

2. Неочищенную изовалериановую кислоту можно перегонять в вакууме с использованием колонки высотой 1,3 *м*, наполненной кольцами Рашига (∅ 5 *мм*).

Другие методы получения

Изовалериановую кислоту получают путем окисления изоамилового спирта при помощи перманганата калия[3, 9, 10].

349. ЦИКЛОГЕКСАНОН*



Реактивы

Циклогексанол (т. кип. 158—160°; n_D^{20} =1,4657)	20 *г*
Водород из баллона	
Азот из баллона	84 *г*
Сплав цинка с железом	

Аппаратура

Бюретка автоматическая	емк. 100 *мл*
Печь электрическая с медными опилками в качестве тепловой среды	
Реактор стеклянный (см. рис. 184)	⌀ 24 *мм* дл. 96 *мм*, объем 29 *мл*
Термопара железо-константановая (калиброванная)	
Милливольтметр, градуированный в °С	
Амперметр	
Трансформатор	
Холодильник змеевиковый	
Приемник (делительная воронка)	
Манометр дифференциальный	

Реакцию проводят в приборе, изображенном на рис. 184 (см. стр. 841). Реактор *4*, сделанный из стекла Jena—Supremax, плотно заполняют катализатором через отвод *5*, который затем запаивают. Прибор продувают сначала азотом, затем водородом через кран *12* и начинают нагревать печь. Температуру катализатора доводят до 390—420°. В это время, закрыв кран *16* и открыв кран *10*, заполняют бюретку емкостью 100 *мл* циклогексанолом через кран *9*.

Как только температура катализатора станет на 10—20° выше требуемой (390—420°), прекращают подачу тока водорода и одновременно начинают пропускать через катализатор циклогексанол (по каплям). Вводя пары циклогексанола, не перестают регулировать температуру. После достижения равновесия в системе начинают собственно опыт. Для подачи циклогексанола из бюретки закрывают краны *9* и *12* и открывают кран *16*. Скорость пропускания циклогексанола регулируют кранами *16* и *10*. Сухой воздух вводят в бюретку через тонкую трубку *2*; он проходит через слой циклогексанола в виде пузырьков. Таким образом достигают того, что скорость пропускания циклогексанола почти не зависит от уровня жидкости в бюретке. Приливаемый по каплям циклогексанол испаряется в трубке *3*, пары после прохождения через катализатор конденсируются частично в трубке *7* и полностью в холодильнике, стекая в приемник *13*. Выделяющийся при реакции водород (содержание H_2 99,8—99,9%) отбрасывают или, если необходимо контролировать процесс, собирают в газовую бюретку.

После окончания опыта реактор охлаждают током водорода.

В течение 60 мин. из бюретки *1* добавляют по каплям 17 *мл* циклогексанола; это соответствует скорости 36 капель в минуту на 29 *см*^{3} катализатора. При температуре 370—390° получают 16,8 *мл* неочищенного продукта, содержащего 93,5% циклогексанона. Иодное число неочищенного

Проверил E. Treszczanowicz.

продукта не должно превышать 2,0; это будет свидетельствовать о лишь небольшом содержании ненасыщенных соединений.

Выход циклогексанона составляет ~99%, считая на циклогексанол.

Накопив большое количество неочищенного продукта, его перегоняют на колонке, заполненной кольцами Рашига (∅ 5 *мм*). Отобрав предгон при обычном давлении, снижают давление до 40 *мм* рт. ст. и перегоняют циклогексанон при 67°.

Приготовление цинково-железного катализатора. В качестве катализатора применяют сплав цинка с железом с содержанием 11—20% железа.

Сплав готовят следующим образом. Компоненты расплавляют в графитовом тигле с автоматическим опрокидыванием в газовой печи. Во время сплавления тигель накрывают плотной крышкой с каналом для отвода паров металла и газов.

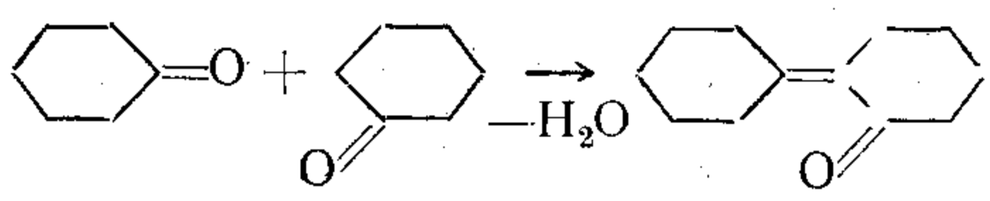
Сплавление проводят под слоем расплавленной поваренной соли, предохраняющей плав от окисления.

К электролитическому цинку, расплавленному при 400°, добавляют постепенно, в несколько порций, мелкие, незаржавленные железные стружки. Во время сплавления нужно следить, чтобы сплав не перегревался, учитывая температуры плавления для системы железо—цинк. После добавления 12,5% железа содержимое тигля нагревают до 900°. Нужно применять избыток цинка в несколько процентов, так как при сплавлении цинк улетучивается. Сплавление продолжается около 3 часов. Приготовленный сплав после перемешивания с расплавленной солью выливают в нагретый толстостенный железный тигель, на дне которого находится расплавленная соль, и охлаждают под слоем поваренной соли; это позволяет избежать образования кристаллов цинка.

При правильном сплавлении и охлаждении получают крупнозернистый неокисленный сплав. Приготовленный таким образом катализатор содержит необходимое количество цинка и обладает высокоустойчивой активностью в противоположность быстро охлажденному катализатору.

Подобным катализатором может служить и скелетный медный катализатор, приготовленный из алюминиево-медного сплава с равным содержанием компонентов. При приготовлении его необходимо следить, чтобы не происходило окисление компонентов во время сплавления, а выщелачивание алюминия при обработке сплава едким натром было полным.

В других условиях, например в присутствии катализаторов, содержащих окись железа, происходит частично дегидрирование циклогексанола с образованием фенола, а также в некоторой степени дегидратация с образованием циклогексена. В присутствии катализаторов, частично окисленных при приготовлении сплава, в значительной степени протекает конденсация двух молекул образующегося циклогексанона с возникновением высококипящего циклогексилиденциклогексанона:



Реакция образования циклогексилиденциклогексанона носит характер вторичной реакции и протекает в случае небольшой нагрузки на катализатор, т. е. тогда, когда диффузия реагента к поверхности катализатора лимитирует реакцию дегидрирования. Помимо этого, избирательный характер процесса дегидрирования зависит от температуры и качества используемого цинково-железного катализатора. При более низких температурах и в случае большей нагрузки катализатора степень протекания побочных реакций меньше, в результате чего получают продукт, содер-

жащий меньшее количество примесей. Неокисленный, правильно приготовленный цинково-железный катализатор должен при дегидрировании циклогексанола давать продукт, содержащий лишь небольшие количества циклогексена и циклогексилиденциклогексанона.

В процессе дегидрирования не следует повышать температуру выше найденного оптимума для данного состава сплава, так как это вызывает разложение образующегося циклогексанона с выделением ненасыщенных углеводородов, окиси углерода и свободного углерода. Для цинково-железного катализатора с содержанием 12,5% железа оптимальная температура процесса дегидрирования равна ~390° при нагрузке около 2 *л* циклогексанола на 1 *л* катализатора в час. В неочищенном продукте можно определить содержание циклогексанона оксимным методом (см. определение кротонового альдегида, стр. 839).

350. ЭТИЛЕН*

(примечание 1)

$$C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_4 + H_2O$$

Реактивы

Этиловый спирт (на 1 час ведения реакции)	8,1 *мл*
Нитрат алюминия, девятиводный	200 *г*
Аммиак, 25%-ный раствор	200 *мл*
Азотная кислота, 1%-ная	16 *мл*

Аппаратура

Стакан химический	емк. 500 *мл*
Колба Бунзена	
Воронка Бюхнера	
Сушильный шкаф	
Ступка	
2 сита	400 и 1600 *отв/см²*
Бюретка	емк. 50 *мл*
Испаритель	емк. 100 *мл*
Печь электрическая	
Трубка реакционная	
Термометр	
Холодильник змеевиковый	
Приемник	
Газовые часы	
Газометр	
Баня водяная, с электрообогревом	

А. Приготовление катализатора

200 *г* девятиводного нитрата алюминия (примечание 2) растворяют в 100 *мл* горячей воды, после чего к полученному раствору медленно приливают 25%-ный раствор аммиака до полного осаждения гидрата окиси алюминия и добавляют еще 20 *мл* раствора аммиака (всего около 190 *мл* 25%-ного раствора аммиака). Образовавшийся осадок быстро отфильтровывают и четыре раза промывают горячей водой порциями по 1 *л*. Промытому осадку придают форму кубиков и сушат в течение 15 часов при 75°. Получают 40 *г* гидрата окиси алюминия. Полученный гидрат окиси растирают в порошок, просеивают через сита (400—1600 отверстий на 1 *см*²) и пептизируют, добавляя 1%-ный раствор HNO_3 в количестве 3,83 *мл* кислоты на 10 *г* продукта. Необходимо следить за тщательным распределением кислоты во всей массе катализатора, что достигается длительным уминанием. Однородной массе вручную придают форму кубиков с длиной ребра 3 *мм* и, постепенно повышая температуру, сушат 3 часа при 65°, 15 часов при 120° и 7 часов при 180°. Высушенную гидроокись активируют, прокаливая при 450° в течение 4,5 часа (с момента пре-

* Проверил J. Sznajder

кращения выделения окислов азота). Получают около 30 *г* катализатора. Приготовленный таким образом катализатор может быть многократно использован, так как он долго не теряет активность.

Б. Этилен

В испаритель *2* (примечание 3) емкостью 100 *мл*, помещенный на кипящую водяную баню *3* (рис. 186), добавляют из бюретки по каплям этиловый спирт (перед началом добавления спирта прибор продувают азотом для удаления воздуха). Скорость добавления спирта должна быть все время одинаковой—8,1 *мл/час*. Образовавшиеся пары спирта вводят в реакционную трубку *4* из тугоплавкого стекла, которая помещена в электрическую печь *6*. Средняя часть трубки заполнена слоем катализатора в количестве 15 *мл*. Катализатор укладывают на стеклянные кольца, которыми наполняют нижнюю часть реакционной трубки. Температура на катализаторе должна быть 360—380°. Пары из реакционной трубки поступают через змеевиковый холодильник *7* в приемник *8*, в котором собирается образовавшаяся при реакции вода и непрореагировавший спирт, а этилен вместе с небольшими количествами газов, являющихся продуктами побочных реакций (прежде всего CO_2), отводится далее через газовые часы *9* и собирается в приемнике любой конструкции (например, газометре). Полученный газ анализируют в аппарате Орса. После окончания опыта прибор продувают азотом.

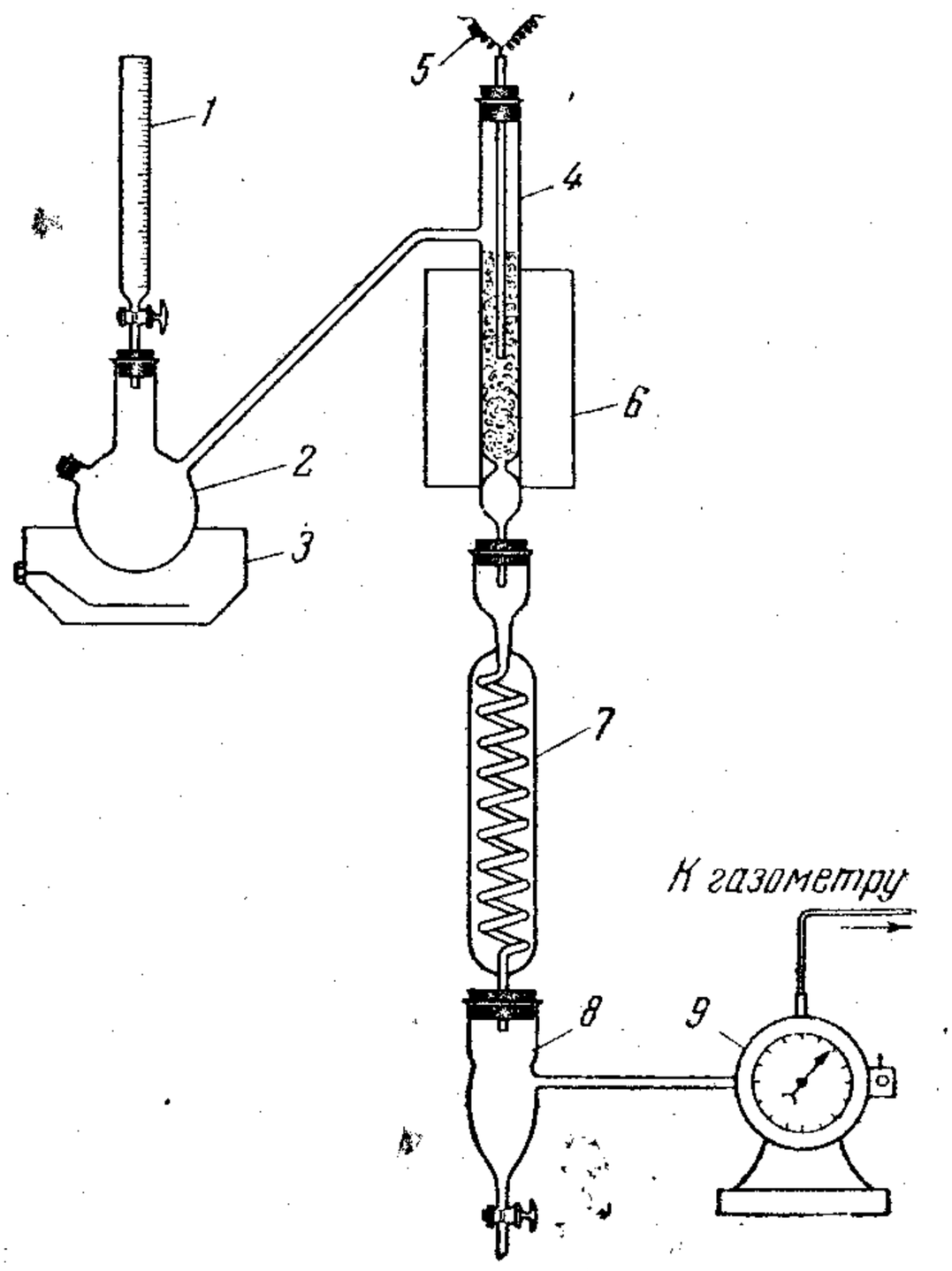


Рис. 186. Прибор для получения этилена контактным методом:

1—бюретка; *2*—испаритель; *3*—баня; *4*—реактор; *5*—термопара; *6*—печь; *7*—холодильник; *8*—приемник; *9*—газовые часы.

При скорости приливания спирта 8,1 *мл/час* (примечание 4) и количестве катализатора 15 *мл* получают 3300—3500 *л* газа в час с содержанием этилена около 98% (выход составляет 98—99,5% от теоретического). Подсчитывая выход этилена, полученное количество газа следует привести к нормальным условиям (примечание 5) с учетом содержания посторонних газов (CO_2, CO, N_2 и т. п.).

Примечания

1. Дегидратация спирта в газовой фазе в присутствии активированной окиси алюминия ведет, в зависимости от условий, к образованию эфира или этилена. При более низкой температуре (около 320—340°) образуется эфир, при более высокой (около 370°)—этилен. Оптимальная температура для получения этилена равна 360—380°. Повышение температуры сверх 380° благоприятствует образованию некоторых количеств CH_4, CO и CO_2.

2. Нитрат алюминия можно получить двумя методами.

а) 15 *г* алюминия растворяют в горячем 12,5%-ном растворе HNO_3. Во время растворения алюминия температуру кислоты постоянно поддерживают около 80°, а количество кислоты—до 150 *мл*, восполняя испаряющуюся кислоту (для полного растворения алюминия используют около 1,25 *л* 12,5%-ного раствора HNO_3). Полученный раствор упаривают до плотности около 1,5 и оставляют для кристаллизации.

Выход $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$—около 200 *г*.

б) 1350 *г* технического сульфата алюминия растворяют в 1 *л* воды, к полученному раствору приливают 10%-ный раствор NaOH, причем осаждаются гидроокиси алюминия и железа, а затем добавляют немного NaOH для растворения гидроокиси алюминия (всего требуется около 130 *г* NaOH). Гидрат окиси железа отфильтровывают, а из фильтрата вновь осаждают $Al(OH)_3$ при помощи концентрированной HNO_3 (около 170 *мл* HNO_3 с удельным весом 1,5). Осадок промывают 3 *л* воды, растворяют в 220 *мл* 35%-ного раствора HNO_3, упаривают при 80° до удельного веса 1,5 и оставляют полученный раствор для кристаллизации.

Выход $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$—около 200 *г*.

Полученный нитрат алюминия можно применять для дальнейшей переработки, не выделяя его из раствора путем кристаллизации. Для приготовления контакта можно применять технический едкий натр, техническую азотную кислоту и водопроводную воду. Полученная окись алюминия не должна по возможности содержать окислов железа, так как окислы железа в приведенных условиях реакции способствуют образованию ацетальдегида.

3. В качестве испарителя служит круглодонная колба с двумя впаянными трубками. Более длинная трубка служит для отвода паров спирта в реакционную трубку, а более короткая используется для ввода азота при продувке прибора до и после опыта.

4. В приведенном случае нагрузка на катализатор составляет 540 *мл/л·час*. Применяемый катализатор допускает значительно бо́льшую нагрузку (1—1,5 *л/л·час*). Однако при такой нагрузке в лабораторных условиях затруднено регулирование температуры в требуемых пределах.

5. Пример расчета.

Во время опыта добавлено по каплям в течение 1 часа 8,1 *мл* спирта, из которого получены 3,5 *л* газа при давлении 747 *мм* рт. ст. и температуре 18°.

Объем полученных газов приводят к нормальным условиям по уравнению:

$$V_0 = 0{,}3592 \frac{V \cdot p}{T}$$

где V_0—объем газов при нормальных условиях (0°/760 *мм* рт. ст.);

V—объем газов в условиях опыта;

p—давление;

T—температура газов, °К.

После подстановки значений получаем:

$$V_0 = 0{,}3592 \frac{3{,}5 \cdot 747}{297} = 3{,}162 \text{ } л$$

Так как в соответствии с проведенным газовым анализом содержание этилена составляет 96,7%, количество полученного этилена после приведения к нормальным условиям равно:

$$\frac{3{,}162 \cdot 96{,}7}{100} = 3{,}057 \text{ } л$$

что соответствует 98,6% от теоретического выхода.

351. АЦЕТОН*

Из этилового спирта

$$C_2H_5OH \longrightarrow CH_3CHO + H_2$$
$$CH_3CHO + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + H_2$$
$$2CH_3COOH \longrightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + H_2O$$

Реактивы		Аппаратура	
Уксусная кислота, 10%-ная	500 *мл*	Плитка стеклянная, для сушки катализатора	
Ацетат кальция, насыщенный раствор	50 *мл*	Баня водяная	
Этиловый спирт 16,3%-ный по весу (20%-ный по объему) на 1 час ведения реакции	420 *мл*	Воронка капельная	емк. 150 *мл*
		Испаритель	емк. 1,5 *л*
		Реактор	
Хлоргидрат гидроксиламина, 1%-ный раствор	100 *мл*	Термопара железо-константановая, калиброванная	
Едкий натр, 0,1 н. раствор	100 *мл*	2 холодильника шариковых	
Реактив Жирара	50 *мл*	Холодильник змеевиковый	
		2 приемника с кранами	
		5 склянок промывных	емк. 200 *мл*
		Часы газовые	

А. Приготовление катализатора

На строгальном станке изготовляют из универсальной стали типа «Ст. 3» стружки размером: длина 8 *мм*, ширина 5 *мм*, толщина 0,5 *мм* и подвергают их ржавлению. Для этого стружки заливают 10%-ным раствором уксусной кислоты, через 1 час избыток кислоты отфильтровывают, стружки рассыпают на стеклянной плитке и оставляют на несколько часов. Процесс ржавления повторяют три раза; в результате металл покрывается слоем ржавчины. Затем приготовленный таким образом носитель покрывают ацетатом кальция (примечание 1). Для этого стружки заливают насыщенным раствором ацетата кальция, используя на каждые 100 *мл* стружек 10 *мл* раствора ацетата, после чего нагревают на кипящей водяной бане до полного высушивания. Приготовленный таким образом катализатор загружают в реакционную трубку и, пропуская воздух, прокаливают при 500° в течение 4 часов. После 48 часов работы катализатор следует регенерировать, пропуская через реакционную трубку в течение 2 часов попеременно воздух и водяной пар при 500°.

Б. Ацетон

В испаритель *2* (рис. 187), которым служит медный сосуд емкостью 1,5 *л* с электрообогревом (примечание 2), нагретый до 180—220°, приливают по каплям из градуированной капельной воронки *1* емкостью 150 *мл* (примечание 3) разбавленный этиловый спирт (20%-ный по объему). Скорость добавления спирта должна быть все время постоянной и составлять 7 *мл* в минуту. Пары спирта и воды из испарителя по железной трубке направляют в реактор *4*, которым служит железная трубка, наполненная катализатором (примечание 4) и помещенная в электрическую печь, нагреваемую до 480—510°. Образовавшийся при реакции ацетон, непрореагировавший спирт и избыток воды, выходящие из печи, охлаждаются поочередно в трех последовательно соединенных холодильниках. Накапливающийся конденсат собирают в двух приемниках. Для поглощения остатков несконденсировавшегося ацетона отходящие газы пропускают через четыре промывные склянки, наполненные водой. Выхсдя-

* Проверил J. Sznajder.

щие из прибора газы пропускают через газовые часы *9* для измерения их объема. Полученный конденсат в лабораторных условиях трудно разогнать на отдельные составляющие. Выход рассчитывают, определяя аналитическим методом содержание ацетона в этой смеси (примечание 5) или на основании спределения количества образующихся при реакции газов—H_2 и CO_2 (примечание 6).

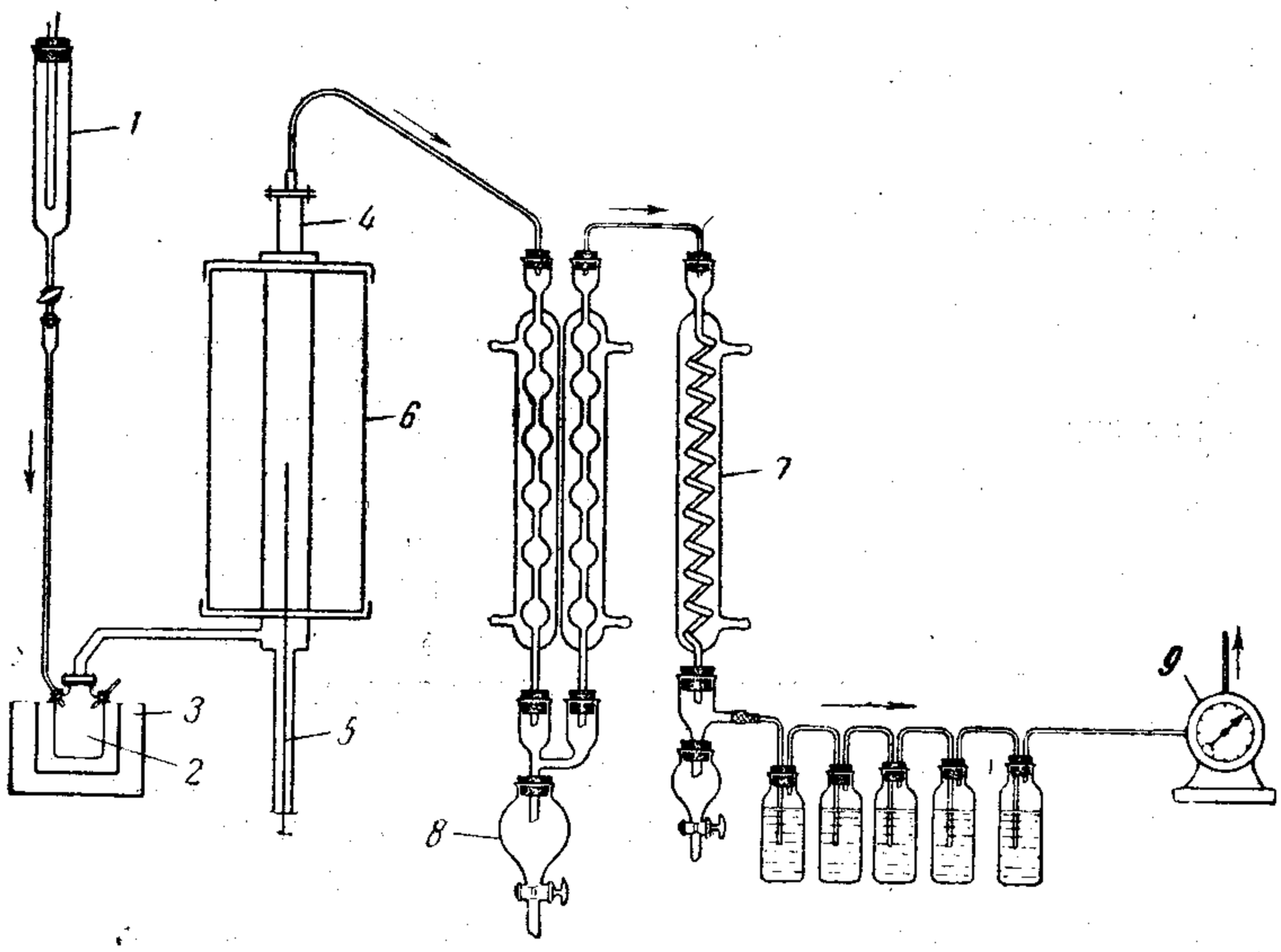


Рис. 187. Прибор для получения ацетона контактным методом:
1—капельная воронка; *2*—испаритель; *3*—электронагреватель; *4*—реактор; *5*—термопара; *6*—печь; *7*—змеевиковый холодильник; *8*—приемник; *9*—газовые часы.

Поддерживая скорость приливания спирта 7 *мл* в минуту при количестве катализатора 500 *мл*, получают на свежеприготовленном или свежерегенерированном катализаторе выход ацетона около 80%. После 48 часов работы выход снижается до 50%.

Примечания

1. В качестве катализатора применяют смесь окиси железа и ацетата кальция, осажденную на стальных стружках. Окись железа, вероятно, обладает дегидрирующим действием, а ацетат кальция способствует процессу образования кетона.

Ацетат кальция можно получить из негашеной извести. Для этого чистую известь замешивают с дистиллированной водой до получения кашицы и медленно приливают стехиометрическое количество 50%-ной уксусной кислоты.

2. Для увеличения поверхности испарения испаритель заполняют медными стружками. Равномерного нагревания можно добиться, помещая испаритель в бане, состоящей из смеси $NaNO_3$ и $NaNO_2$ (1 : 1).

3. Капельную воронку после ее заполнения закрывают пробкой с капиллярной трубкой, конец которой постоянно должен оставаться погруженным в жидкость; таким образом устраняется влияние изменений гидростатического давления на скорость вытекания спирта.

4. Реактор изготовляют из котельной бесшовной трубы диаметром 5 *см* и длиной 70 *см*. Нагреватель должен состоять из трех отдельных сегментов сопротивления, которые для лучшего распределения температуры могут работать под различным напряжением. В случае отсутствия специального нагревательного устройства реакционную трубку можно

поместить в обычную электрическую лабораторную печь; следует, однако, обратить особое внимание на равномерное распределение температуры. Нижняя часть реакционной трубки должна быть наполнена стеклянными кольцами с внутренним диаметром около 5 *мм*, благодаря чему она действует как пароперегреватель. Температуру в реакторе измеряют при помощи железо-константановой термопары, вставляемой в запаянную с одного конца железную трубку, проходящую через всю длину печи. В реакционную трубку помещают 500 *мл* катализатора.

Оптимальная температура процесса 480°. Опыт показывает, что следует применять многократный избыток воды. Выгоднее всего использовать спирт, разбавленный водой до 20% по объему (16% по весу). При более низкой температуре катализатора при повышенной концентрации спирта выход ацетона сильно снижается, причем в продуктах реакции повышается содержание ацетальдегида. Повышение температуры сверх 500°, равно как и уменьшение концентрации спирта ниже 20% по объему, также вызывает уменьшение выхода. При этом бóльшая часть спирта разлагается до газообразных продуктов.

После длительного времени работы катализатор отравляется, с чем связано снижение выхода ацетона. Небольшое повышение температуры предотвращает снижение выхода. В случае снижения выхода до ~60% температуру следует повысить на 10°, что делает возможной дальнейшую работу катализатора с тем же средним выходом. В случае дальнейшего снижения выхода температуру повышают еще на 10°; таким образом можно вести реакцию до температуры 510°.

5. Для определения количества ацетона в продуктах реакции сначала определяют суммарное количество ацетона и ацетальдегида оксимным методом, а затем отдельно, колориметрически определяют содержание альдегида.

К 1 *мл* пробы приливают 20 *мл* 1%-ного нейтрализованного раствора хлоргидрата гидроксиламина и по истечении получаса выделившуюся HCl оттитровывают 0,1 н. раствором едкого натра по метиловому оранжевому. Заметить изменение окраски довольно трудно. Для облегчения работы пользуются соответствующим образом окрашенным стандартным раствором (контрольная проба). При расчете результатов следует ввести необходимый коэффициент, так как альдоксимы и кетоксимы образуются с выходом 94,4%.

Для определения содержания альдегида к исследуемой пробе добавляют реактив Жирара (Шиффа) и сравнивают возникшую окраску со стандартной. В два цилиндра диаметром 2,5 *см*, высотой 15 *см*, с плоскими днищами одинаковой толщины наливают по 10 *мл* реактива Жирара. Затем в один из цилиндров добавляют 1 *мл* исследуемой пробы, а во второй приливают из бюретки порциями спиртовой раствор альдегида известной концентрации, выжидая 15 минут после добавления каждой порции. Стандартный раствор альдегида добавляют до тех пор, пока в обоих цилиндрах не будет достигнута одинаковая интенсивность окраски. Уровни жидкости доводят до одинаковой высоты, добавляя воду. Количество альдегида рассчитывают по формуле:

$$X = a \cdot b$$

где X—найденное количество альдегида, *г*;

a—использованное количество стандартного раствора, *мл*;

b—концентрация альдегида в 1 *мл* стандартного раствора, *г/мл*.

Реактив Жирара (Шиффа) приготовляют следующим образом: к 150 *мл* раствора кислотного фуксина (1 *г* в 1 *л* воды), помещенного в колбу емкостью 1,5 *л*, добавляют 100 *мл* раствора бисульфита натрия $d_4^{15}=1{,}3$

(31,7%) и встряхивают. Затем приливают 1 *л* воды и 15 *мл* концентрированной серной кислоты. Готовый реактив следует хранить в склянке из темного стекла с пришлифованной пробкой.

6. Рассчитывая выход на основании количества выделяющихся газов, предполагают, что реакция протекает точно по уравнению. Таким образом иногда получают несколько завышенные результаты, так как часть спирта или ацетона может разлагаться с образованием других газообразных продуктов. Расчет выхода состоит в сравнении объема полученных газов (приведенного к нормальным условиям) с количеством газов, рассчитанным стехиометрически. Пример расчета см. в работе 350, примечание 5 (стр. 848).

352. БУТИЛАЦЕТАТ*

Применение ионообменных смол в качестве катализатора

$$CH_3COOH + C_4H_9OH \rightleftarrows CH_3COOC_4H_9 + H_2O$$

Реактивы

Бутиловый спирт	148 *г*
Уксусная кислота, ледяная	60 *г*
Ионообменная смола типа «Вофатит Р»	3 *г*

Аппаратура

Колба круглодонная, трехгорлая	емк. 1 *л*
Колонка стеклянная	дл. 80 *см*, ⌀ 2,5 *см*
Кольца стеклянные	⌀ 5 *мм*
Холодильник обратный	
Приемник (бюретка) с боковым отводом	емк. 25 *мл*
Термометр	
Баня масляная	

А. Приготовление катализатора

Вофатит Р заливают 10%-ной H_2SO_4 (750 *мл* на каждые 100 *г* ионообменной смолы), перемешивают 45 минут, после чего отфильтровывают и промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на анион SO_4^{--}. Промытый осадок сушат на бумаге на воздухе в течение ~24 часов. Аналогично регенерируют многократно использованный и потерявший свою активность катализатор.

Б. Бутилацетат

В круглодонную трехгорлую колбу *2* (рис. 188) емкостью 1 *л* помещают 148 *г* (2 моля) бутилового спирта и 60 *г* (1 моль) ледяной уксусной кислоты и вносят 3 *г* Вофатита Р (примечание 1). Затем содержимое колбы нагревают до кипения и кипятят в течение всего процесса (примечание 2). При этом отгоняется гетероазеотропная смесь, состоящая из образовавшегося бутилацетата, воды и взятого в избытке бутилового спирта. Продукты реакции проходят через небольшую колонку *3*, заполненную стеклянными кольцами, и собираются в приемнике—градуированной бюретке *6*, соединенной с обратным холодильником *5*. Бутиловый спирт и бутилацетат (верхний слой) вновь стекают в реакционную колбу через боковой отвод приемника. Скорость отделения воды в приемнике во время реакции позволяет судить о ходе этерификации. Если, несмотря на продолжающуюся отгонку, отделение воды в приемнике прекращается, то процесс этерификации следует считать законченным. Время проведения этерификации, в зависимости от того, применялся ли свежий или регенерированный Вофатит Р, колеблется от 4 до 15 часов. Полученный

* Проверил J. Sznajder.

бутилацетат содержит примесь непрореагировавшей уксусной кислоты и бутилового спирта; эту смесь в лабораторных условиях трудно разделить фракционной перегонкой.

Выход продукта реакции определяют по количеству выделившейся воды (примечание 3). Кроме того, можно рассчитать выход, определяя в полученной смеси продуктов (после отделения воды и оставшейся в колбе жидкости) содержание уксусной кислоты путем титрования 2 н. спиртовым раствором едкого кали по фенолфталеину.

В случае применения свежего или регенерированного Вофатита Р выход продукта этерификации достигает 99,5% от теоретического. При применении же многократно использованного ионообменника (до 10 раз) выход снижается до 90%.

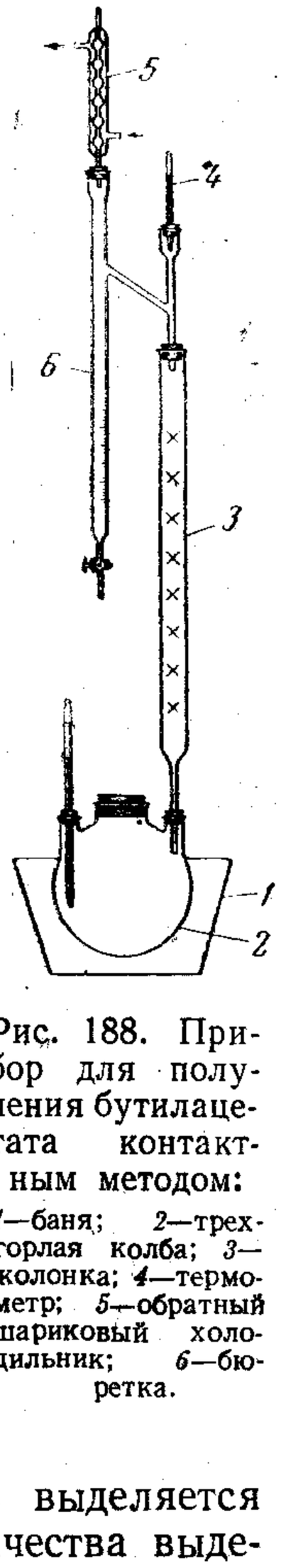


Рис. 188. Прибор для получения бутилацетата контактным методом: *1*—баня; *2*—трехгорлая колба; *3*—колонка; *4*—термометр; *5*—обратный шариковый холодильник; *6*—бюретка.

Примечания

1. Вофатит Р является продуктом конденсации фенола, формальдегида и сульфита натрия, который сульфируют концентрированной серной кислотой. В продажу Вофатит Р обычно поступает в виде натриевой соли. Так как ионообменные смолы проявляют каталитические свойства исключительно в кислотной форме, приготовление катализатора заключается собственно в переводе соли в свободную кислоту. Вофатит Р по сравнению с другими ионообменными смолами проявляет бóльшую активность и более устойчив по отношению к механическим факторам, не крошится и не подвергается истиранию в порошок. Активность теряет медленно и может, следовательно, быть применен 10—20 раз. Установленное опытным путем оптимальное количество катализатора равно 5—16% по отношению к применяемой уксусной кислоте.

2. Реакционную колбу *2* нагревают на масляной бане *1* (см. рис. 188). Можно применить также непосредственный электрообогрев, наматывая на стенки колбы, изолированной тонким слоем шамотной массы, проволоку с соответствующим сопротивлением. Температура жидкости в реакционной колбе во время этерификации колеблется в пределах 105—125°.

3. Теоретически из приведенных количеств реагентов выделяется 18 *мл* воды. Подсчитывая выход путем определения количества выделившейся во время этерификации воды, следует учитывать воду, содержащуюся в катализаторе (% влаги). Эту воду Вофатит Р отдает в первой стадии этерификации.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Treszczanowicz, Kataliza i katalizatory, Praca zbiorowa, 121 (1952)
2. O. Beeck, Reviews of modern physics, **1**, 61 (1945).
3. Б. Н. Долгов, Катализ в органической химии, Госхимиздат, 1949.
4. H. W. Lohse, Catalytic chemistry, New York, 1945.
5. S. Berkman, J. C. Morrell, G. Egloff, Catalysis inorganic and organic, New York, 1940.
6. Praca zbiorowa: Kataliza i Katalizatory, PWT, Warszawa, 1952.
7. Пат. США 1788896, 1931 г.
8. Пат. США 1823865, 1921 г.
9. B. Bobrański, польск. пат. 27905, 1939 г.
10. Англ. пат. 263877; 262120.

ГЛАВА XLIII

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПРЕПАРАТЫ

353. ХЛОРГИДРАТ ГИДРОКСИЛАМИНА*

$$NaNO_2 + NaHSO_3 + SO_2 \longrightarrow HON(SO_3Na)_2$$

$$HON(SO_3Na)_2 + CO(CH_3)_2 + H_2O \longrightarrow HON{=}C(CH_3)_2 + 2NaHSO_4$$

$$HON{=}C(CH_3)_2 + HCl + H_2O \longrightarrow HONH_2 \cdot HCl + CO(CH_3)_2 \quad (\text{см.}^1)$$

Реактивы

Нитрит натрия	472 *г*
Бисульфит натрия	688 *г*
Двуокись серы из баллона	
Ацетон	470 *мл*
Едкий натр	~500 *г*
Соляная кислота, концентрированная х. ч.	450 *мл*
Лед	~10 *кг*
Поваренная соль	~3 *кг*

Аппаратура

2 кастрюли эмалированные	емк. 10 и 20 *л*
Мешалка механическая	
Термометр для низких температур	
Колба круглодонная	емк. 12 *л*
Прибор для перегонки с перегретым водяным паром	
Чашка фарфоровая	⌀ 25—30 *см*
Воронка с пористой пластинкой	⌀ 12 *см*
Колба Бунзена	емк. 1—1,5 *л*
Вакуум-эксикатор	

Реакционный сосуд состоит из эмалированной кастрюли емкостью 10 *л*, помещенной во вторую кастрюлю большего объема (примечание 1), снабженной мощной механической мешалкой, трубкой для ввода газа и термометром для низких температур. Непосредственно перед употреблением в отдельных сосудах приготовляют растворы 472 *г* (6,8 моля) нитрита натрия и 688 *г* (6,6 моля) бисульфита натрия в минимальном количестве воды (примечание 2). Пространство между стенками кастрюль заполняют льдом с солью; в меньшую кастрюлю, содержащую около 600 *мл* мелко истолченного чистого льда, наливают раствор бисульфита натрия и пускают мешалку. Когда температура снизится до нескольких градусов ниже нуля, медленно приливают раствор нитрита натрия так, чтобы температура не превысила 5° (примечание 3). После добавления всего нитрита смесь охлаждают до —4° и через раствор пропускают быстрый ток сернистого газа из баллона. Температура смеси во время насыщения ее сернистым газом не должна превышать 0° (примечание 4). Насыщение ведут до тех пор, пока pH раствора не достигнет значения 2—3 (примечание 5). Продолжительность насыщения 2—3,5 часа.

После окончания насыщения раствор переливают в круглодонную колбу емкостью 12 *л*, добавляют 470 *мл* ацетона и нагревают с обратным холодильником на водяной бане в течение 2 часов, поддерживая температуру жидкости 70°. Реакционную массу оставляют до следующего дня, нейтрализуют 50%-ным раствором едкого натра (около 1 *л* раствора) до нейтральной реакции на лакмус и перегоняют из той же колбы с пе-

---

* Проверили B. Czapeczyńska, P. Gluziński.

регретым водяным паром, собирая 2—2,5 *л* дистиллята (примечание 6). Температура пара может доходить до 250°.

Дистиллят подкисляют 450 *мл* концентрированной х. ч. соляной кислоты и отгоняют ацетон. Остаток упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до консистенции густой кристаллической кашицы. После остывания кристаллическую массу отфильтровывают на воронке с пористой пластинкой и сушат в вакуум-эксикаторе над едким натром. Из фильтрата путем упаривания можно получить вторую фракцию кристаллов, более загрязненных.

Выход хлоргидрата гидроксиламина составляет 250—280 *г* (53—60% от теоретического).

Полученный таким образом продукт загрязнен хлористым аммонием. Для окончательной очистки сухой продукт несколько раз перекристаллизовывают из абсолютного спирта.

Хлоргидрат гидроксиламина кристаллизуется в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 151°. В 100 *г* воды при температуре 17° растворяется 83,3 *г*; продукт растворяется в спирте, не растворяется в эфире.

Примечания

1. Внутреннюю кастрюлю ставят на треножнике для лучшего охлаждения дна.

2. Полное растворение вещества не обязательно. Достаточно получить хорошо перемешанную взвесь.

3. При повышении температуры выход снижается.

4. В случае необходимости смесь охлаждают, добавляя к ней чистый лед и усиливая внешнее охлаждение.

5. Поглощение SO_2 при насыщении является почти полным, несмотря на очень сильный ток газа. Скорость насыщения лимитируется исключительно ростом температуры. К концу насыщения раствор приобретает бурый цвет и запах его напоминает запах окислов азота; затем раствор обесцвечивается и пахнет сернистым газом.

6. Перегоняющийся вначале оксим ацетона часто затвердевает в холодильнике. Во избежание увеличения количества жидкости в колбе ее нагревают до кипения, а затем, при постоянном нагревании колбы, пропускают ток перегретого водяного пара. Окончание перегонки определяют по тому, что при упаривании нескольких капель дистиллята с соляной кислотой на часовом стекле не образуется никакого остатка.

Другие методы получения

Соли гидроксиламина в промышленности получают путем электролитического восстановления азотной кислоты или нитратов[2—6], при действии бисульфита натрия на нитрит натрия[7—10], из нитрита кальция и бисульфита кальция[11], а также восстановлением нитрита натрия цинковой пылью в ацетоне[12].

354. ГИДРАЗИН*

$$N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + 2KOH \longrightarrow N_2H_4 \cdot H_2O + K_2SO_4 + H_2O$$

$$N_2H_4 \cdot H_2O \xrightarrow{NaOH} N_2H_4 \quad (см.^{13-15})$$

Реактивы		Аппаратура	
Сульфат гидразина	260 *г*	Колбы круглодонные	емк. 100 *мл*, 250 *мл* и 1 *л*
Едкое кали	240 *г*		
Этиловый спирт	700 *мл*		

* Проверила J. Delesówna.

Едкий натр	110 *г*
Хлористый кальций	

Холодильник обратный
Дифлегматор Вигре — дл. ~30 *см*
Насадка Клайзена с дефлегматором Вигре
Алонж с отводом, «паук» (двурогий алонж)
Холодильник Либиха
Колбы конические
Воронка Бюхнера
Трубки хлоркальциевые
Баня масляная

260 *г* (2 моля) сульфата гидразина помещают в круглодонную колбу емкостью 1 *л*, снабженную обратным холодильником, через который пропускают сильную струю воды. Колбу помещают в охлаждающую баню (примечание 1). Прибор предохраняют от доступа углекислого газа, закрывая отверстие холодильника трубкой, наполненной гранулированным едким кали. Так как едкое кали быстро расплывается на воздухе, трубку соединяют с хлоркальциевой трубкой.

Колбу охлаждают водой со льдом и через холодильник приливают несколькими порциями холодный раствор 230 *г* (4,1 моля) едкого кали в 120 *мл* воды. После каждого добавления раствора едкого кали колбу энергично встряхивают и немедленно опять ставят в охлаждающую баню (вся колба должна быть погружена в воду со льдом). Каждую следующую порцию раствора едкого кали добавляют после того, как скорость реакции начинает падать (через промежутки времени около 15 минут), что легко определить по количеству конденсата, стекающего из холодильника (примечание 2).

После добавления всего количества раствора едкого кали смесь оставляют на 0,5 часа, периодически встряхивая, а затем нагревают в течение часа на водяной бане. К охлажденной смеси добавляют 200 *мл* этилового спирта, содержимое колбы сильно охлаждают во льду и отфильтровывают на воронке Бюхнера образовавшийся сульфат калия. Осадок сульфата промывают четыре раза спиртом (около 500 *мл*) для отмывки адсорбированного гидразина и фильтрат переносят в колбу емкостью 1 *л*, снабженную дефлегматором Вигре (длиной 30 *см*). Дефлегматор соединяют с холодильником, на конец которого надевают вакуумный алонж, соединенный с конической колбой при помощи резиновой пробки. К отводной трубке алонжа присоединяют трубку с едким кали и хлоркальциевую трубку.

Колбу нагревают на водяной бане и отгоняют этиловый спирт, а затем фракцию, кипящую в пределах 80—107° (смесь спирта, воды и гидразин-гидрата). Когда температура кипения жидкости достигнет 107°, нагревание прекращают и остаток в колбе перегоняют в вакууме. Для этого собирают прибор, состоящий из колбы емкостью 250 *мл*, насадки Клайзена с дефлегматором Вигре, холодильника Либиха, «паука» и двух приемников емкостью 100 *мл*. К капилляру присоединяют трубку с едким кали и хлоркальциевую трубку. Перегонку ведут при ~120 *мм* рт. ст. Фракция, кипящая в пределах 52—72°/123 *мм* рт. ст., является предгоном; это примерно 35%-ный раствор гидразин-гидрата. Основная фракция кипит в пределах 72—76°/123 *мм* рт. ст. и является 77—97,5%-ным раствором гидразин-гидрата. Ее количество составляет 105—110 *г*.

Эту фракцию переносят в круглодонную колбу емкостью 250 *мл*, снабженную дефлегматором Вигре, который соединяют с холодильником Либиха, а холодильник, в свою очередь, соединяют при помощи вакуумного алонжа с конической колбой емкостью 100 *мл*. К боковому отводу алонжа присоединяют трубку с едким кали и трубку с хлористым

кальцием. К находящемуся в колбе раствору гидразин-гидрата добавляют равное по весу количество гранулированного едкого натра. Содержимое колбы нагревают в течение 2 часов на масляной бане при температуре 113—120° (термометр в бане), а затем температуру бани повышают и отгоняют гидразин, который должен кипеть в пределах 113,5—114,5° (примечание 3).

Если гидразин кипит в более широких пределах, например до 118°, его следует еще раз перегнать над небольшим количеством (10 *г*) едкого натра (примечание 4).

Выход гидразина составляет 34—44,2 *г* (53—69 % от теоретического).

Безводный гидразин вызывает ожоги кожи, поэтому при работе с ним следует соблюдать меры предосторожности.

Примечания

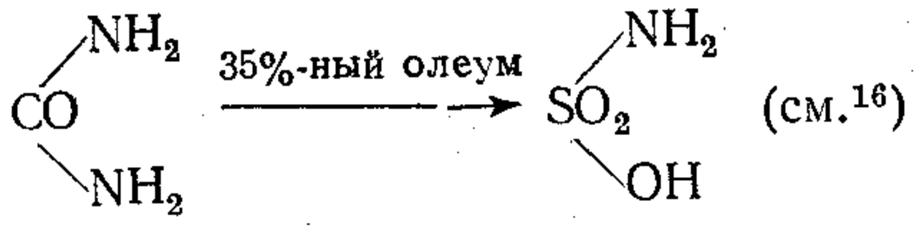
1. Пары гидразина разрушают обычные пробки, поэтому части аппаратуры следует соединять при помощи резиновых пробок.

2. Реакция разложения сульфата гидразина является сильно экзотермической, поэтому при ее проведении необходимо постоянное интенсивное охлаждение, иначе часть гидразина может улетучиться.

3. Гидразин кипит при 113,5°, гидразин-гидрат—при 118,5°. Процентное содержание гидразина можно определить путем титрования его соляной кислотой.

4. Когда скорость перегонки начнет уменьшаться, не следует слишком повышать температуру масляной бани, так как при более сильном нагревании начинает отгоняться связанная с NaOH вода, что легко определить по увеличению скорости отгонки и одновременному снижению температуры кипения.

355. СУЛЬФАМИНОВАЯ КИСЛОТА*



(см.[16])

Реактивы		Аппаратура	
Мочевина	60 *г*	Колба круглодонная	емк. 1 *л*
Олеум, 35%-ный	700 *г*	Мешалка механическая	
		Воронка с пористой пластинкой	

В круглодонную колбу емкостью 1 *л*, снабженную механической мешалкой, наливают 700 *г* 35%-ного олеума и небольшими порциями добавляют 60 *г* (1 моль) хорошо растертой мочевины, поддерживая температуру в пределах 40—50° (колбу охлаждают холодной водой). Немедленно начинается бурная реакция, которая сопровождается обильным выделением газа и повышением температуры. Выделение газа продолжается еще некоторое время после введения всего количества мочевины. Постепенно выделяется белый мелкокристаллический осадок. После добавления мочевины колбу нагревают в течение 1,5 часа на водяной бане для окончания реакции. Реакционную массу оставляют на один час, после чего твердый продукт отфильтровывают на воронке с пористой пластинкой. Неочищенную сульфаминовую кислоту перекристаллизовывают из воды при температуре 80° (примечание 1).

Перекристаллизованная сульфаминовая кислота плавится при 200—205°.

Выход сульфаминовой кислоты—90 *г*.

* Проверил J. Urbański.

Примечание

1. Насыщенный раствор сульфаминовой кислоты при 0° содержит 14,69 *г* вещества на 100 *г* воды, а при 80°—47,08 *г* на 100 *г* воды. Растворимость сульфаминовой кислоты уменьшается в присутствии серной кислоты. Водные растворы сульфаминовой кислоты неустойчивы при температуре свыше 80°, так как она подвергается гидролизу, образуя кислый сульфат аммония.

Другие методы получения

Сульфаминовую кислоту можно получить из мочевины и хлорсульфоновой кислоты[17], из сульфата гидроксиламина[18], а также из оксима ацетона[19, 20].

ЛИТЕРАТУРА

1. W. L. Semon, J. Am. Chem. Soc., **45**, 188 (1923).
2. J. Tafel, Z. anorg. Chem., **31**, 322 (1902).
3. C. F. Böhringer, герм. пат. 133457; C., **1902**, II, 313.
4. Герм. пат. 137697; C., **1903**, I, 106.
5. G. Ponzio, A. Pichetto, Ann. chim. appl., **14**, 250 (1924); C. A., **19**, 239 (1925).
6. И. Г. Щербаков, Д. М. Либина, Z. Elektrochem., **35**, 70 (1929); C. A., **23**, 2372 (1929).
7. F. Raschig, Ann., **241**, 183 (1887).
8. Герм. пат. 41987; C., **1888**, I, 246.
9. E. Divers, T. Haga, J. Chem. Soc., **69**, 1665 (1896); **77**, 673 (1900).
10. R. Adams, O. Kamm, J. Am. Chem. Soc., **40**, 1283 (1918).
11. F. Raschig, герм. пат. 216747; C., **1910**, I, 308.
12. A. Ogata, S. Hirano, J. Pharm. Soc. Japan, **50**, 555 (1930); C. A., **24**, 4758 (1930).
13. M. C. A. Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim., **14**, 85 (1895).
14. F. Raschig, Ber., **43**, 1927 (1910).
15. Л. Смит, К. Хоуард, Синтезы органических препаратов, т. 3, Издатинлит, 1952, стр. 232.
16. P. Baumgarten, герм. пат. 636329, 1938 г.
17. M. Wyler, пат. США 2109952, 1937 г.
18. F. Raschig, Ann., **241**, 161 (1887).
19. Schmidt, J. prakt. Chem., **44**, 513 (1891).
20. Неорганические синтезы, т. 2, Издатинлит, 1951, стр. 170.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

(Номера страниц, на которых приводятся прописи получения препаратов, выделены в указателе более жирным шрифтом)

Абиетинат кобальта **692**
Абсорбенты
  газов 96
  кислорода 168
Абсорбция 47 сл.
Автоклавы 533
Адиабатическая перегонка 133
Адипиновая кислота 659, 666, **684**
  аллиловый эфир **378**
  моногликолевый эфир, полимер **795**
  циклизация 718
Адреналин **535**
Адсорбенты 48, 54, 104
  осушающее действие 52
Адсорбция 48 сл.
  активированная 49
  активированным углем 103
  Ван-дер-Ваальса 49
  газов и паров 48 сл.
  зависимость от поверхностного натяжения 52
  избирательная 52 сл.
  из жидких растворов 51 сл.
  изобара 49
  изостера 49
  изотерма 49
  кизельгуром 104
  мелом 104
  окисью алюминия 104
  силикагелем 104
  тальком 104
  физическая 49
Азеотроп(ы) 28
  касательный 65, 68
  положительный 65
  почти касательный 65, 68
  трехкомпонентные 67, 68
Азеотропирующий фактор 64, 65
Азеотропия 64 сл.
Азеотропная
  перегонка 66, 117
  смесь 28, 65, 117
  — вода—бензол 117
  — вода—спирт 117
  — зависимость температуры кипения от состава 65
  — разделение на компоненты 28
  точка 27
Азеотропное
  повышение 65
  понижение 65
Азобензол 655
Азосоединения 479
  аминирование 283
  восстановление 496, 498
Азосоставляющие 476
Азосочетание 476 сл.
Азот
  окислы, безопасность работы 153
  окись как окислитель 655, 659
  осушители 96
  очистка 96, 168
  — от кислорода 795
  четырехокись как нитрующий агент 213
Азотистая кислота как нитрующий агент 208, 211, 213
Азотная кислота
  безопасность работы 151
  как нитрующий агент 208, 209
  как окислитель 655, 658
  получение **169**
  эфиры как нитрующие агенты 208, 212
Акриловая кислота 703
  очистка 703
Акрилонитрил 566
  полимеризация 587
  реакции присоединения 586
Акролеин 722
β-Аланин **587**
Алдера правило 581
Ализарин **445**
Ализарин цианин зеленый Г **781**
Алифатические соединения
  нитрование 210
  окисление 659
  синтез 416
  сульфирование 248 сл.
Алкадиены 696. 701, 702
Алканы, сульфохлорирование 249
Алкенсульфокислоты 249
Алкены 696, 702
β-Алкилакриловые кислоты 594
м-Алкилбензальдегид 298
п-Алкилбензолы 500
Алкилиден(арилиден)-малоновые кислоты 595
Алкилирование 291 сл.
  аминов 399 сл.
  —алкоголятом алюминия 401
  — ненасыщенными соединениями 400
  ароматических соединений 291 сл.
  — эфиров 294
  ацетоуксусного эфира 617
  галоидбензолов 294
  галоидными алкилами 399
  гетероциклических соединений 294
  β-дикетонов 621
  катализаторы 294
  кетоенолов 610 сл.
  растворители 294, 399

Алкилирование
спиртами 301 сл., 400
фенолов 294
этоксимагниевых солей кетоенолов 614
эфирами серной кислоты 399 сл.
— сульфокислот 399 сл.
α-Алкил-β-кетоэфиры 597
α-Алкилкоричные кислоты 595
Алкилмалоновые кислоты
декарбоксилирование 616
эфиры, гидролиз 616
β-Алкил(арил)-α-цианакриловые кислоты 596
Алкилы
бромистые 419 сл.
галоидные, третичные 420
иодистые 419 сл.
Алкины 701, 702
Алкоголиз 356
n-Алкоксикоричные кислоты 594
Аллен 703
Аллил иодистый 421
Аллилмалоновых кислот эфиры 615
Аллиловые эфиры многоосновных кислот 378
Аллиловый спирт 662, **712**
Аллоксана гидрат **802**
Альдегидоспирты 658
окисление 658
Альдегиды 491, 496, 539, 540, 542, 564, 645, 658—661, 666, 668, 731, **782**
бромирование 177 сл.
восстановление 491, 493, 496, 497, 499, 500, 525
выделение 567
ненасыщенные 592
нитрование 211
окисление 656, 658, 662, 666, 669
осушители 117
хлорирование 177 сл.
Альдимин 299
Альдоли 591, 836
Альдольная конденсация 590, 591
Алюминий
амальгама 171
гидроокись как катализатор 846
нитрат 847
окись, адсорбционная способность 104
хлористый 172, 173
Амальгама
алюминия 171
натрия 490 сл., **501**
цинка 499, **500**
Амарант 482
Амид(ы)
бария как аминирующее средство 287
гидролиз 543
калия как аминирующее средство 287
кислот, восстановление 531
— как ацилирующие средства 390
натрия как аминирующее средство 287
отщепление воды 696, 699
Амилены 698, **705, 706**
Амилнитрит **369**
Амиловый спирт, безопасность работы 154
n-трет-Амилфенол **314**
Аминирование
азосоединений 283
амидами 287
аминов 283
аминоспиртов 283
антрахинона и его производных 283
ароматических соединений 283 сл.
каталитическое 283
нитросоединений 283
пиридина 287
хинонов 283
Аминирующие средства 410
1- и 2-Аминоантрахиноны **285, 447, 448**
диазотирование 456
n-Аминобензальдегид 498
n-Аминобензойная кислота **554**
н-бутиловый эфир **368**
— — пикрат **368**
хлоргидрат **554**
м-, *о*- и *n*-Аминобензолсульфокислоты 256, 257, **259**, 284, **534**
диазотирование 456
n-Аминобензолсульфонилгуанидин 819
Аминогруппа 283
n-Аминодиметиланилин **514**
4-Амино-3-метилбензолсульфокисл. **261**
2-Аминонафталинсульфокислота-1 (натриевая соль) **266**
1-Аминонафталинтрисульфокислота-3,6,8 (кислая натриевая соль) **823**
Аминонафтилсульфокислоты, диазотирование 457
Аминонафтолсульфокислоты, диазотирование 457
1-Амино-2-нафтол, хлоргидрат **509**
2-Аминонафтохинонимин-1,4 **765**
Аминоникотины 287
α-Аминонитрилы 568
5-Амино-2-оксибензойная кислота **488**
1-Амино-8-оксинафталиндисульфокислота-3,6 **823**
2-Амино-8-оксинафталинсульфокислота-6, диазотирование 457
Аминопиридины 287, **288**
5-Аминосалициловая кислота **488**
Аминоспирты, аминирование 283
2-Амино-5-сульфобензойная кислота 244
Аминосульфокислоты 244
количественное определение 454
3-Амино-1,2,4-триазолкарбоновая-5 кислота **764**
Аминоуксусная кислота **401**
качественные реакции 402
2-Амино-1-фенилпропан **413**
2-Амино-4-фенилтиазол **803**
2-Аминофенола метиловый эфир 508
м- и *n*-Аминофенолы **443, 516**, 655
α-Аминохинолин 287
Амины 410, 432 сл., 447 сл., 451, 493—501
алкилирование 399 сл.
аминирование 283
арилирование 399 сл.
ацилирование 389 сл.
бромирование 178
нитрование 210
нитрозирование 234
окисление 658, 660, 661, 667
определение содержания в бензоле 238

Амины
осушители 117
получение по методу Буше 451
присоединение по двойной связи 565
сульфирование 244
третичные, получение по реакции Лейкарта 411
— окисление до третичных нитрозосоединений 233
хлорирование 178
Аммиак **166**
безопасность работы 152, 154
осушители 96
очистка 96
присоединение по двойной связи 565
Аммоний
качественное определение 752
сернистый **498**
сульфит **268, 451**
Аморфные тела 32
Анализ термический 41 сл.
Ангидриды кислот 564, 643
как ацилирующие агенты 296, 356, 389
Анетол 319
о-Анизидин **508**
Анизол **348**
Анилин 98, **507**
безопасность работы 154
диазотирование 458
качественная реакция 403
Анилиновый черный **660**
Анноген **814**
1,4,9,10-Антрадихинон 664
Антраниловая кислота **728**
Антранолацетат 663
Антрахинон 657, 669, 660, 666, 670
аминирование 283
восстановление 495
качественное определение 758
сульфирование 243
Антрахинонсульфокислота-1 (калиевая соль) **271**
Антрахинонсульфокислота-2 (натриевая соль) **273**
Антрацен
сульфирование 248
хлорирование 176
Антрон 495
Аппарат Сокслета 112
Арабоновая кислота 658
Ареометры 148
Арилгидразины 475
Арилгидроксиламины 498
Арилирование аминов 399 сл.
Арилкарбинолы 497
Арил-*п*-нитробензоиловые эфиры 341
Ароматические
альдегиды и кислоты, нитрование 210
амины, нитрование 210
— сульфирование **244**
галоидпроизводные, гидролиз 540
кислоты, этерификация 354
нитрозосоединения 233, 234
соединения 416
— алкилирование 291 сл.
— аминирование **283** сл.
— ацилирование 295 сл.
— бромирование 174, 176
— гидрирование 493, 525
Ароматические соединения
— нитрование **209**, 210, 213
— окисление **657, 659**, 660
— сульфирование **243** сл.
— хлорирование 174, **176**
Аспирин **373—375**
Аурамин **776**
Ацетали 542
гидролиз 542
определение 839
Ацетальдегид 666, **676, 839**
Ацетамид 699
п-Ацетаминобензойная кислота **393**
п-Ацетаминофенол 395
Ацетанилид **390**
Ацетат
калия безводный **383**
натрия безводный **172, 373, 383**
п-Ацетиламинобензолсульфонилгуанидин **819**
Ацетил-*о*-анизидин **391**
α-Ацетил-β-бензоилпропионовая кислота, эфир 618
Ацетилдибензоилметан 621
Ацетилдифениламин 390
Ацетилендикарбоновая кислота 702
Ацетилен, магнийорганические соединения 639
Ацетиленовые соединения, присоединение по тройной связи 561
Ацетилмалоновая кислота, эфиры 616
2-Ацетилнафталин **309**
Ацетилнитрат как нитрующий агент 213
1-Ацетил-2-оксинафталин **313**
Ацетилсалициловая кислота **373—375**
очистка 374
Ацетилтартроновая кислота, этиловый эфир 663
Ацетилтрикарбаллиловая кислота, триэтиловый эфир 618
Ацетил хлористый **428**
α-Ацетобутиролактон **626**
Ацетоин 598
Ацетоксигруппы, реакции присоединения 663
β-Ацетоксикротоновая кислота, эфир 618
Ацетон 98, 120, 539, **840**
безопасность работы 154
количественное определение 851
оксим 855
очистка **158**
физические свойства 98, 102, 120
β-Ацетонафтон **309**
Ацетондикарбоновая кислота **743**
анализ на чистоту 744
Ацетонилацетон **622**
Ацетонитрил 715
Ацетонохлороформ **572**
гидрат 574
γ-Ацетопропилацетат **822**
γ-Ацетопропиловый спирт **625**
п-Ацетотолуидин **393**
Ацетотрикарбаллиловая кислота, эфиры 618
Ацетоуксусная кислота, изобутиловый эфир 357
Ацетоуксусный эфир **608**
алкилирование и ацилирование 610 сл., 617—619

Ацетоуксусный эфир
алкильные и ацильные производные, гидролиз 620
высокомолекулярные ацильные производные 620
конденсация 620
моноалкильные производные 617
производные, кетонное расщепление 620
— кислотное расщепление 620
— эфирное расщепление 621
реакции циклизации 634 сл.
синтез 597
этоксимагниевые соли 613
Ацетофенон **303, 304**
γ-Ацето-γ-хлорпропилацетат **822**
Ацетоянтарная кислота, эфиры 618
Ацилирование 291 сл.
амидами кислот 390
аминов 389 сл.
ангидридами кислот 356, 389
ароматических соединений 295 сл.
ацетоуксусного эфира 618 сл.
β-дикетонов 621
кетенами 390
кетоенолов 610 сл., 614
нафталина 297
спиртов 355 сл.
фенолов 355 сл.
хлорангидридами кислот 356, 390
эфирами 390
Ацилмалоновая кислота, эфиры 616
Ацилнитрилы, гидролиз 543
Ацилоиновая конденсация 598
Ацилонны, окисление 665

Баварская кислота 269
Баня(и)
водяная 90
воздушная 91
масляные 90
металлические 91
паровые 90
песочная 91
солевые 91
Барбаллил **626**
Барботеры 181
Бария соли, безопасность работы 155
Бензальдегид 540, **556**, 561
гомологи 298
качественная реакция 737
Бензанилид **392**
1,9-Бензантрон-10 **756**
Бензгидрола ацетат 663
Бензидин 98, **730**
диазотирование 455
производные 498
хлоргидрат 730
Бензидиндисульфокислота-2,2′, диазотирование 457
Бензидиновая перегруппировка 730
Бензил
хлористый 176, **185, 186**
цианистый **439**
— очистка 440
Бензиламин **433, 808**
Бензиланилин 399
Бензилацетат **383**
ω-Бензилацетофенон **532**
Бензилиденацетофенон **602**
Бензилиденбарбитуровая кислота 802
Бензилиден хлористый 176, **185**, 187
Бензиловый спирт **543**
ацетат 663
Бензилтриметиламмонийиодид 808
N-Бензилфталимид **434**
Бензин 159
обезвоживание 117
β-Бензоилакриловая кислота 296
Бензоилацетон **623**
Бензоилацетоуксусный эфир 618, **623**
о-Бензоилбензойная кислота 296, **307**
Бензоилмалоновая кислота, эфиры 616
Бензоилмуравьиная кислота 656
Бензоилнитраты как нитрующие агенты 213
β-Бензоилпропионовая кислота 296
Бензоилуксусный эфир 621
Бензоин **739**
Бензоиновая конденсация 599 сл.
Бензоины 600
Бензойная кислота 98, **656**, 657, 660, 661
бензиловый эфир **736**
качественное определение 737
метиловый эфир **353**
фениловый эфир **379**
этиловый эфир **365**
Бензол 98, 120, 140, 238
азеотропная смесь с водой 117
диаграмма равновесия жидкость—пар 60
окисление 666
очистка **159**
сульфирование 242, 243 сл.
физические свойства 98, 102, 120, 140
хлорметилирование 319
Бензолдисульфокислота-1,3 (натриевая соль) **254**
Бензолдисульфокислоты 244
Бензолсульфамид **814**
Бензолсульфодихлорамид **815**
Бензолсульфокислота 243
натриевая соль **251**
N-хлорамид (натриевая соль) **814**
Бензолсульфохлорид **277, 814**
Бензол—толуол, разгонка 61
Бензолтрисульфокислота-1,3,5 244
Бензонитрил **470**
Бензопинаколин 731
Бензотриазол 454
Бензотрихлорид 176, **185, 189, 190**
Бензофенон **305, 306**, 658
температура кипения 98
п-Бензохинон 658, **679**
Бешен и *Бринмейер*, метод восстановления 496
Бисульфит натрия, реакции присоединения 567
Бис-(Хлорметил)-нафталин **323**
Бром
безопасность работы 152, 154, 176
присоединение по двойной связи 559
— по тройной связи 561
сушка 175
5-Бром-3-аминопиридин **434**
Бромангидриды кислот 423
п-Броманизол **194**
ω-Бромацетофенон **804**

Бромбензол 98, 176, **190**
м-Бромбензонитрил **756**
Бромгидрины 563
Бромелия **344**
α-Бромизовалериановая кислота 716
α-Бромизомасляная кислота
  бромангидрид **182**
  этиловый эфир **182**
Бромирование 175 сл., 420, 559, 561
  альдегидов 177 сл.
  аминов 178
  ароматических углеводородов 174, 176
  карбоновых кислот 176 сл.
  кетонов 177 сл.
  по методу Шолля 178
  фенолов 178
Бромирующие средства 420, 421, 423
Бромистоводородная кислота **164**
Бромистый
  винил 562
  водород **163**, **420**
  этил **423**
  этилиден 562
Бромкарбоновые кислоты 177
α-Бромкоричная кислота 702
d,l-β-Броммасляная кислота, этиловый эфир **570**
Бромметилирование 319
4-Бром-1-метоксибензол **194**
Бромнафталины 176, **198**, **199**
п-Бромнитробензол **466**
2-Бром-2-нитрозопропан 233
Бромноватистая кислота, раствор **178**
Бромоформ 179
3-Бромпиридин **202**
β-Бромпропионитрил **570**
4-Бромрезорцин 718
ω-Бромстирол 716, 717
N-Бромсукцинимид **810**
  качественная реакция 811
п-Бромфенетол **351**
2-(*п*-Бромфенил)-3,4,5,6-тетрафенилпиридин **584**
Бромфенолы 178
3-Бромциклогексен **810**
Буво и *Блан*, метод восстановления 492 сл.
Бунзена колбы 76
Бутандион-2,3 **234**
Бутанол-1 **835**
Бутезин **368**
  пикрат **368**, **369**
Бутен-2 697
Бутилаллилмалоновая кислота, эфиры 615
Бутилацетат **852**
втор- и *трет*-Бутилбензолы 293
Бутиловый спирт **835**
  температура кипения 120
  теплота испарения 120
трет-Бутилхромат как окислитель 655, 668
Буше, метод получения аминов 451
Бюхнера воронки 78, 80, 100

Вагнера реакция 656
Вакуумметры 86 сл.
  Меерена 87
  Эдвардса 87
Вакуум-насосы 83 сл., 128
  водоструйные 85, **128**
  диффузионные 83, **85**, 86
  масляные 128
  молекулярные 83, 85
  поршневые 84
  ротационные 84
  Фольмера 86
Вакуум-эксикаторы 113, 114
Валериановая кислота **672**
Ванилин 98, **326**
Вербенол 666, **691**
Вербенон 666, **691**
Весы Мора 148
Вещества высококипящие, перегонка 130
Видмера колонны 133, 134, 135
Вигре колонна 133, 134
Виктория голубой В **777**
Вилькинсона и *Ферри* приборы 528, 529
Винил бромистый 562
Виниловые эфиры 564
Витамин B_1 **823**
Витамин К 669
Витта пластинки 78
Возгонка 43, 112
Вода 98
  реакции присоединения 567
  — — по двойной связи 563, 564
Водный голубой **778**
Водоотнимающие средства 354, 697, 698
Водород **168**
  осушители 96
  очистка 96, 168, 523
  перекись как окислитель 655, 669
  поглощение, измерение количественное 527
Водяной
  газ, состав 153
  пар, зависимость давления от температуры 128
Воронки
  Бюхнера 100
  делительные 77, 79
  для фильтрования с защитой от влаги и CO_2 100
  — — с обогревом 104
  — —с охлаждением 100
  капельные 77, 79, 572
  стеклянные сетчатые 78, 80
  фарфоровые 78, 80
  химические (стеклянные) 78, 79
  Шотта 78, 80
Воски, омыление 542
Восстановление 490 сл.
  азосоединений 496, 498
  альдегидов 493, 496, 499, 500, 525
  амальгамой натрия 490 сл.
  — цинка 499
  амидов кислот 531
  антрахинона и его производных 495
  ароматических соединений 493
  водородом 494, 522
  гетероциклических соединений 494
  гидроксильных групп 492
  гидросульфитом натрия 498
  двойных углерод-углеродных связей 491, 525
  енольных групп 492
  железом 496

Восстановление
иодистым водородом 499
карбоксильных групп 491, 492
карбоновых кислот 531
каталитическое 522 сл.
— по методу Сабатье и Сендерена 523, 525
кетонов 493, 525
лактонов 492
натрием и спиртом 492 сл.
нитрилов 494—496
нитрогруппы 524
нитрокарбоновых ароматических кислот 497
нитросоединений 494, 496, 497
окисей и гидроокисей 528
оксимов 493
оловом 494 сл.
по методу Бешена и Бринмейера 496
— — Буво и Блана 492 сл.
— — Кижнера—Вольфа 500
— — Клемменсена 499
сульфатом закисного железа 496
сульфидами натрия и аммония 498
хлористым оловом 494 сл.
цинком 497
эфиров карбоновых кислот 531
Вофатит Р 852
Вуда сплав 91
Вульфа склянка 100
Выветривание кристаллов 46
Высаливание 47
Высокомолекулярные ацильные производные ацетоуксусного эфира 620
Вюрца реакция 416 сл.

Габриэля реакция 432 сл.
Газы
адсорбция 48 сл.
очистка 84, 95 сл.
поглощение 95
растворимость в жидкости 47
сушка 95 сл.
d-Галактоза **766**
Галогениды органические, применение для реакции Гриньяра 638
Галоидалкилы, сушка 117
о-Галоиданилины 178
Галоидарилы, сушка 117
Галоидбензолы, алкилирование 294
Галоидирование 174 сл., 559 сл., 561 сл.
аномальное 560
влияние света 175
— температуры 175
гипогалоидными кислотами 178
каталитическое 174, 175
простых эфиров 178
фенолов 421
α-Галоидокислоты, гидролиз 540
Галоидопроизводные, гидролиз 539
Галоидотолуолкарбоновые кислоты 657
Галоиды, способность к реакциям галоидирования 174
Галоформенная реакция 179
Галоформы 179
Гаттермана—Коха реакция 298
Гваякол **460**
Геде, диффузионный вакуум-насос 86
Гейслера—Теплера насос 84
Гексанитроэтан как нитрующий агент 213
Гемпеля колонна 133, 134, 135
Генри закон 46, 48
Гентизиновая кислота **331**
Гентизиновый альдегид 326, 661
Гетероазеотропия 29, 66
Гетероазеотропная смесь, разделение на компоненты 29
Гетерозеотропия 26, 29
Гетерозеотропная смесь, разделение на компоненты 29
Гетерофазная система 26
Гетероциклические соединения
алкилирование 294
восстановление 494
окисление 657
сульфирование 248
Гиббс
правило фаз 19
треугольник концентраций 71, 72
Гидразин **855**
Гидразин-гидрат **856**
Гидразобензол **515**
Гидразосоединения 497, 498
Гидрирование 490 сл.
ароматических соединений 525
каталитическое 522 сл., 666
— под давлением 533 сл.
— по методу Розенмунда 531
Гидробензамид **755**
Гидрокоричная кислота **519**
электролитическое получение **520**
Гидроксиламин
как аминирующее средство 283
хлоргидрат 854
Гидроксиламинсульфокислот соли как аминирующие агенты 283
Гидроксильные группы, восстановление 492
Гидролиз 539 сл.
алкилированных β-дикетонов 621
амидов 543
ацеталей 542
в кислой среде 541
в щелочной среде 542
α-галоидокислот 540
галоидопроизводных 539, 540
глюкозидов 542
нитрилов 542
ортоэфиров 542
производных ацетоуксусного эфира 620
скорость 539
сложных эфиров 541 сл.
эфиров алкилмалоновых кислот 616
Гидрохинон 98, 495, **521**
дегидрирование 665
Гипогалоидные кислоты, галоидирование 178
Гипохлориты как окислители 655, 659
Гликоколь **401**
Гликолевая кислота **363**, 540, 658
Гликоль(и) 401, 493, 540, **547**, 656, 670
дегидратация 699, 731
диацетат **382**
окисление 665
перегруппировка 731, 732
разрыв углерод-углеродной связи 664

Глиоксаль 667, 668
Глифталевая смола 797
Глицерин **548**
Глицериновая кислота 658
Глицериновый альдегид 669
Глицин 401
Глутаровая кислота 717, **829**
  нитрил **830**
Глюкозиды, гидролиз 542
Глюкуроновая кислота 659
Голубой анилиновый **778**
Гомоазеотропия
  отрицательная 28
  положительная 27 сл.
Гомоазеотропная смесь, разделение на компоненты 28
Гомоазеотропы 67, 68
  двухкомпонентные 67
Гомозеотропия 27
Гомозеотропная смесь, разделение на компоненты 27
Гофмана перегруппировка 727 сл.
Гриньяра реакция 638 сл.
Гуанидин
  карбонат **745**
  нитрат **745**
2-Гуанил-4-оксихиназолин **804**

Давление
  измерение 128
  парциальное 24
  пониженное 128
  суммарное 24
Давление пара
  зависимость от внешнего давления 21
  — от поверхностного натяжения 21
  — от температуры 22, 23, 128
  над искривленной поверхностью 21
  насыщенного, зависимость от температуры 21 сл.
  — изменение с давлением 20
  смеси, зависимость от состава 24, 25
Дакина реакция 669
Дальтона закон 24
Дафтона колонны 133, 134
Двуокись углерода **166**
Деацетилирование этилового эфира ацилацетоуксусной кислоты 621
Дегалоидирование 696 сл.
  галоидоалканов 702
Дегидратация 696 сл.
  амидов 699
  гликолей 699, 731
  каталитическая 337 сл., 699
  оксикислот 699
  при помощи водоотнимающих средств 697
  солей алюминия 699
  спиртов 336 сл.
  — над окисью алюминия, влияние температуры 337
  — над прокаленными квасцами 338
  терпеновых спиртов 698
Дегидрацетовая кислота 634
Дегидрирование 664
Дегидрохолевая кислота 687
Дезоксихолевая кислота **760**
Декантация 98
Декарбоксилирование 715 сл.
  алкилмалоновых кислот 616
  условия реакции 715, 718
Деполимеризация полистирола 793
Десорбция 62
Дефлегмации степень 59, 139
Диаграммы
  давление пара—состав смеси 26, 27
  двойной системы, твердое тело—жидкость 34—39
  зависимости давления пара от температуры 22, 23
  кристаллизации двойных систем 34 сл.
  равновесия жидкость—пар 60
  состав—давление 26
  состав—температура при постоянном давлении 55
  сосуществования твердой и жидкой фаз 41
  темп. кипения—состав смеси 26—29
Диазония соли 458
Диазосоединения 453 сл., 476 сл.
Диазосоставляющие 476
Диазосочетание, условия реакции 478 сл.
Диазотирование 453 сл., 455 сл.
Диал **626**
Диалкилацетоуксусный эфир 617
п- и *м*-Диалкилбензолы 293
Диалкилмалоновые кислоты, эфиры 614, 615
Диалкилфосфиты 382
5,5-Диаллилбарбитуровая кислота **626**
Диаллилмалоновая кислота
  диэтиловый эфир **627**
  эфиры 615
Диаллилфталат **377**
α,β-Диальдегиды 668
п,п'-Диаминодифенилметан 769
2,4-Диаминонафтол-1 **765**
2,6-Диаминопиридин 287, 288, **289**
о-Дианизидин, диазотирование 455
Дианиловый синий G **487**
Диантрон 661
Диацетил **234**
п-Диацетилбензол 656
Диацетилэтилен 668
Диацетилянтарная кислота, диэтиловый эфир **622**
Диацетоновый спирт 591, **603**
Диацетоуксусный эфир 618
Дибензил **417**, 661
Дибензилиденацетон **601**
Дибензилкетон **720**
Дибензиловый эфир **737**
Дибензоил 98, 659
Дибензоилметан 542
Дибромацетилен 178
Дибромбензилиденацетон 542
п-Дибромбензол **190**
Дибромкарбоновые кислоты 177
Дибромнафталины **199**
3,5-Дибромпиридин **202**, **203**
1,3-Дибромпропан **829**
Дибромэтан 98, **568**
Дибутилфосфит **382**
Дибутилхлорфосфат **205**
Дигалоидоалканы
  отщепление галоида 702 сл.
  — галоидоводородов 700 сл.

Дигалоидокислоты, отщепление галоидоводородов 700 сл.
Дигептилацетоуксусный эфир 617
3,4-Дигидронафталин 703
Диеновый синтез 580 сл.
Диенофилы 580
Диены 580
Диизобутилфосфит **382**
Диизобутилхлорфосфат **205**
2,4-Диизопропилбензальдегид 298
м- и *п*-Диизопропилбензолы 298
1,2-5,6-Диизопропилиден-α-*d*-глюкофураноза **826**
Диизопропилфосфит **382**
Диизопропилхлорфосфат **205**
Дикарбоновые
кислоты 659, 717
— ненасыщенные и их эфиры 596
оксикислоты 658
β,β-Дикетокислоты 618
α- и β-Дикетоны 295, 564, 592, 596, 598, 599, 659, 667, 668
алкилирование и ацилирование 610 сл., 621
Дикетоянтарная кислота, эфир 668
Дикумариноил-3-метан 621
Дильса—Альдера реакция 580
Диметиламина хлоргидрат **236**
п-Диметиламиноанилин **514**
Диметиланилин 400
Диметилбензиламин **809**
3,5-Диметилбензойная кислота 659
2,3-Диметилбутадиен 583, 699
2,6-Диметилпиридин 718
2,6-Диметил-γ-пирон **635**
4,6-Диметил-α-пирон **637**
Диметилсульфат **399**
как алкилирующее средство 399, 400
4,5-Диметил-1,2,3,6-тетрагидрофталевая кислота, ангидрид **582**
Диметилфосфит **382**
2,2-Диметилциклогексанон 732
Ди-1-нафтилметан **323**
симм-Ди-α-нафтилмочевина 98
2,4-Динитроанилин **226**
диазотирование 456
1,5-Динитроантрахинон **230**
1,8-, 1,6- и 1,7-Динитроантрахиноны **231**
3,5-Динитробензойная кислота, температура плавления 98
о-, *м*- и *п*-Динитробензолы 98, 209, 215, **219**, **472**, 661
2,2′-Динитродифенил **739**
2,4-Динитродифениламин **226**
1,8- и 1,5-Динитронафталины 211, **221**, **222**
2,4-Динитронафтол-1-сульфокислота-7 **780**
Динитропропан 213
2,4-Динитротолуол **220**
2,4-Динитрофенол 211, **226**, **546**
Диоксан, очистка **161**
Диоксиацетона ацетат 663
Диоксибензойные кислоты **330**, **331**
2,5-Диокситерефталевая кислота **332**
2,4-Диоксихиназолин **805**
Дипион 297
Дипиридиламины **287**
Дипиридилы **287**
Дипропилфосфит **382**
Дипропилхлорфосфат **205**
Дис-азокрасители 477
Диспергирующие средства при эмульсионной полимеризации 787
Дистиллят
переменного состава 61, 62 сл.
постоянного состава 61
состав 58
Дисульфохлориды 249
Дитиокарбаминат аммония **822**
Дифенацилмалоновая кислота, эфиры 6
Дифенил 98
Дифениламин 98, 399
Дифенилдихлорметан **306**
Дифенилкетон **305**, **306**
Дифенилметан 318, **322**
Дифенилмочевина 98
Дифенилоксид **347**
Дифенилсульфон **252**
Дифенилуксусный альдегид 732
α,β-Дифенил-α-цианэтилен 593
Дифенилэтан **417**
Дифенилэтилен **650**, 697
Дихлорацетилен 178
2,6-Дихлорбензальдегид **197**
2,6-Дихлорбензилиденхлорид **197**
ω,ω′-Дихлор-*п*-ксилол 317
Дихлорметиловый эфир 317
Ди-(хлорметокси)-метан **322**
Дихлорнафталин 176
Дихлорнитроанилин, диазотирование 456
4,6-Дихлор-2-нитротолуол **193**
2,6-Дихлортолуол **465**
1,2-Дихлорэтан
как растворитель 248
физические свойства 140
Дициан **171**
Дициандиамид **745**
1,4- и 2,6-Дициклогексилнафталины 293
Дициннамоилметан
получение 2,2′-диоксипроизводных 612
— нитропроизводных 611
— 2,2′,4,4′-тетраоксипроизводных 612
Диэтаноламин **404**
Диэтиламин 401
Диэтиланилин **402**
Диэтилацетоуксусный эфир 617
Диэтилмалонат **364**
Диэтилмалоновая кислота, этиловый эфир 615
Диэтиловый эфир см. Этиловый эфир
Диэтилоксалат **361**
Диэтилсульфат как алкилирующее средство 399
Диэтилфосфит **381**
Диэтилхлорфосфат **205**
Дробная кристаллизация 106
Дульцин **748**
Дьюара сосуд 92, 128

Енолы 590
восстановление 492
таутомерное превращение в кетоны 590
Еноляты 610

Железо как катализатор 840
Жидкость(и)
несмешивающиеся, перегонка 29 сл.
перегретая 23 сл.
переохлажденная 32
с неограниченной растворимостью, перегонка 27 сл.
сушка 115
Жирара реактив 851
Жирноароматические
углеводороды, синтез 416
эфиры 341
Жиры, омыление 542, 549

Зайцева правило 696
Закипание 23
Закон
Генри 46, 48
Дальтона 24
Рауля 24, 48
— отрицательное отклонение 25, 26
— положительное отклонение 25
Зандмейера реакция 458, 578
«Запекания» реакция 244, 265
Затвердевание 32 сл., 41 сл.
кривые 33, 34, 39, 42
теплота 32
Затвор ртутный 94
Зеотроп 65
касательный 68
почти касательный 65, 68
Змеевик для обогрева воронки 104

Изатин 682
Изоамилацетат **359**
β-Изоамилен **705**
Изобара
адсорбции 49
фракционной перегонки 57, 58
Изобутилметиламин 401
Изобутиловый спирт 833
Изовалериановая кислота **672, 840, 842**
Изовалериановый альдегид **841**
Изодегидрацетовая кислота **636**
этиловый эфир **636**
Изомасляная кислота **183, 671**
ω-Изонитрозоацетофенон **239**
Изонитрозометилэтилкетон **235**
n-Изопропилбензальдегид 298
Изопропилбензол 293, 294
1,2-Изопропилиден-5,6-ангидро-α,*d*-глюкофураноза **825**
1,2-Изопропилиден-α,*d*-глюкофураноза **826**
1,2-Изопропилиден-6-(*n*-сульфотолил)-α, *d*-глюкофураноза **827**
Изопропил иодистый 420, 421, **427**
Изопропиловый спирт 505
Изостера адсорбции 49
Изотерма
адсорбции 49, 50
Лэнгмюра 50
Иод
присоединение по двойной связи 560
— по тройной связи 561
Иодалкилы 180
Иодангидриды кислот 423
Иодацетон 180
Иодбензол 180, **462**
2-Иодгексан 421
Иодгидрины 563
Иодирование 179 сл., 420, 560, 561
Иодирующие средства 420
Иодистоводородная кислота **165**
Иодистый водород **164, 420**
Иодкарбоновые кислоты 180
Иодкетоны 180
Иодметилирование 319
Иодная кислота как окислитель 655, 664
Иодноватая кислота как окислитель при иодировании 179
Иодное число 839
Иодоформ 179, **184**, 715
α-Иодуксусная кислота 180
Ионообменная смола как катализатор 852
Испарение 20 сл.
кривая 26, 27

Кали едкое как осушитель 116, 117
Калий
ацетат безводный **383**
перманганат как окислитель 655, 656
углекислый как осушитель 117
циановокислый 751
Кальций
ацетат 850
карбонат (безводный) как осушитель 116
окись как осушитель 115—117, 157
сернокислый как осушитель 115—117
хлористый как осушитель 115, 117
Камфара 660
Камфен 734
Капиллярная конденсация 50, 51
Капилляры стеклянные **119**
для определения температуры плавления 144
Карбазол **740**
о-Карбоксибензофенон **307**
5-Карбокси-4,6-диметил-α-пирон **636**
Карбоксилирование
влияние условий реакции на выход 329
фенолов 328 сл.
Карбоксильные группы, восстановление 492
Карбонильные группы, восстановление 491
Карбоновые кислоты 540, 542, 643, 644, 658, 662, 666
бромирование 176 сл.
восстановление 491, 492, 531
хлорирование 176 сл.
5-Карбэтокси-4,6-диметил-α-пиронон **636**
Каро кислота как окислитель 655, 660
Кассиевое масло 600, **601**
Катализ 832 сл.
аппаратура 834
Катализаторы 832
активность 522 сл., 832
алкилирования 291, 294
альдольной конденсации 591
аминирования 283
выбор 832
галоидирования 174, 175, 423
гидрирования 522, 666
гидролиза 540—542

Катализаторы
дегалоидирования 700
дегидратации 337, 697, 699
декарбоксилирования 717, 718
кетонного расщепления β-кетоэфиров 620
кислотного расщепления β-кетоэфиров 620
многокомпонентные 833
носители 523
окисления 658, 661, 665, 666, 842
отравление 523, 834
пинаколиновой перегруппировки 731, 733
полимеризации 786
потеря активности 834
при реакции Вюрца и Фиттига—Толленса 416
присоединения галоидоводородов 562
— кислорода 563
— — и воды 563
— кислот 564
промотирование 522 сл.
реакции замещения гидроксильной группы на галоиды 419
— Скраупа 723
регенерация 528, 529
сульфирования 243, 246
цианэтилирования 586
эмульсионной полимеризации 788
Каталитическое
восстановление 522 сл.
гидрирование 490 сл., 533 сл.
Келикера склянка 182
Кетены как ацилирующие средства 390
Кетоальдегиды 667, 668
5-Кетоглюконовая кислота 659
Кетоенолы
алкилирование 614
ацилирование 614
галоидмагниевые соли 613
—— алкилирование и ацилирование 611
количественное определение 613
медные соли 612
—— алкилирование 611
—— ацилирование 611, 614
натриевые соли 612
—— алкилирование 611, 613
—— ацилирование 611, 614
этоксимагниевые соли 613
—— алкилирование и ацилирование 611, 614
Кетокислоты 296, 543, 564, 621, 656, 659
Кетолы 591
Кетонное расщепление 620
Кетоны 291, 295, 297, 491, 539, 564, 621, 640, 645, 660, 666
бромирование 177 сл.
восстановление 491, 493, 499, 500, 525
выделение 567
ненасыщенные 592
окисление 660
осушители 117
хлорирование 177 сл.
5-Кеторамноновая кислота 659
Кетоспирты 658
Кетотрикарбоновая кислота, эфиры 618
7-Кетохолестерилацетат 669
β-Кетоэфиры 596 сл.
реакции циклизации 634
условия получения 598
Кижнера—Вольфа реакция 500
Кизельгур, адсорбционная способность 104
«Кипелки» (кипятильники) 24, 119
Кипения температура 22
определение 144 сл.
— макрометодом 146 сл.
— методом Сиволобова 147
— — Эмиха 147
Кислород
абсорбенты 168
воздуха как окислитель 655, 665
осушители 96
очистка 96
присоединение по двойной связи 563
Кислота(ы)
баварская 269
безопасность работы 151
восстановление 491
замещение гидроксила на галоид 422 сл.
Каро 655, 660
Клауса—Иммеля 262
Коха 823
органические 539, 621, 656, 661, 666
— как ацилирующее средство 389
— нитрование 210
— осушители 117
Тобиаса 266
Шеффера 268
H-Кислота 823
качественная реакция 485
γ-Кислота
диазотирование 457
качественная реакция 485
G- и *R*-Кислоты 269
разделение 271
Кислотное расщепление 620
Кислотный красный С 483
Кислотный оранжевый 481
Клайзен
внутримолекулярная конденсация 634
колбы 77, 440
реакция 596 сл.
способ получения эфиров 341
Клаузиуса—Клапейрона уравнение 22
Клауса—Иммеля кислота 262
Клемменсена реакция 499
Кневенагеля—Дёбнера реакция 595 сл.
Кобальта абиетинат 692
Колбы 75 сл.
двугорлые 76
для отсасывания (Бунзена) 76
Клайзена 77, 440
конические (Эрленмейера) 75, 76
круглодонные 75
Кьельдаля 145
перегонные 77, 118
плоскодонные 75
трехгорлые 76
Фаворского 77
Колонки поглотительные 96
Колонна(ы)
Вигре 133, 134
Видмера 133, 134, 135

Колонна(ы)
Гемпеля 133—135
Дафтона 133, 134
орошения 139
перегонные (ректификационные) 30, 58, 133
— мертвый объем 64
— наполнение 133
— насадки 135 сл.
— определение эффективности 140
— орошение 132
— степень дефлегмации 132
— теплоизоляция 133
— число теоретических тарелок 60
— эффективность 131, 132
хроматографические 52, 53
Юнга 134
Кольбе реакция 328 сл.
Кольца
Лессинга 135, 136
Рашига 135, 136
Конго красный 477
Конденсация 20
альдольная 590, 591
ацетоуксусного эфира 620
ацилоиновая 598
бензоиновая 599 сл.
внутримолекулярная 634
капиллярная 50, 51
кривые 26, 27
кротоновая 592 сл.
на пористых поверхностях 21
реакции 590 сл.
скорость 20
сложноэфирная 596
Конденсирующие средства 592—595
Коновалова правило 26
Константы физические, методы определения 143 сл.
Контактные синтезы 832 сл.
Коричная кислота 594, **604**
Коричное масло 600, 601
Коричный альдегид **600**
Коха кислота 823
Коэффициент
распределения 46
расширения стекла 74, 75
Красители 769 сл.
Крахмал, окисление иодной кислотой 665
п-Крезилацетат **376**
Кривые
зависимости упругости разложения кристаллогидратов от температуры 45
затвердевания 33, 34, 42
— построение 42
— с максимумом 39
— с минимумом 39
испарения 26, 27, 43
конденсации 26, 27
охлаждения 42
плавления 33, 43
— построение 42
— с максимумом 39
— с минимумом 39
растворимости 34
характеристические 26
элиминации 143
Кристаллизация 32 сл., 69 сл., 101 сл.
в атмосфере инертного газа 107
дробная 106
из смешанных растворителей 105
низкоплавких веществ 105 сл.
правило замещения 70
смесей 33 сл., 106
трехкомпонентных систем 71
фракционная 43
Кристаллические тела 32, 33
Кристаллогидраты, зависимость упругости разложения от температуры 45
Кристаллоза **818**
Кристаллообразование 104
Кристаллы 32, 33
выветривание 46
отделение 105
расплывание 45
сушка 105
Критическая точка 22
растворения 37
Кротоновая конденсация 592 сл.
Кротоновый альдегид **836**
количественное определение 839
асимм-м-Ксиленол 325
п-Ксилиленгликоль **544**
о- и *п*-Ксилилендихлорид **320, 322**
Кумаринкарбоновая-3 кислота **607**
анилиновая соль **607**
(Кумариноил-3)-уксусная кислота, медная соль этилового эфира 619
Куминовый альдегид 668
Кьельдаля колба 145

Лабораторное оборудование 75 сл.
Лаки 791
Лактон 2,4-дикетопентанкарбоновой кислоты **635**
Лактоны 660
монооксикарбоновых кислот, восстановление 492
Левулиновая кислота **766**
Лейкарта реакция 399 сл., 410 сл.
Лейкооснования
кубовых красителей 499
трифенилметановых красителей, окисление 667
Лейкохинизарин **781**
Лессинга кольца 135, 136
Либиха холодильник 120
Лигроин 159
физические свойства 102
Лимонен 698
Лимоненэритрит 656
Линзы Стедмана 136
Линия концентрации 60
Линтерс 372
Лэнгмюра
изотерма 50
формула 32

Магний
амальгамированный 504
для реакции Гриньяра 640
металлический как обезвоживающее средство 158
сернокислый как осушитель 115, 117
Магнийорганические соединения 638

Мак-Леода манометр 87
Малапрада реакция 655, 664
Малахитовый зеленый **771**
карбинольное основание 772
лейкооснование **772**
Малеиновая кислота 666, 699
гликолевый эфир **794**
Малил **626**
Малоновая кислота, диэтиловый эфир **364**
алкилирование и ацилирование 610 сл..
этоксимагниевая соль 613
Маноза 658, 669
Манометр
Мак-Леода 87
Мозера 88
ртутный 86, 87
укороченный (дифференциальный) 128
Маностаты 129
Марганец
изовалериановокислый как катализатор 842
уксуснокислый как катализатор 842
Марковникова правило 561, 562
Масляная кислота, анилид 390
Масляный альдегид **838**
определение 839
Медицинская помощь
при ожогах
— — кислотами 151
— — тепловых 149
— — химических 151
— — щелочами 151
при отравлении 153
— — амиловым спиртом 154
— — аммиаком 154
— — анилином 154
— — ацетоном 154
— — бромом 154
— — двуокисью серы 154
— — кислотами 154
— — метиловым спиртом 154
— — окислами азота 153
— — окисью углерода 153
— — сероводородом 153
— — синильной кислотой 154
— — солями бария 155
— — — мышьяка 155
— — — ртути 155
— — — свинца 155
— — формалином 154
— — фосгеном 154
— — фосфором 155
— — хлором 154
— — щелочами 154
при порезах 152
при ранениях 152
Медь
в порошке 171
— — активирование 740
карбонат основной 837
— — осаждение на пемзе 837
однобромистая **170, 467**
однохлористая **170, 465, 466, 468, 471**
сульфат безводный 172
— кристаллогидраты 44, 45
хромит как катализатор 531
цианистая **170**
Меерена вакуумметр 87
Мезитила окись 592, **603**, 698
Мезитилен 592
Мезитиленовая кислота 659
Мейер Н., метод сульфирования 243
Мел, адсорбционная способность 104
Ментон 658
2-Меркапто-4-метил-5-(β-ацетоксиэтил)-тиазол 822
Метакриловая кислота, метиловый эфир **706**
жемчужная полимеризация **791**
полимеризация в парафиновом масле **791**
Метальдегид **790**
Метаниловая кислота **259, 284, 534**
Метанол, см. Метиловый спирт
Метиламина хлоргидрат **727**
Метиланилин 400
6-Метил-3-ацетил-α,γ-пиронон **634**
Метилацетоуксусный эфир 618
п-Метилацетофенон 296
п-Метилбензальдегид 298
Метилбензилацетоуксусный эфир 617
Метилбензилкетон 718
о- и *п*-Метилбензилхлориды 318
Метилбензоилацетон 621
2-Метилбензотиазол **763**
2-Метилбутен-2 696, 698, 700, **705**
3-Метилбутен-1 696, 700
2-Метилбутен-2-ол-1 667
1-Метил-4-*трет*-бутилбензол 302
β-Метилвалериановая кислота 716
Метилгептаналь 717
Метилглиоксаль 667
Метилдеканаль 717
Метилдифенилкарбинол **650**
1-Метил-2-изопропилэтилен 733
Метил иодистый **424**
Метилирование 338
диметилсульфатом 400
формальдегидом 400
α-Метилкоричная кислота **605, 606**
β-Метилкоричная кислота **742**
этиловый эфир **742**
2-Метилнафталинсульфокислота-6 (натриевая соль) **279**
Метил-β-нафтилкетон **309**
2-Метилнафтохинон-1,4 670, **681**
Метиловый спирт **833**
безопасность работы 154
окисление 666
очистка 158
физические свойства 102, 120
3-Метилпиразол 657
6-Метилпиронон **635**
2-Метилпропен 697, 700
Метилпропилацетоуксусный эфир 617
Метил-ω-сульфонаты 478
Метилфенилкетон **303, 304**
β-Метил-β-фенил-β-оксипропионовая кислота, этиловый эфир **742**
1-Метил-1-фенилэтилен 698
8-Метилхинолин 722
Метилхлорметиловый эфир **322**
(1-Метилциклопентил-1)-метилкетон 733
Метилэтилфенилкарбинол **645**
Метиляблочная кислота 659
Метиновые группы, окисление 657
о-Метоксибензонитрил **471**

α-Метоксиизомасляная кислота **574**
о-, *м-* и *п*-Метоксикоричные кислоты 594, **606**
о-Метоксифенилдиазония борофторид **469**
4-Метокси-α-хлорпропилбензол 319
4-Метокси-α-хлорэтилбензол 319
Метол 400
Мешалка 93
магнитная 94, 95
металлическая лопастная 93, 94
способ крепления 93
Хершберга 93
центробежная 93
Микрокристаллы 33
Миртеналь 668, **689**
Миртеновая кислота 669, **690**
Миртенол 668, **689**
Михаэля реакция 586
Мозера манометр 88
Молекулярная перегонка 31, 141 сл.
Молярная теплота парообразования 21
Монобромацетон 178
Моногалоидалканы, отщепление галоидоводородов 700 сл.
Моногалоидокислоты, отщепление галоидоводородов 700 сл.
Монокарбоновые α-галоидокислоты 715
Монокарбоновые кислоты 715, 716
Мононадсерная кислота как окислитель 660
Мононадфталевая кислота **662**
как окислитель 655, 662
Монооксилимонен 662
Моносульфокислоты 244
хлорангидриды 244
Моносульфохлориды 249
Монохлорацетон 177
Моноэтаноламин **404**
Мора весы 148
Мортона прибор 125
Мочевина 98, **549**
качественное определение 752
нитрат **748**, **806**
Мочевиноформальдегидная смола **793**
газонаполненная **793**
Муравьиная кислота 664
этиловый эфир **357**, **358**
Мыло **548**
определение количества свободной щелочи 549
Мытье приборов 88 сл.
Мышьяка соли, безопасность работы 155
Мышьяковая кислота **449**

Нагревание 90 сл.
лампой накаливания 91
с обратным холодильником 121
Нагревательные «плащи» 119
Надбензойная кислота 662
как окислитель 655, 662
Надсерной кислоты калиевая и аммониевая соли как окислители 661
Надуксусная кислота как окислитель 655, 662
Найлон 785, **796**
Найлоновая нить **797**
Насадка(и)
для перегонных колонн 135 сл.
«ласточкин хвост» 82
Насосы вакуумные 83 сл., 128
водоструйные 85, 128
Гейслера—Теплера 84
диффузионные 83, 86
масляный 128
молекулярные 83, 85
поршневые 84
ротационные 84
Фольмера 86
Насыщенный пар
давление 20
зависимость давления от температуры 21 сл.
Натрацетоуксусный эфир 622, **623**
Натр едкий как осушитель 116, 117
Натрий
алкоголят 599
ацетат безводный **172**, **373**, **383**
висмутат как окислитель 655, 665
металлический как обезвоживающее средство 116, 117, 158
многосернистый 518
порошкованный 599
сернокислый как осушитель 115—117
Нафталин 98
ацилирование 297
галоидирование 176
гидрирование каталитическое 834
нитрование 211
окисление 666
сульфирование 245, 246
β-Нафталинсульфокислота
кальциевая соль **255**
натриевая соль **254**
Нафтиламины 98, **451**, **513**
сульфирование 246, 247
β-Нафтилацетат **377**
Нафтионовая кислота **264**
β-Нафтойная кислота 660
α-Нафтол 98
сульфирование 247
β-Нафтол 98, **444**
качественная реакция 482
количественное определение 180
метиловый эфир **343**
сульфирование 248, 271
этиловый эфир **344**
Нафтоловый желтый **780**
1,2-Нафтохинон **683**
Нейбауэра и *Флатова* реакция 661
Ненасыщенные кислоты 595, 699, 700
эфиры 593
Ненасыщенные соединения 416, 540
активированные 565
качественная проба 559
присоединение воды 564
— галоидоводородов 561
— кислорода 563
— — и воды 563
— кислот 562—564
— озона 563
Неролин **343**
новый **344**
Никелевые катализаторы 523 сл.
активность 523
парафинированный 524
осажденный на асбесте 523
скелетный 524, 529, 530
Никеля формиат **524**

Никотиновая кислота **686**
Нитраты
органические как нитрующие агенты 208, 212
щелочных металлов как нитрующие агенты 208, 212
Нитрилы 458, 644, 699
восстановление 494—496
гидролиз 542
ненасыщенные 593, 596
4- и 5-Нитро-2-аминоанизолы **229**, **230**
п-Нитро-ω-аминоацетофенон, хлоргидрат **820**
4-Нитро-2-аминобензойная кислота **800**
5-Нитро-2-аминометоксибензол **229**
4-Нитро-2-аминотолуол 283, **800**
о-Нитроанизол **346**
Нитроанилины **518**, **553**
диазотирование 455, 456
п-Нитроантраниловая кислота **800**
1-Нитроантрахинон **231**
Нитроантрацен 212
4-Нитро-2-ацетаминобензойная кисл. **801**
Нитроацетанилиды 212, **228**
4-Нитро-2-ацетиламинотолуол **801**
Нитроацетиланизидины **229**
п-Нитроацетофенон **673**
Нитробензальдегиды **226**, 659, 660, **754**
Нитробензоилмалоновая кислота, эфиры 616
Нитробензойные кислоты 98, **227**, **228**, 658, 659, 660, **678**
Нитробензол 98, **214**, 655
очистка 160
м-Нитробензолсульфокислота **259**
анилид **396**
м-Нитробензолсульфохлорид **279**
количественное определение 397
п-Нитро-ω-бромацетофенон **821**
Нитрование 208 сл.
азотистой кислотой 213
азотной кислотой 209
алифатических соединений 210, 213
ароматических альдегидов 210
— аминов 211
— кислот 210
— соединений 209, 210—213
влияние перемешивания 209
— температуры 208
лабильных соединений 209
нитратами в присутствии уксусного ангидрида 212
— щелочных металлов и H_2SO_4 212
смесью азотной и серной кислоты 211
фенолов 210
четырехокисью азота 213
эфирами азотной кислоты 212
Нитрогруппа 208
восстановление 495, 524
Нитрозирование 233 сл.
высокомолекулярных аминов 234
фенола 233
Нитрозоамины 234
Нитрозобензол 233
Нитрозогруппа 233
п-Нитрозодиметиланилин 234
хлоргидрат **237**
Нитрозокрезол 234
N-Нитрозометиланилин 234
п-Нитрозо-N-метиланилин 234
α-Нитрозо-β-нафтол **240**
Нитрозонитробензолы 660
Нитрозосоединения 660
алифатические 233
ароматические 233
третичные 233
п-Нитрозотолуол 233
Нитрозофенолы 234, **235**, **517**
Нитрокарбоновые ароматические кислоты, восстановление 497
п-Нитрокоричная кислота 210, **552**
нитрил **711**
Нитрометан 213, **441**, 715, 716
1- и 2-Нитро-2-метилпропаны 213
Нитромочевина **806**
α-Нитронафталин 211—213, **218**
Нитронафтолы 211
Нитрония ион 211
3-Нитро-4-оксибензальдегид 212
3-Нитро-4-оксибензойная кислота 213
2-Нитропропан 213
5-Нитросалициловая кислота 213
Нитросоединения 661, 670
аминирование 283
восстановление 494, 496—498
ненасыщенные 593
Нитротолуолы **215**
зависимость температуры кипения от давления 193
обезвоживание 194
разделение 216
п-Нитрофенилдиазоний
сернокислый **467**
хлористый **576**
2-Нитрофенилметиловый эфир **346**
м-Нитрофенилнитрометан 210
п-Нитрофенилуксусная кислота 210
Нитрофенолы 209—212, **222**, 545
Нитрохлорбензолы **224**, 578
Нитроцеллюлоза **371**
Нитроэтан 716
Нитроэтилбензолы **217**
Нитрующая смесь 208, 211, 213
Нитрующие агенты 208
Нож для точки сверл 83
Носители для катализаторов 523

Обезвоживание 44, 46
жидкостей 117
магнием 158
натрием 158
Обогреватель воронки 104
Ожоги
глаз 152
кислотами 151
тепловые 149 сл.
химические 151 сл.
щелочами 151
Озон
как окислитель 655, 666
присоединение по двойной связи 563
Озониды 563, 666
Озонолиз двойных связей 666
Окиси органические 662
Окисление 655 сл.
азотной кислотой 658
алифатических соединений 666
алициклических соединений 659

Окисление
альдегидов 656, 662 666, 669
— каталитическое 842
альдегидоспиртов 658
аминов 658, 661, 667
ароматических соединений 657—661, 667
ацилоннов 665
бензола 666
трет-бутилхроматом 668
висмутатом натрия 665
в кислой среде 670
в нейтральной среде 661, 662, 669
в щелочной среде 661, 669
гетероциклических соединений 657
гипохлоритами 659
α-гликолей 665
двуокисью свинца 666
— селена 667
иодной кислотой 664
кетонов 660
кислородом 665
кислотой Каро 660
лейкооснований трифенилметановых красителей 666
метанола 666
метиновых групп 657
мононадфталевой кислотой 662
надбензойной кислотой 662
надуксусной кислотой 662
нафталина 666
озоном 666
окислами азота 659
окисью серебра 669
оксикетонов 659
оксикислот 659, 665
перекисью водорода 669
перманганатом калия 656, 657
персульфатами 661
по реакции Малапраде 664
— — Оппенауэра 670
сахаров 665
спиртов 656—660, 664, 666, 668—670
тетраацетатом свинца 662
толуола 666
фенолов 661
хлоратами 660
хромовой смесью 657
хромовым ангидридом 657
четырехокисью осмия 670
Окислители 655 сл.
активность 655
Окись углерода **167**
Оксалиламиногуанидин **764**
Оксиальдегиды 325, 669, 754
Оксиацетона ацетат 663
о- и *п*-Оксибензиловые спирты **747**
Оксибензойные кислоты 328
зависимость выхода от условий реакции 329
Оксигидрохинон **574**
триацетат **575**
Оксикетоны 299, 300, 591, 600
окисление 659
Оксикислоты 328 сл., 540, 543, 658
окисление 659, 665
отщепление воды 199, 696 сл.
Оксиметилмочевина **408**
Оксимы, восстановление 493
2-Оксинафталиндисульфокислота-6,8 (калиевая соль) **269**
2-Оксинафталиндисульфокислота-3,6 (натриевая соль) **269**
2-Оксинафталинсульфокислота-1 **266**
2-Оксинафталинсульфокислота-6 (натриевая соль) **268**
2-Оксинафтойный-1 альдегид **326**
Оксинитробензойная кислота 211
1-Окси-2- и 4-нитрозонафталины 233
5-Оксипиколиновая кислота **333**
зависимость выхода от условий реакции 329
3-Оксипиридин **446**
Оксисульфокислоты 250
α-Оксифенилкротоновая кислота 543
8-Оксихинолин, темп. плавления 98
[1-Оксициклогексил-1]-уксусная кислота, этиловый эфир **812**
Оксиянтарная кислота 540
Октаацетилсахароза **372**
Октен 698
Октилацетилен 701
Октилен 662
Олеум 170
как сульфирующий агент 243, 270
Омыление 542
восков 542
жиров 549
Омыления число 549
Оппенауер, реакция окисления 670
Оранж II **481**
Орошение
колонны 132, 139
степень 139
Ортаниловая кислота **257**
Ортомуравьиная кислота, этиловый эфир **384**
Ортоэфиры, гидролиз 542
Орхидея **367**
Осмия четырехокись как окислитель 655, 670
Осушители 44 сл., 52, 96, 115 сл.
газов 96
для органических соединений 117
применяемые при перегонке 115
Отравления 153
Охлаждающие смеси 128
Охлаждение 92
кривые 42
Очистка
газов 95 сл.
органических веществ 101 сл.
растворителей 156 сл.

Палладиевая чернь **526**
Палладиевый катализатор 525
осажденный на активированном угле **525, 526**
— на сульфате бария **525, 531**
регенерация 529
Пар водяной
зависимость давления от температуры 128
насыщенный 57
перегретый 57, 125
Паральдегид **789**
Пararозанилин **769**
Парафинирование посуды 470

Парафиновое масло, температура разложения 146
Параформальдегид **788**
Парафуксин **769**
Паровик 123
Парообразование 23
внутренняя теплота 21
молярная теплота 21
скорость 20
Пароперегреватели 125
Парциальное давление 24
Паук 127
Пеларгоновая кислота 716
Пемза, очистка 837
Пентабутирилглюкоза 356
Пентафенилацетофенон **583**
Пентен-1 и -2 697, **706**
Пентен-2-сульфокислоты-2 и -3 250
Пербромид бромгидрата пиридина **202**, **203**
Перегонка 20 сл., 55, 117 сл.
адиабатическая 133
азеотропная 66, 117
анализ результатов 142
высококипящих веществ 130
молекулярная 31, 141 сл.
над осушителями 115
несмешивающихся жидкостей 29 сл.
периодическая 59 сл., 63 сл.
под уменьшенным давлением 30, 125 сл., 129
понижение температуры кипения 56, 57
прибор с эффективностью около 80 теоретических тарелок 137 сл.
с водяным паром 30, 56 сл., 122 сл.
— — — насыщенным 57
— — — непрерывная 123 сл.
— — — перегретым 57, 125
— — — прибор 253
— — — с двуступенчатым охлаждением 122
скорость 132
смесей 24 сл.
теоретические основы 55 сл.
типовой прибор 136, 137
фракционная 30, 57 сл., 131 сл.
— изобара 57, 58
— под уменьшенным давлением 139
Перегонная колонна 58
Перегревание жидкости 23
Перегруппировка
бензидиновая 730
Гофмана 727 сл.
пинаколиновая 731
ретропинаколиновая 731
Фишера—Геппа 234
Фриса 297, 299 сл.
Перекиси
качественное определение в этиловом эфире 156
удаление из эфира 156
Перемешивание 92 сл.
Переохлажденная жидкость 32
Переэтерификация 621
Перитектическая точка 41
Перкина
приемник 127
реакция 593
Персульфаты как окислители 655, 661
Перхлорнафталин 176
Петролейный эфир
очистка 159
физические свойства 102
Пикнометры 148
Пиколиновая кислота 668
Пикрат бутезина 368, 369
Пикриновая кислота 211, 541
Пинаколин **505**, 731, **734**
Пинаколиновая перегруппировка 731
Пинаколиновые спирты 733
Пинакон **505**, 731
гидрат **504**
Пиперидин **534**
Пиридин
аминирование 287
бромгидрат **202**, **203**
обезвоживание 117
очистка 160
физические свойства 102
Пиридинкарбоновая кислота 657
Пиридинсульфокислота-3 (аммониевая соль) **275**
Пировиноградная кислота 718, 719
Пирокатехин 661, 669, **753**
Пирослизевая кислота 737
α-Пирролальдегид 326
Пистолет (прибор для сушки в вакууме) 114, 115
Плавление 32 сл.
кривые 33, 43
— построение 42
— с максимумом 39
— с минимумом 39
под слоем растворителя 37
температура 98, 144 сл.
теплота 32
Пластинка(и)
Витта 78
стеклянные пористые 79
Платиновая чернь 525
Платиновый катализатор 525
осажденный на угле 525, 526
по Адамсу 525
регенерация 529
Платинохлористоводородная кислота 525
Платины окись 525
Плотность, определение 148
Поверхностно-активные вещества 48
Поглощение газов 95
Полиадипиновая кислота, гликолевый эфир **795**
Полиазеотропные системы 66
Полиалкилбензолы, формилирование 298
Полиамид **796**
Поливинилхлорид хлорированный 790
Поликетокислоты, эфиры 617
Поликонденсация 784 сл.
Полимеризация 707, 785
в блоке 786
в массе 786, 792
в парафиновом масле 791
в растворителях 787
в эмульсии 788
жемчужная 786, 791
стирола в массе 792
Полинитропроизводные парафиновых углеводородов 210

Полинитрофенолы 211
Полистирол деполимеризация **793**
Полиэтиленсульфид **792**
Порезы, первая медицинская помощь 152
Пористые
поверхности, конденсация пара 21
тела, сушка 21
Посуда химическая 75 сл.
Правило
Алдера 581
Зайцева 696
замещения 70
Коновалова 26
Марковникова 561, 562
Траутона 23
фаз (Гиббса) 19
Пресс для выжимания натриевой проволоки 156, 157
Приборы
Вилькинсона и Ферри 528, 529
для взбалтывания 528
для возгонки 112, 113
для высушивания кристаллов 105
для запекания 265
для кристаллизации в атмосфере инертного газа 107
для нагревания с одновременным перемешиванием 122
для непрерывной перегонки с водяным паром 124
для определения температуры кипения 147
— — — плавления 145
для отгонки растворителя в вакууме 108
для перегонки высококипящих веществ 130
— — молекулярной 142, 143
— — на колонне с эффективностью около 80 теоретических тарелок 137 сл.
— — низкокипящих растворителей 156, 157
— — под уменьшенным давлением 126, 129
— — при атмосферном давлении 118
— — растворителей 151
— — с водяным паром 122—124, 253
— — типовой 136, 137
для поглощения газов 95
для проведения реакции при перемешивании 94
для сушки в вакууме 114
для хлорирования 181, 186
для экстракции жидкостей 110—112
— — твердых веществ 111, 112
Мортона 125
на шлифах 80
с обратными холодильниками для нагревания 121
с электромагнитной мешалкой 527
Приемники 120, 127
Перкина 127
Присоединение галоидоводородов 561
Пробирки для отсасывания 76
Пробки 82 сл.
корковые, обработка 82, 83
пластмассовые 127
резиновые, обработка 82, 83
Промоторы 523, 833
Пронтозил красный **480**
Пропен 697, 700
n-Пропилбензальдегид 718
2-Пропионил-6-метоксинафталин **310**
Пропионилнеролин **310**
Пропионовая кислота, анилид 390
Протокатеховый альдегид 326
Прямой бордо 478, **485**
Прямой диазочерный С 478, **483**
n-Псевдоамилфенол **314**
Псевдогликоли 664

Р*аабе* турбинка 92
Равновесие
подвижное 20
фазовое 20
Разделение веществ химическое 109
Разложения упругость 44, 45
Ранения, первая помощь 152
Расплывание кристаллов 45
Растворение 103
критическая точка 37
Растворенное вещество 33
Растворимость 103
газов в жидкости 47
кривая 34
Растворитель(и) 33
безопасность работы 150
очистка 156 сл.
подбор 101 сл., 108
при алкилировании 294, 399, 611
при ацилировании 611
при бромировании 175
при галоидировании 421—423, 559
при гидрировании 528, 531
применение в хроматографии 53
при окислении азотной кислотой 658
— — двуокисью селена 667
— — четырехокисью осмия 670
при реакции Вюрца и Фиттига—Толленса 416
— — Гриньяра 639
— — Клайзена 598
— — Чичибабина 287
при хлорировании 175
при цианэтилировании 586
сушка 156 сл.
удаление 107
физические свойства 102, 120
Раствор насыщенный 33, 34
Рауля закон 24, 48
отрицательное отклонение 25, 26
положительное отклонение 25
Рашига кольца 135, 136
Реактив Жирара (Шиффа) 851
Реакция
альдолизации 590
Вагнера 656
Вюрца 416 сл.
Габриэля 432 сл.
Гаттермана—Коха 298
Гриньяра 638 сл.
Дакина 669
дегидрирования 664
диазосоединений 453 сл.
Дильса—Алдера 580

Реакция
замещения 432 сл.
— активных атомов водорода 663
— галоида на аминогруппу 432
— — на ацетил 435 сл.
— — на нитрильную группу 436 сл.
— — на нитрогруппу 441
— гидроксильной группы на аминогруппу 451
— — — на галоид 419 сл.
— диазогруппы 458
— сульфогруппы на аминогруппу 447 сл.
— — на галоид 450
— — на гидроксильную группу 442 сл.
Зандмейера 458, 578
Клайзена 596 сл.
— обратимость 597
— растворители 598
Кневенагеля—Дёбнера 595 сл.
Кольбе 328 сл.
конденсации 590 сл.
Лейкарта 399 сл., 410 сл.
Малапраде 655, 664
Михаэля 586
Нейбауэра и Флатова 661
Оппенауера 670
отщепление элементов воды 696 сл.
Перкина 593
присоединения 559 сл.
— аммиака и аминов 565
— ацетооксигрупп 663
— бисульфита натрия 567
— воды 564, 567
— галоидоводородов 561
— озона 563
— кислорода 563
— — и воды 563
— кислот (HOX) 562
— — органических 563, 564
— спиртов 565, 567
— цианистого водорода 567
Реймера—Тимана 325 сл.
Реформатского 742, 812
Рида 249
Турского 283 сл.
Ульмана 740
Фиттига—Толленса 416 сл.
Фриделя—Крафтса 291 сл.
циклизации 634 сл.
Чичибабина 287 сл.
Шоттен—Баумана 356
Якобсона 251
Регенерация катализаторов 528, 529
β-Резорциловая кислота **330**
Реймера—Тимана реакция 325 сл.
Ректификация 30
Ренея никель 529
Реометры 835
Ретропинаколиновая перегруппировка 731
Реформатского реакция 742, 812
Рида реакция 249
Розенмунд, метод каталитического гидрирования 531
Розе сплав 91
Ртути соли, безопасность работы 155
Рэлея уравнение 55 сл.
Сабатье и *Сендерен*, метод каталитического восстановления 523, 525
Салигенин **747**
Салициловая кислота 98, 328, **329**
зависимость выхода от условий реакции 329
изоамиловый эфир **367**
качественная реакция 375
метиловый эфир **366**
натриевая соль **329**
фениловый эфир **378**
Салициловый альдегид, очистка 754
Салол **378**
качественная реакция 379
Сахар, окисление 665
Сахарин **816**
натриевая соль **818**
Свентославского эбулиометры 146
Светильный газ, состав 153
Свинец
двуокись **172**
— как окислитель 655, 666
соли, безопасность работы 155
тетраацетат 662
— как окислитель 655, 662
Селена двуокись как окислитель 655, 667
Сера
двуокись, безопасность работы 154
однохлористая **426**
трехокись как сульфирующий агент 242
Серебра окись как окислитель 655, 669
«Серебряная соль» **273**, **275**
Серная кислота **169**
безопасность работы 151
концентрированная как сульфирующий агент 242
температура разложения 146
хлорангидриды как сульфирующие агенты **242**
Сернистый газ **167**
очистка 96
сушка 96
Серный эфир см. Этиловый эфир
Сероводород **167**
безопасность работы 153
Сероуглерод
очистка 160
физические свойства 98, 102
Сетка предохранительная 90
Сиволобов, метод определения температуры кипения 147
Силикагель, адсорбцион. способность 104
Синильная кисл., безопасность работы 154
Синтез Скраупа 722 сл.
Система(ы)
бензол—толуол, перегонка 61
гетерофазная 26
двойные 34—41
— с эвтектической точкой 39
полиазеотропные 66
трехкомпонентные 71 сл.
Склянки
Вульфа 100
Келикера 182
промывные 96
Тищенко 100
Скраупа синтез 722 сл.
Сложноэфирная конденсация 596

Сложные эфиры, гидролиз в присутствии катализаторов 541
Смесь(и)
азеотропная 28
гетероазеотропная 29
гетерозеотропная 29
гомоазеотропная 28
гомозеотропная 27
жидкостей 27 сл.
охлаждающие 92
Смола(ы)
газонаполненные 793, 794
глифталевая 797
из оксиметилмочевины 409
образование 314
фенол-формальдегидная, литая 798
Сокслета аппарат 112
Сольвей зеленый Г **781**
Соляная кислота, безопасность работы 151
Состояние подвижного равновесия 20
Сосуды
для реакций при взбалтывании 528
Дьюара 92, 128
Сочетание
кислотное 477
щелочное 477
Спирали Фенске 135, 136
Спирты 492, 539, 542, 640, 666, 700
алифатические, окисление 659
ароматические, окисление 659
ацилирование 355 сл.
вторичные 643
— окисление 657, 664, 670
двухосновные 540
дегидратация 336 сл., 696, 698, 846
замещение гидроксила на галоид 419 сл.
идентификация 356
как алкилирующее средство 400
многоосновные, окисление 658
ненасыщенные 493, 667
окисление 656—660, 664, 668—670
первичные 644
— окисление 664, 668
реакции присоединения 565, 567
сушка 117
терпеновые, дегидратация 698
— окисление 660
третичные 640
Сплав
Вуда 91
Розе 91
Стаканы 75
Стеароилацетоуксусный эфир 620
Стедмана линзы 136
Стекло
коэффициент расширения 74, 75
органическое 786
сорта 74, 75
температура размягчения 74, 75
Степень
дефлегмации 59, 139
— колонны 132
орошения 139
свободы 19
Стирол **710**, 716, **719**
полимеризация в массе **792**
Стрептоцид красный **480**
Сублимация 111 сл.
Сукрол **748**
Сукцинимид **811**
Сульфагуанидин **819**
4′-Сульфамидо-2,4-диаминоазобензола хлоргидрат **480**
Сульфанилиды 251
Сульфаниловая кислота **256**, **857**
Сульфирование 242 сл.
алифатических соединений 248 сл.
аминов 244
антрацена 248
ароматических соединений 243 сл.
бензола 242
— и его производных 243 сл.
влияние температуры 243
гетероциклических соединений 248
каталитическое 243, 246
нафталина 245, 246
— и его производных 245 сл.
нафтиламинов 246, 247
нафтолов 247, 248, 271
ненасыщенных соединений 249 сл.
по методу Н. Мейера 243
толуола 243
фенантрена 248
фенолов 244
Сульфирующие агенты 242
о-Сульфобензойная кислота, имид **816**
Сульфогруппа 242
Сульфокислоты 251
идентификация 251
количественное определение 270, 271
Сульфоны циклические 250
Сульфохлорирование алканов 249
Сульфурил хлористый **169**
как сульфирующий агент 242
Супраминовые красители 279
Супраноловые красители 279
Сухой лед 92, 166
Сушка 113 сл.
в вакууме 113, 114
— — при высокой температуре 114
в сушильном шкафу 105
газов 95 сл.
жидкостей 115
кристаллических веществ 105
приборов 88 сл.
пористых тел 21
растворителей 156 сл.
твердых веществ 113 сл.

Тальк, адсорбционная способность 104
Твердые тела 32
Температура
измерение 97 сл.
кипения 22, 146 сл.
— веществ для проверки термометров 98, 120
— понижение 30
перегонки, способы понижения 56, 57
плавления 144 сл.
—веществ для проверки термометров 98
размягчения стекла 74, 75
Теоретические тарелки 58, 131, 132
Теплота
адсорбции 49, 52
затвердевания 32
испарения веществ 120

Теплота
парообразования, внутренняя 21
— молярная 21
плавления 32
Терентьев, определение подвижного водорода 640
Терефталевая кислота **673, 674**
метиловый эфир 674, 675
Термический анализ 41 сл.
Термометры
газонаполненные 97
градуировка 97
поправка на выступающий столбик ртути 97
проверка 97, 98
ртутные 97
спиртовые 97
Термопары 835
Терпин 698
Тетраацетат свинца как окислитель 655 **662**
Тетрабромфлуоресцеин **200**
Тетрагалоидоалканы, отцепление галоида 702
2,3,4,5-Тетрагидротерефталевая кислота, метиловый эфир **501**
Тетракарбоновые кислоты, ненасыщенные эфиры 596
α-Тетралола ацетат 663
Тетраметилэтилен 733
2,3,4,6-Тетранитроанилин 212
Тетранитрометан как нитрующий агент 213
Тетрафенилциклопентадиенон **583**
Тетрахлоранилины, диазотирование 456
Тетрахлорнафталин 176
Тетрахлорэтан 115
очистка 161, 258
Техника безопасности 149 сл.
Тиоацетанилид **763**
Тиобензамид **758**
Тиокол **792**
Тионил хлористый **169**
Тиофен
качественная реакция 159
удаление из бензола 159
Тищенко склянка 100
Тобиаса кислота 266
о-Толидин, диазотирование 455
п-Толилмочевина, темп. плавления 98
β-(*п*-Толилсульфонил)-пропионовая кислота **552**
п-Толил-β-цианэтилсульфон **588**
Толуидин(ы) 216, 455, **510**
зависимость удельного веса смеси от содержания *о*-толуидина 511
разделение 510
сернокислый **261**
Толуол 294, 716
обезвоживание 117
окисление 666
сульфирование 243
физические свойства 98, 102
Толуол—бензол, разгонка 61
2,4-Толуолдисульфохлорид 244
о-Толуолсульфамид **817**
Толуолсульфокислота
метиловый эфир **380**
Толуолсульфохлориды 244, 277, **380**
очистка 829
Точка
азеотропная 27
критическая 22
— растворения 37
перетектическая 41
тройная 22, 43
эвтектическая 34, 39, 40
Траутона правило 23
Треугольник концентраций Гиббса 71, 72
Трефоль **367**
1,2,4- и 1,3,5-Триалкилбензолы 293
Трибензоилглицерин 356
Трибромфенол **460**
Триметиламин
поглощение соляной кислотой 412
хлоргидрат **411**
Триметилэтилен 705
3,4,5-Триметоксибензойная кислота **349**
1,3,5-Тринитробензол 718
2,4,6-Тринитро-*м*-крезол 211
2,4,6-Тринитро-3-оксибензойная кислота 211
Триоксиглутаровая кислота 658
Тритон Б 586
1,3,5-Трифенил-2,4-диазапентадиен-1,4 **755**
Трифенилкарбинол 539, 651, 657, 658
ацетат 663
Трифенилметан 292
Трихлоранилины, диазотирование 456
2-(Трихлорметил)-пропанол-2 **572**
Трихлорэтан, температура кипения **115**
Трихлорэтилен, температура кипения 115
Триэтаноламин **404**
Триэтиламин 401
Тройная точка 22, 43
Тройник стеклянный 127
Тропинон 657
Трубки
поглотительные 96
стеклянные 81, 82
хлоркальциевые 77, 78
Турбинка водяная Раабе 92
Турского реакция 283 сл.
«Тяжелая соль» **272**
анализ 273

Углекислота твердая 92
Углекислый газ
адсорбция на активированном угле 50
безопасность работы 153
очистка и сушка 96
Уголь активированный
адсорбционная способность 103
очистка 526
Уксусная кислота 666, 715
безопасность работы 151
обезвоживание 429
Уксусный
альдегид 564
ангидрид **435**, 594
Ульмана реакция 740
Упругость разложения 44, 45
Уравнение
Клаузиуса—Клапейрона 22
Рэлея 55 сл.
Фрейндлиха 49
Уранин **773, 775**
Установка для очистки газа, типовая 84

Фаворского колбы 77
Фазовые
превращения 32, 33
равновесия 20
Фазы
диаграммы сосуществования 41
правило 19
число 19
Фанодорм **629**
Фенантрен, сульфирование 248
Фенантролины 725
Фенацетин **394, 395**
качественная реакция 396
β-Фенилакриловые кислоты 596
2-Фениламиноэтанол 403
N-Фенилантраниловая кислота **409**
Фенилацетальдегид 717
Фенилацетат **376**
Фенилацетилен 701
Фенилацетоуксусный эфир 618
Фенилбензоат, температура плавления 98
2-Фенилбутен-2 **647**
3-Фенилгексанон-4 732
Фенилгидразина хлоргидрат **473**
Фенилгидроксиламин **513**
Фенилдихлорфосфин **311**
Фенилдиэтилуксусный альдегид 732
n-Фенилендимагнийдибромид 639
Фенилмагнийбромид **652**
Фенилмочевина, темп. плавления 98
Фенилнитрометан 716
β-Фениловый спирт, очистка 506
Фениловый эфир **347**
Фенилортоуксусная кислота, этиловый эфир **386**
Фенилпропиловая кислота 702
γ-Фенилпропиловый спирт **535**
Фенилуксусная кислота 98, **550, 551, 649**
хлоргидрат иминоэфира **386**
этиловый эфир **385**
Фенилуксусный альдегид 716
Фенилхлороформ 190
Фенил-β-цианэтилсульфид **588**
α-Фенилэтиламин **410**
Фенилэтилена окись 662
β-Фенилэтиловый спирт **505**
Феноксиацетон **345**
Фенол(ы) **442, 457, 459**, 539, 540, 541, 718
алкилирование 294
ацилирование 355 сл.
безопасность работы 152
галоидирование 178, 421
идентификация 341, 356
карбоксилирование 328 сл.
количественное определение 180
многоосновные 661
нитрование 210
нитрозирование 233
окисление 661
сульфирование 244
хлорирование 178
o- и *n*-Фенолсульфокислоты 244
Фенол-формальдегидная смола литая **798**
Фенске спирали 135, 136
n-Фенэтидина хлоргидрат **749, 751, 752**
Физические константы 143 сл.
Фильтр
бумажный 99
складчатый (плоеный) 99
Фильтрование 98 сл.
гигроскопичных растворов 99, 100
горячее 104
под уменьшенным давлением 100
при низких температурах 100
при обычном давлении 98 сл.
с автомат. подачей жидкости 99
Фиттига—Толленса реакция 416 сл.
Фишера—Геппа перегруппировка 234
Флегма 58
Флуоресцеин 98, **773**
динатриевая соль **775**
Фольмера вакуум-насос 86
Формалин, безопасность работы 154
Формальдегид 664, 666
как метилирующее средство 400
количественное определение 748
Формилимид хлористый 299
Формилирование 298
Формула Лангмюра 32
Форон 592
Форштосы 76
Фосген **161, 167**
безопасность работы 154
как ацилирующее средство 295
Фосфор
безопасность работы 152, 155
пятиокись как осушитель 115—117
Фракционная
кристаллизация 43
перегонка 30, 57 сл., 131 сл.
— изобара 57, 58
Фрейндлиха уравнение 49
Фриделя—Крафтса реакция 291 сл.
Фриса перегруппировка 297, 299 сл.
Фрич, метод хлорирования 178
Фталат глицерина **797**
Фталевая кислота 659, 660
Фталевый ангидрид 666
Фталимид **728**
калия **432**
o-Фторанизол **469**
Фторирование 561
Фторорганические соединения 174
Фтор, присоединение по двойной связи 561
Фумаровая кисл. 660, 699, 701, 703, **708**
Фуран 718
Фурфуриловый спирт **737**
Фурфурол **738**

Халкон 602
Характеристические кривые для пара 26
Хемосорбция 49
Хершберга мешалка 93
Хингидрон 661
Хинолин **723**
и его производные 722
температура кипения 98
Хинолиновый альдегид 668
Хиноны 454, 655, 657—661, 664, 667, 669, 670
аминирование 283
Хлор **165, 559**
безопасность работы 154
очистка и сушка 96, 175
присоединение по двойной связи 559
— по тройной связи 561

Хлоралкилирование 319
5-Хлор-2-аминоанизол **509**
5-Хлор-2-аминобензолсульфокислота **263**
6-Хлор-2-аминотолуол **512**
Хлорангидриды кислот 422, 643
как ацилирующее средство 295, 356, 390
1-Хлорантрахинон **450**
Хлораты как окислители 655, 660
о-Хлорбензальдегид **195**
3-Хлорбензантрон **201**
о-Хлорбензилиденхлорид **195, 196**
п-Хлорбензойная кислота, температура плавления 98
Хлорбензол 98, 176
Хлоргидрины 562
1-Хлор-2,4-динитробензол **225**
Хлорирование 175 сл., 561
альдегидов 177 сл.
аминов 178
ароматических углеводородов 174, 176
карбоновых кислот 176 сл.
кетонов 177 сл.
по методу Фрича 178
фенолов 178
Хлорирующее средство 419, 420, 422
Хлористые алкилы 419 сл.
Хлористый
бензил **317, 319**
винил 562
водород **162, 419**
— очистка и сушка 96
— раствор в метиловом спирте 547
этилиден 562
Хлоркарбоновые кислоты 177
β-Хлоркоричная кислота **741**
Хлорметилирование 317 сл.
бензола 319
α-Хлорметилнафталин **322**
бис-(Хлорметил)-нафталин **323**
Хлорметиловый эфир **321**
Хлорметоксиметиловый эфир **322**
Хлормецитин **303**
α-Хлорнафталин 176
2-Хлор-5-нитроанизол **468**
4- и 6-Хлор-2-нитротолуолы **192**
α-Хлор-β-(*п*-нитрофенил)-пропионовая кислота, нитрил **576**
5-Хлор-2-нитрофенол **555**
Хлорноватистая кислота, получение раствора 562
Хлороформ 179, **183**
очистка 161
физические свойства 102, 115, 120
Хлорпропилирование 319
Хлорсульфоновая кислота **168**
как сульфирующий агент 242
этиловый эфир **571**
2,6-Хлортолуидин **512**
Хлортолуолы 176, **463**
Хлоруксусная кислота **181**
этиловый эфир **360**
п-Хлорфенетол **350**
Хлорфенолы 178
2-Хлорэтанол **426**
Хлорэтилбензолы **187**
Хлорэтон **572**
Холевая кислота **760**
Холестандион-2,3 667
Холестерин, эфиры 340
Холодильники 77, 78, 119 сл.
воздушные 120
двойного охлаждения 78, 120
Либиха 120
Хроматографическая колонна 52, 53
Хроматография 52 сл.
Хромовая смесь как окислитель 655, 657
Хромовой кислоты *трет*-бутиловый эфир как окислитель 655, 668
Хромовый ангидрид как окислитель 655, 657
Хромотроповая кислота, качественная реакция 488
Хунсдикер, метод расщепления эфиров 621

Целлулоид **372**
Целлюлозы
диацетат **370, 371**
динитрат **371**
моноацетат **370**
Центрифугирование 98
Церевитинов—Чугаев, определение подвижного водорода 640
Цианамид **549**
α-Циангидрины, гидролиз 543
Циангуанидин **745**
Циан-ионы, качествен. определение 752
Цианистый водород **165**
реакции присоединения 567
Циановокислый калий **751**
качественное определение 752
м-Цианстирол 717
Циануксусная кислота
метиловый эфир **437**
натриевая соль **437**
этиловый эфир **362, 439**
Циануксусный эфир
алкилирование 610
ацилирование 610, 612
Цианэтилен 566
Цианэтилирование 566, 586 сл.
реагенты 586, 587
Циклизация
ацетоуксусного эфира 634 сл.
β-кетоэфиров 634
Циклоалкадиены 702
Циклоалкатриены 702
Циклогексадиен 702
1,2-Циклогександиол 670
Циклогексанол 666
Циклогексанон 666, **844**
Циклогексен 669, **707**
окись 662
1-Циклогексенилуксусная кислота, этиловый эфир **812**
(Циклогексенил-1)-циануксусная кислота, метиловый эфир **630**
Циклогексилиденциклогексанон **845**
Циклогептатриен 702
Циклооктатетраен 702
Циклопентадиола-1,2 диацетат 663
Циклопентандион 667
Цинк
сернистый 840
хлористый, плавленый 775
цианистый **171**

Цинковая пыль, анализ 497
Цинко-железный катализатор 845
Цинко-хромовый катализатор 531
Циннамоилацетон 621, **624**
Циннамоилацетоуксусный эфир **624**
Циннамоил хлористый **429**

Четыреххлористый углерод
гидролиз 540
обезвоживание 117
очистка 161
физические свойства 102
Число
компонентов 19
омыления жиров 549
степеней свободы 19
теоретических тарелок колонны 60, 61, 131, 132
фаз 19
Чистка приборов 88 сл.
Чичибабина реакция 287 сл.

Шеффера кислота 268
Шиффа реактив 851
Шлифы нормальные 80, 81
Шолль, метод бромирования 178
Шотта воронки 78, 80
Шоттен—Баумана реакция 356
Шпатели 81

Щавелевая кислота, этиловый эфир **361**
Щелочи, безопасность работы 151, 154

Эбулиометры Свентославского 146
Эвтектики
несовершенные 72
совершенные 71
Эвтектическая точка 34, 39, 40
Эдвардса вакуумметр 87
Экстракция 46 сл., 108 сл.
жидкостей, приборы 110—112
из водных растворов 108
непрерывная 109
периодическая 108
твердых веществ 111, 112
Элиминации кривая 143
Эмих, метод определения температуры кипения 147
Эмульгирование 788
Эмульгирующие вещества при жемчужной полимеризации 787
Энантовая кислота 658
Энзимы как катализаторы гидролиза сложных эфиров 542
Эозин **199**
Эргостерин **759**
жиры 340
Эрленмейера колбы 75
Этаноламины
количественное определение 407
температура кипения при разном давлении 408
N-Этаноланилин **403**
качественные реакции 404
Этерификация 337
ароматических кислот 354
водоотнимающие средства 354
в присутствии серной кислоты **353**
— — сухого хлористого водорода 354
непосредственная 353 сл.
фенолов 341
Этил
бромистый **423**
иодистый **424**, **425**
Этиланилин 401
качественная реакция 403
Этилацетат **353**, **359**
очистка 159, 651
n-Этилбензальдегид 298
Этилбензол 294, **302**, 716
Этилдифенилкарбинол **647**
Этилен **343**, **568**, **571**, 697, **703**, **846**
окись 406, 563
Этиленбромгидрин 563
Этиленгликоль 656
Этиленхлоргидрин **426**, 563
Этиленцианогидрин **436**
Этилиден бромистый 562
Этилиденовые эфиры 564
Этилизопропилуксусная кислота 620
α-Этилкоричная кислота 594
N-Этилмочевина **806**
Этиловый спирт **157**, **540**
обезвоживание 117, 157, 158
окисление 666
ректификат 157
физические свойства 102, 120
Этиловый эфир **156**, 338, **342**, **359**
абсолютный 157
для реакции Гриньяра 639
очистка от перекисей 156
растворимость в воде 108
температура кипения 120
теплота испарения 120
физические свойства 102, 120
Этилортоформиат **384**
Этилпропиловый спирт 700
5-Этил-5-(циклогексенил-1)-барбитуровая кислота **629**
Этил-(циклогексенил-1)-цианоуксусная кислота, метиловый эфир **630**
Этилформиат 357, **358**
n-Этоксифенилмочевина **748—750**
Эфир(ы)
как ацилирующие средства 390
карбоновых кислот, восстанов. 531
простые 336 сл.
— галоидирование 178
реакции конденсации 597
серный (диэтиловый) см. Этил. эфир
сложные 353 сл., 593, 643
— гидролиз 541 сл.
— определение 839
сушка 117
фенолов 338
Эфирное расщепление производных ацетоуксусного эфира 621

Юнга колонны 134

Якобсона реакция 251
Янтарная кислота 98, 717
аллиловый эфир **378**
этиловый эфир **743**

УКАЗАТЕЛЬ ВЕЩЕСТВ ПО ФОРМУЛАМ

В данном указателе приведены только те препараты, синтезы или методы очистки которых описываются в книге. В конце указателя отдельно приведен перечень формул неорганических веществ, для которых в книге описаны способы получения.

$CHCl_3$ Хлороформ 161, 183
CHJ_3 Иодоформ 184
CHN Цианистый водород 165
CH_2N_2 Цианимид 549
CH_3J Иодистый метил 425
CH_3NO_2 Нитрометан 441
$CH_3N_3O_3$ Нитромочевина 806
CH_4N_2O Мочевина 549
$CH_4N_2O.HNO_3$ Нитрат мочевины 748, 806
CH_4O Метиловый спирт 158
$CH_5N \cdot HCl$ Хлоргидрат метиламина 727
$CH_5N_3 \cdot {}^1/_2H_2CO_3$ Карбонат гуанидина 745
$CH_5N_3 \cdot HNO_3$ Нитрат гуанидина 745
$CH_6N_2S_2$ Дитиокарбаминат аммония 822
CCl_2O Фосген 167
CCl_4 Четыреххлористый углерод 161
CNOK Циановокислый калий 751
CO Окись углерода 167
CO_2 Двуокись углерода 166
CS_2 Сероуглерод 160

$C_2H_2Cl_4$ Тетрахлорэтан 161, 258
$C_2H_2O_4Ni$ Формиат никеля 524
$C_2H_3ClO_2$ Хлоруксусная кислота 181
$C_2H_3O_2K$ Ацетат калия 383
$C_2H_3O_2Na$ Ацетат натрия 172, 373, 383.
C_2H_4 Этилен 343, 568, 571, 703, 846
$C_2H_4Br_2$ Дибромэтан 568
$C_2H_4Cl_2O$ Хлорметиловый эфир 321
$C_2H_4N_4$ Циангуанидин 745
C_2H_4O Ацетальдегид 676
C_2H_5Br Бромистый этил 423
C_2H_5ClO Метилхлорметиловый эфир 322
» Этиленхлоргидрин 426
$C_2H_5ClO_3S$ Этиловый эфир хлорсульфоновой кислоты 571
C_2H_5J Иодистый этил 424, 425
$C_2H_5NO_2$ Аминоуксусная кислота (глицин) 401
$C_2H_6N_2O_2$ Оксиметилмочевина 408
C_2H_6O Этиловый спирт 157, 540
$C_2H_6O_2$ Гликоль 547
$C_2H_6O_4S$ Диметилсульфат 399
$C_2H_7N \cdot HCl$ Хлоргидрат диметиламина 236
C_2H_7NO Моноэтаноламин 404
$C_2H_7O_3P$ Диметилфосфит 382
C_2N_2Cu Цианистая медь 170
C_2N_2Zn Цианистый цинк 171

$C_3H_2NO_2Na$ Натриевая соль циануксусной кислоты 437
C_3H_3ClO Хлористый ацетил 428
C_3H_4BrN β-Бромпропионитрил 570
$C_3H_4N_4O_2$ 3-Амино-1,2,4-триазол-карбоновая-5 кислота 764
$C_3H_4O_3$ Пировиноградная кислота 719
C_3H_5NO Этиленцианангидрин 436
$C_3H_6Br_2$ 1,3-Дибромпропан 829
$C_3H_6Cl_2O_2$ Ди-(хлорметокси)-метан 322
C_3H_6O Аллиловый спирт 712
» Ацетон 158, 849
$C_3H_6O_2$ Этиловый эфир муравьиной кислоты 357, 358
C_3H_7J Иодистый изопропил 427
$C_3H_7NO_2$ β-Аминопропионовая кислота (β-аланин) 587
$C_3H_8N_2O$ N-Этилмочевина 806
$C_3H_8O_3$ Глицерин 548
$C_3H_9N \cdot HCl$ Хлоргидрат триметиламина 411

$C_4H_4BrNO_2$ N-Бромсукцинимид 810
$C_4H_4N_2O_5$ Гидрат аллоксана 802
$C_4H_4O_4$ Фумаровая кислота 708
$C_4H_5NO_2$ Метиловый эфир циануксусной кислоты 437
$C_4H_6Br_2O$ Бромангидрид α-бромизомасляной кислоты 182
C_4H_6O Кротоновый альдегид 836
$C_4H_6O_2$ Диацетил 243

$C_4H_6O_3$ Уксусный ангидрид 435
$C_4H_7ClO_2$ Этиловый эфир хлоруксусной кислоты 360
$C_4H_7Cl_3O$ 2-(Трихлорметил)-пропанол-2 572
$C_4H_7NO_2$ Изонитрозометилэтилкетон 235
$C_4H_8Cl_2O_3$ Хлорметоксиметиловый эфир 322
$C_4H_8O_2$ Альдоль 836
» Диоксан 161
» Изомасляная кислота 183, 671
» Этилацетат 159, 353,359
$C_4H_{10}ClO_3P$ Диэтилхлорфосфат 205
$C_4H_{10}O$ Бутиловый спирт 835
» Диэтиловый эфир 156, 342, 359
$C_4H_{11}NO_2$ Диэтаноламин 404
$C_4H_{11}O_3P$ Диэтилфосфит 381

$C_5H_3Br_2N$ 3,5-Дибромпиридин 202
$C_5H_3O_3Na$ Натриевая соль пирослизевой кислоты 737
C_5H_4BrN 3-Бромпиридин 202
$C_5H_4O_3$ Пирослизевая кислота 737
$C_5H_5BrN_2$ 5-Бром-3-аминопиридин 434
C_5H_5N Пиридин 160
$C_5H_5N \cdot HBr$ Бромгидрат пиридина 202, 203
C_5H_5NO 3-Оксипиридин 446
$C_5H_5NO_3S$ Пиридинсульфокислота-3 275
$C_5H_6N_2$ 2-Аминопиридин 288
» Нитрил глутаровой кислоты 830
$C_5H_6O_2$ Фурфуриловый спирт 737
$C_5H_6O_5$ Ацетондикарбоновая кислота 743
$C_5H_7NO_2$ Этиловый эфир циануксусной кислоты 362, 439
$C_5H_7N_3$ 2,6-Диаминопиридин 289
$C_5H_8N_2O_3S$ Аммониевая соль пиридинсульфокислоты-3 275
$C_5H_8O_2$ Метиловый эфир метакриловой кислоты 706
$C_5H_8O_3$ Левулиновая кислота 766
$C_5H_8O_4$ Глутаровая кислота 829
C_5H_{10} Амилены 705
$C_5H_{10}O$ Изовалериановый альдегид 841
$C_5H_{10}O_2$ γ-Ацетопропиловый спирт 625
» Валериановая кислота 672
» Изовалериановая кислота 840
$C_5H_{11}N$ Пиперидин 534
$C_5H_{11}NO_2$ Амилнитрит 369

$C_6H_3ClN_2O_4$ 1-Хлор-2,4-динитробензол 225
$C_6H_4Br_2$ *n*-Дибромбензол 190
$C_6H_4BrNO_2$ *n*-Бромнитробензол 466
$C_6H_4ClNO_2$ *o*- и *n*-Нитрохлорбензолы 224, 578
$C_6H_4ClNO_3$ 5-Хлор-2-нитрофенол 555
$C_6H_4ClNO_4S$ *м*-Нитробензолсульфохлорид 279
$C_6H_4ClN_3O_2$ Хлористый *n*-нитрофенилдиазоний 576
$C_6H_4N_2O_4$ *o*-, *м*- и *n*-Динитробензолы, 219, 472
$C_6H_4N_2O_5$ 2,4-Динитрофенол 546
$C_6H_4O_2$ *n*-Бензохинон 679
$C_6H_4O_6S_2Na_2$ Натриевая соль бензолдисульфокислоты-1,3 254
C_6H_5Br Бромбензол 190
C_6H_5BrMg Фенилмагнийбромид 652
$C_6H_5ClO_2S$ Бензолсульфохлорид 277, 814
$C_6H_5ClNO_2SNa$ Натриевая соль N-хлорамида бензолсульфокислоты 814
$C_6H_5Cl_2NO_2S$ Бензолсульфодихлорамид 815
$C_6H_5Cl_2P$ Фенилдихлорфосфин 311
C_6H_5J Иодбензол 462
$C_6H_5NO_2$ Никотиновая кислота 686
» Нитробензол 160, 214
» *n*-Нитрозофенол 235, 517
$C_6H_5NO_3$ *o*- и *n*-Нитрофенолы 222 545
» 5-Оксипиколиновая кислота 333
$C_6H_5NO_5S$ *м*-Нитробензолсульфокислота 259
$C_6H_5N_3O_6S$ Сернокислый *n*-нитрофенилдиазоний 467
$C_6H_5O_3SNa$ Натриевая соль бензолсульфокислоты 251
C_6H_6 Бензол 159
$C_6H_6ClNO_3S$ 5-Хлор-2-аминобензолсульфокислота 263
$C_6H_6NO_3SNa$ Натриевая соль метаниловой кислоты 534
$C_6H_6N_2O_2$ *м*- и *n*-Нитроанилин 518, 553
C_6H_6O Фенол 442, 457, 459
$C_6H_6O_2$ Гидрохинон 521
» Пирокатехин 753
$C_6H_6O_3$ 6-Метилпиронон 635
» Оксигидрохинон 574
$C_6H_6O_4$ Гликолевый эфир малеиновой кисл. 794
$C_6H_6O_6S_2$ Бензолдисульфокислота-1,3 254
C_6H_7N Анилин 507
$C_6H_7N \cdot HCl$ Хлоргидрат анилина 771
C_6H_7NO *м*-Аминофенол 443, 516
» Фенилгидроксиламин 513

$C_6H_7NO_2S$	Бензолсульфамид 814
$C_6H_7NO_3S$	Метаниловая кислота 259, 284, 534
»	Ортаниловая кислота 257
»	Сульфаниловая кислота 256
$C_6H_8O_3$	α-Ацетобутиролактон 626
C_6H_9Br	3-Бромциклогексен 810
$C_6H_9N \cdot H_2SO_4$	Сернокислый *о*-толуидин 261
$C_6H_9O_3Na$	Натрацетоуксусный эфир 622, 623
C_6H_{10}	Циклогексен 707
$C_6H_{10}O$	Окись мезитила 603
»	Циклогексанон 844
$C_6H_{10}O_2$	Ацетонилацетон 622
$C_6H_{10}O_3$	Ацетоуксусный эфир 608
$C_6H_{10}O_4$	Адипиновая кислота 684
»	Диацетат гликоля 382
»	Этиловый эфир щавелевой кислоты 361
$C_6H_{11}BrO_2$	Этиловый эфир α-бромизомасляной кислоты 182
»	Этиловый эфир *d*, *l*-β-броммасляной кислоты 570
$C_6H_{12}O$	Пинаколин 505, 734
$C_6H_{12}O_2$	Бутилацетат 852
»	Диацетоновый спирт 603
$C_6H_{12}O_3$	Паральдегид 789
$C_6H_{12}O_6$	*d*-Галактоза 766
$C_6H_{14}ClO_3P$	Дипропилхлорфосфат 205
$C_6H_{14}O_2$	Пинакон 505
$C_6H_{14}O_2 \cdot 6H_2O$	Гидрат пинакона 504
$C_6H_{15}NO_3$	Триэтаноламин 404
$C_6H_{15}O_3P$	Дипропил- и диизопропилфосфиты 382
C_7H_4BrN	*м*-Бромбензонитрил 756
$C_7H_4Cl_2O$	2,6-Дихлорбензальдегид 197
$C_7H_4Cl_4$	2,6-Дихлорбензилиденхлорид 197
C_7H_5ClO	*о*-Хлорбензальдегид 195
$C_7H_5Cl_2NO_2$	4,6-Дихлор-2-нитротолуол 193
$C_7H_5Cl_3$	Бензотрихлорид 185, 189, 190
»	*о*-Хлорбензилиденхлорид 195, 196
C_7H_5N	Бензонитрил 470
$C_7H_5NO_3$	*м*-Нитробензальдегид 226, 754
C_7H_5NOS	Имид *о*-сульфобензойной кислоты 816
$C_7H_5NO_4$	*о*-, *м*- и *п*-Нитробензойные кислоты 227, 678
$C_7H_5O_3Na$	Натриевая соль салициловой кислоты 329
$C_7H_6ClNO_2$	6-Хлор-2-нитротолуол 192
$C_7H_6ClNO_3$	2-Хлор-5-нитроанизол 468
$C_7H_6Cl_2$	2,6-Дихлортолуол 465
»	Хлористый бензилиден 185, 188
$C_7H_6N_2O_4$	2,4-Динитротолуол 220
»	4-Нитро-2-аминобензойная кислота 800
C_7H_6O	Бензальдегид 556
$C_7H_6O_2$	Бензойная кислота 556
$C_7H_6O_3$	Салициловая кислота 329
$C_7H_6O_4$	2,4-Диоксибензойная кислота 330
»	2,5-Диоксибензойная кислота 331
C_7H_7BrO	*п*-Броманизол 194
C_7H_7FO	*о*-Фторанизол 469
$C_7H_7F_4BN_2O$	*о*-Метоксифенилдиазоний борофторид 469
C_7H_7Cl	Хлористый бензил 185, 186, 319
»	*м*-Хлортолуол 463
$C_7H_7ClO_2S$	*о*- и *п*-Толуолсульфохлориды 277, 380
$C_7H_7NO_2$	*п*-Аминобензойная кислота 554
»	Антраниловая кислота 728
»	*о*- и *п*-Нитротолуолы 215
$C_7H_7NO_2 \cdot HCl$	Хлоргидрат *п*-аминобензойной кислоты 554
$C_7H_7NO_3$	5-Амино-2-оксибензойная кислота 488
»	*о*-Нитроанизол 346
C_7H_7NS	Тиобензамид 758
C_7H_8ClN	6-Хлор-2-аминотолуол 512
C_7H_8ClNO	5-Хлор-2-аминоанизол 509
$C_7H_8N_2O_2$	4-Нитро-2-аминотолуол 800
$C_7H_8N_2O_3$	4-Нитро-2-аминоанизол 230
»	5-Нитро-2-аминоанизол 229
C_7H_8O	Анизол 348
»	Бензиловый спирт 543
$C_7H_8O_2$	Гваякол 460
»	4,6-Диметил-α-пирон 637
»	2,6-Диметил-γ-пирон 635
»	*о*- и *п*-Оксибензиловый спирт 747
C_7H_9N	Бензиламин 433, 808
»	*о*- и *п*-Толуидины 510
C_7H_9NO	*о*-Анизидин 508
$C_7H_9NO_2S$	*о*-Толуолсульфамид 817
$C_7H_9NO_3S$	4-Амино-3-метилбензолсульфокислота 261
$C_7H_{10}N_4O_2S$	*п*-Аминобензолсульфонилгуанидин 819
$C_7H_{11}ClO_3$	γ-Ацето-γ-хлорпропилацетат 822

$C_7H_{12}O_3$	γ-Ацетопропилацетат 822
$C_7H_{12}O_4$	Диэтиловый эфир малоновой кислоты 364
$C_7H_{14}O_2$	Изоамилацетат 359
$C_7H_{16}O_3$	Этиловый эфир ортомуравьиной кислоты 384
$C_8H_4NO_2K$	Фталимид калия 432
$C_8H_5NO_2$	Изатин 682
$C_8H_5NO_2$	Фталимид 728
$C_8H_6BrNO_3$	*n*-Нитро-ω-бромацетофенон 821
$C_8H_6N_2O_2$	2,4-Диоксихиназолин 805
$C_8H_6O_4$	Терефталевая кислота 673, 674
C_8H_7BrO	ω-Бромацетофенон 804
C_8H_7N	Цианистый бензил 439
C_8H_7NO	*o*-Метоксибензонитрил 471
$C_8H_7NO_2$	ω-Изонитрозоацетофенон 239
$C_8H_7NO_3$	*n*-Нитроацетофенон 673
C_8H_7NS	2-Метилбензтиазол 763
C_8H_8	Стирол 710, 719
$C_8H_8Cl_2$	*n*-Ксилилендихлорид 320
$C_8H_8N_2.HCl$	Хлоргидрат фенилгидразина 473
$C_8H_8N_2O_3$	*n*-Нитроацетанилид 228
$C_8H_8N_2O_3 \cdot HCl$	Хлоргидрат *n*-нитро-ω-аминоацетофенона 820
C_8H_8O	Ацетофенон 303, 304
$C_8H_8O_2$	Метиловый эфир бензойной кислоты 353
»	Фенилацетат 376, 377
»	Фенилуксусная кислота 550, 551, 649
$C_8H_8O_3$	Метиловый эфир салициловой кислоты 366
$C_8H_8O_4$	Дегидрацетовая кислота 634
»	Изодегидрацетовая кислота 636
C_8H_9BrO	*n*-Бромфенетол 351
C_8H_9Cl	α-Хлорэтилбензол 187
C_8H_9ClO	*n*-Хлорфенетол 350
C_8H_9NO	Ацетанилид 390
$C_8H_9NO_2$	*n*-Ацетаминофенол 395
»	*o*- и *n*-Нитроэтилбензолы 217
C_8H_9NS	Тиоацетанилид 763
C_8H_{10}	Этилбензол 302
$C_8H_{10}N_2O \cdot HCl$	Хлоргидрат *n*-нитрозодиметиланилина 237
$C_8H_{10}O$	β-Фенилэтиловый спирт 505
$C_8H_{10}O_2$	*n*-Ксилиленгликоль 544
$C_8H_{10}O_3$	Метиловый эфир *n*-толуолсульфокислоты 380
$C_8H_{10}O_4$	2,3,4,5-Тетрагидротерефталевая кислота 501
$C_8H_{11}NO$	N-Этаноланилин 403
$C_8H_{11}NO \cdot HCl$	Хлоргидрат *n*-фенэтидина 749, 751
$C_8H_{11}NO_2S_2$	2-Меркапто-4-метил-5-(β-ацетоксиэтил)-тиазол 822
$C_8H_{12}N_2$	*n*-Аминодиметиланилин 514
$C_8H_{18}ClO_3P$	Дибутилхлорфосфат 205
$C_8H_{19}O_3P$	Дибутилфосфит 382
»	Диизобутилфосфит 382
$C_9H_6N_2O_2$	Нитрил *n*-нитрокоричной кислоты 711
$C_9H_7ClN_2O_2$	Нитрил α-хлор-β-(*n*-нитрофенил)-пропионовой кислоты 576
C_9H_7ClO	Хлористый циннамоил 429
$C_9H_7ClO_2$	β-Хлоркоричная кислота 741
C_9H_7N	Хинолин 723
$C_9H_7NO_4$	*n*-Нитрокоричная кислота 552
C_9H_8NOK	Калиевая соль *n*-ацетаминобензойной кислоты 393
$C_9H_8N_2O_5$	4-Нитро-2-ацетаминобензойная кислота 801
C_9H_8O	Коричный альдегид 600
$C_9H_8O_2$	Коричная кислота 604
$C_9H_8O_4$	Ацетилсалициловая кислота 373, 374, 375
C_9H_9NO	*n*-Ацетаминобензойная кислота 393
C_9H_9NS	Фенил-β-цианэтилсульфид 588
$C_9H_9N_5O$	2-Гуанил-4-оксихиназолин 804
$C_9H_{10}N_2O_3$	4-Нитро-2-ацетаминотолуол 801
$C_9H_{10}N_2O_4$	Нитроацетиланизидины 229
$C_9H_{10}N_2S$	2-Амино-4-фенилтиазол 803
$C_9H_{10}O_2$	Бензилацетат 383
»	Гидрокоричная кислота 519
»	*n*-Крезилацетат 376
»	Феноксиацетон 345
»	Этиловый эфир бензойной кислоты 365
$C_9H_{11}NO$	*n*-Ацетотолуидин 393
$C_9H_{11}NO_2$	Ацетил-*o*-анизидин 391
$C_9H_{12}N_2O_2$	*n*-Этоксифенилмочевина 748, 749, 750
$C_9H_{12}N_4O_3S$	*n*-Ацетиламинобензолсульфонилгуанидин 819
$C_9H_{12}O$	γ-Фенилпропиловый спирт 535
$C_9H_{13}N$	2-Амино-1-фенилпропан 413
»	Диметилбензиламид 809
$C_9H_{13}NO_3$	Адреналин 535
$C_9H_{16}O_6$	1,2-Изопропилиден-α, *d*-глюкофураноза 826

$C_{10}H_5N_2O_8SNa$	Нафтоловый желтый 780
$C_{10}H_6Br_2$	Дибромнафталины 199
$C_{10}H_6N_2O_4$	1,5- и 1,8-Динитронафталины 221
$C_{10}H_6O_2$	1,2-Нафтохинон 683
$C_{10}H_6O_4$	Кумаринкарбоновая-3 кислота 607
$C_{10}H_7Br$	α-Бромнафталин 198, 199
$C_{10}H_7NO_2$	α-Нитрозо-β-нафтол 240
»	α-Нитронафталин 218
$C_{10}H_7O_3SNa$	Натриевая соль β-нафталинсульфокислоты 254
$C_{10}H_8N_2O \cdot HCl$	Хлоргидрат 2-аминонафтохинонимина-1,4 765
$C_{10}H_8O$	β-Нафтол 444
$C_{10}H_8O_3S$	β-Нафталинсульфокислота 254
$C_{10}H_8O_4S$	2-Оксинафталинсульфокислота-1 266
»	2-Оксинафталинсульфокислота-6 268
$C_{10}H_8O_7S_2$	2-Оксинафталинсульфокислота-6,8 269
»	2-Оксинафталиндисульфокислота-3,6 269
$C_{10}H_9N$	α-Нафтиламин 513
»	β-Нафтиламин 451
$C_{10}H_9NO \cdot HCl$	Хлоргидрат 1-амино-2-нафтола 509
$C_{10}H_9NO_3S$	2-Аминонафталин-сульфокислота-1 266
»	Нафтионовая кисл. 264
$C_{10}H_9NO_7S_2$	1-Амино-8-оксинафталиндисульфокислота-4,6 823
$C_{10}H_9NO_9S_3$	Кислота Коха 823
$C_{10}H_{10}N_2O$	2,4-Диаминонафтол-1 765
$C_{10}H_{10}O_2$	Бензоилацетон 623
»	α-Метилкоричная кислота 605
»	β-Метилкоричная кислота 742
$C_{10}H_{10}O_3$	*n*-Метоксикоричная кислота 606
$C_{10}H_{10}O_4$	Метиловый эфир терефталевой кислоты 674, 675
$C_{10}H_{11}NO_2S$	*n*-Толил-β-цианэтилсульфон 588
$C_{10}H_{11}O_5Na$	Натриевая соль 3,4,5-триметоксибензойной кислоты 349
$C_{10}H_{12}N_2O_3$	5,5-Диаллилбарбитуровая кислота 626
$C_{10}H_{12}O_2$	Этиловый эфир фенилуксусной кисл. 385
$C_{10}H_{12}O_3$	Ангидрид 4,5-диметил-1,2,3,6-тетрагидрофталевой кислоты 582
$C_{10}H_{12}O_4$	Этиловый эфир изодегидрацетовой кислоты 636
$C_{10}H_{12}O_4S$	β-(*n*-Толилсульфонил)-пропионовая кислота 552
$C_{10}H_{12}O_5$	3,4,5-Триметоксибензойная кислота 349
$C_{10}H_{13}NO \cdot HCl$	Хлоргидрат иминоэфира фенилуксусной кислоты 386
$C_{10}H_{13}NO_2$	Метиловый эфир (циклогексенил-1)-циануксусной кислоты 630
»	Фенацетин 394, 395
$C_{10}H_{14}O$	Вербенон 691
»	Метилэтилфенилкарбинол 645
»	Миртеналь 689
$C_{10}H_{14}O_2$	Миртеновая кислота 690
$C_{10}H_{14}O_4$	Аллиловый эфир янтарной кислоты 378
»	1,2-Изопропилиден-5,6-ангидро-α, *d*-глюкофураноза 825
»	Метиловый эфир 2,3,4,5-тетрагидрофталевой кислоты 501, 503
$C_{10}H_{15}N$	Диэтиланилин 402
$C_{10}H_{16}JN$	Бензилтриметиламмонийиодид 808
$C_{10}H_{16}O$	Вербенол 691
»	Миртенол 689
$C_{10}H_{16}O_2$	Этиловый эфир 1-циклогексенилуксусной кислоты 812
$C_{10}H_{18}O_3$	Этиловый эфир (1-оксициклогексил-1)-уксусной кислоты 812
$C_{11}H_8N_2O_3$	Бензилиденбарбитуровая кислота 802
$C_{11}H_8O_2$	2-Метилнафтохинон-1,4 681
»	2-Оксинафтойный-1 альдегид 326
$C_{11}H_9Cl$	α-Хлорметилнафталин 322
$C_{11}H_9O_3SNa$	Натриевая соль 2-метилнафталинсульфокислоты-6 279
$C_{11}H_{10}O$	Метиловый эфир β-нафтола 343
$C_{11}H_{10}O_3S$	2-Метилнафталин-6-сульфокислота 279
$C_{11}H_{15}NO_2$	*н*-Бутиловый эфир *п*-аминобензойной кислоты (бутезин) 368
$C_{11}H_{16}O$	*n-трет*-Аминофенол 314
»	
$C_{12}H_8N_2O_4$	2,2′-Динитродифенил 739
$C_{12}H_{10}N_2O_4S$	Анилид *м*-нитробензолсульфокислоты 396
$C_{12}H_{10}O$	2-Ацетилнафталин 309
»	Фениловый эфир (дифенилоксид) 347

$C_{12}H_{10}O_2$ 1-Ацетил-2-оксинафталин 313
» β-Нафтилацетат 377
$C_{12}H_{10}O_2S$ Дифенилсульфон 252
$C_{12}H_{12}N_2$ Бензидин 730
» Гидразобензол 515
$C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl$ Хлоргидрат бензидина 730
$C_{12}H_{12}O$ Этиловый эфир β-нафтола 344
$C_{12}H_{12}O_2$ Циннамоилацетон 624
$C_{12}H_{12}O_6$ Триацетат оксигидрохинона 575
$C_{12}H_{13}N_4SO_3 \cdot HCl$ Хлоргидрат 4′-сульфамидо-2,4-диаминоазобензола 480
$C_{12}H_{16}N_2O_3$ 5-Этил-5-(циклогексенил-1)-барбитуровая кислота 629
$C_{12}H_{16}O_2$ Изоамиловый эфир салициловой кислоты 367
$C_{12}H_{16}O_3$ Этиловый эфир β-метил-β-фенил-β-оксипропионовой кислоты 742
$C_{12}H_{17}NO_2$ Метиловый эфир этил-(циклогексенил-1)-циануксусной кислоты 630
$C_{12}H_{18}O$ Циклогексилиденциклогексанон 845
$C_{12}H_{18}O_4$ Аллиловый эфир адипиновой кислоты 378
$C_{12}H_{18}O_6$ Диэтиловый эфир диацетилянтарной кислоты 622
$C_{12}H_{19}O_6$ 1,2-5,6-Диизопропилиден-α, *d*-глюкофураноза 826
$C_{13}H_{10}Cl_2$ Дифенилдихлорметан 306
$C_{13}H_{10}NO_2K$ Калиевая соль N-фенилантраниловой кислоты 409
$C_{13}H_{10}O$ Бензофенон 305, 306
$C_{13}H_{10}O_2$ Фениловый эфир бензойной кислоты 379
$C_{13}H_{10}O_3$ Фениловый эфир салициловой кислоты 378
$C_{13}H_{11}NO$ Бензанилид 392
$C_{13}H_{11}NO_2$ N-Фенилантраниловая кислота 409
$C_{13}H_{14}N_2$ *n,n′*-Диаминодифенилметан 769
$C_{13}H_{14}O_4$ Бензоилацетоуксусный эфир 623
$C_{13}H_{20}O_4$ Диэтиловый эфир диаллилмалоновой кислоты 627
$C_{14}H_6N_2O_6$ 1,5-Динитроантрахинон 230
$C_{14}H_7ClO_2$ 1-Хлорантрахинон 450
$C_{14}H_7NO_4$ α-Нитроантрахинон 231
$C_{14}H_7O_5SK$ Калиевая соль антрахинонсульфокислоты-1 271
$C_{14}H_7O_5SNa \cdot H_2O$ Натриевая соль антрахинонсульфокислоты-2 273
$C_{14}H_8O_4$ Ализарин 445
$C_{14}H_8O_5S$ Антрахинонсульфокислота-1 271
» Антрахинонсульфокислота-2 273
$C_{14}H_9NO_2$ 1- и 2-Аминоантрахиноны 285, 447, 448
$C_{14}H_{10}O_3$ *o*-Бензоилбензойная кислота 307
$C_{14}H_{10}O_4$ Лейкохинизарин 781
$C_{14}H_{12}$ 1,1-Дифенилэтилен 650
$C_{14}H_{12}O_2$ Бензиловый эфир бензойной кислоты 736
» Бензоин 739
$C_{14}H_{14}$ Дифенилэтан 417
$C_{14}H_{14}O$ Дибензиловый эфир 737
» Метилдифенилкарбинол 650
$C_{14}H_{14}O_2$ 2-Пропионил-6-метоксинафталин 310
» Этиловый эфир β-метилкоричной кислоты 742
$C_{14}H_{14}O_4$ Диаллилфталат 377
$C_{14}H_{22}O_3$ Этиловый эфир фенилортоуксусной кислоты 386
$C_{15}H_{11}NO_2$ N-Бензилфталимид 434
$C_{15}H_{12}O$ Бензилиденацетофенон 602
$C_{15}H_{14}O$ ω-Бензилацетофенон 532
» Дибензилкетон 720
$C_{15}H_{16}O$ Этилдифенилкарбинол 647
$C_{15}H_{16}O_4$ Циннамоилиацетоуксусный эфир 624
$C_{16}H_{11}N_2O_4SNa$ Кислотный оранжевый 481
$C_{16}H_{22}O_8S$ 1,2-Изопропилиден-6-(*n*-сульфотолил)-α, *d*-глюкофураноза 627
$C_{17}H_9ClO$ 3-Хлорбензантрон 201
$C_{17}H_{10}O$ 1,9-Бензантрон-10 756
$C_{17}H_{14}O$ Дибензилиденацетон 601
$C_{17}H_{22}ClN_3$ Аурамин 776
$C_{19}H_{16}O$ Трифенилкарбинол 651
$C_{19}H_{16}O_9$ Фталат глицерина 797
$C_{19}H_{18}ClN_3$ Парафуксин 769
$C_{20}H_6Br_4O_5Na_2$ Эозин—тетрабромфлуоресцеина натриевая соль 199, 200

$C_{20}H_8Br_4O_5$ Тетрабромфлуоресцеин 200
$C_{20}H_{10}O_5$ Флуоресцеин 773
$C_{20}H_{11}N_2O_{10}Na_3$ Кислотный красный С 482
$C_{20}H_{14}O_6S_2Ca$ Кальциевая соль β-нафталинсульфокислоты 255
$C_{20}H_{14}Br_{24}N_2O_5$ Эозин—тетрабромфлуоресцеина аммониевая соль 200
$C_{20}H_{18}O_5Na_2$ Уранин 773, 775

$C_{21}H_{18}N_2$ Гидробензамид 755

$C_{23}H_{26}N_2$ Лейкооснование малахитового зеленого 772
$C_{23}H_{26}N_2O$ Карбинольное основание малахитового зеленого 772

$C_{24}H_{40}O_4$ Дезоксихолевая кислота 760
$C_{24}H_{40}O_5$ Холевая кислота 760

$C_{25}H_{26}N_2O_4$ Малахитовый зеленый 771
$C_{25}H_{36}O_2$ Дегидрохолевая кислота 687

$C_{28}H_{22}N_2O_8S_2$ Ализарин цианин зеленый Г 781
$C_{28}H_{38}O_{19}$ Октаацетилсахароза 372
$C_{28}H_{44}O$ Эргостерин 759

$C_{29}H_{20}O$ Тетрафенилциклопентадиенон 583

$C_{32}H_{21}N_6O_7S_2Na_2$ Прямой бордо 485
$C_{32}H_{21}N_6O_{11}S_3Na_3$ Прямой диазочерный С 483

$C_{33}H_{32}ClN_3$ Виктория голубой В 777

$C_{34}H_{22}N_4O_{18}S_4Na_4$ Дианиловый синий G 487

$C_{35}H_{24}BrN$ 2-(*n*-Бромфенил)-3,4,5,6-тетрафенилпиридин 584

$C_{37}H_{35}N_5O_9S_3$ Водный голубой 778

$C_{38}H_{28}O$ Пентафенилацетофенон 583

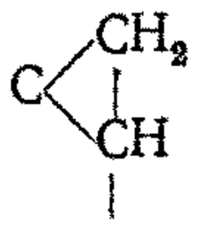
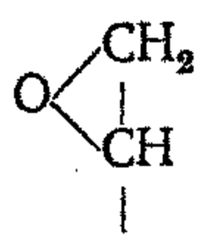
$AlCl_3$ Хлористый алюминий 172
Cl_2 Хлор 165
Cu Медь 171
$CuSO_4$ Сульфат меди 172
Cu_2Br_2 Однобромистая медь 170
Cu_2Cl_2 Однохлористая медь 170, 465
HBr Бромистый водород 163, 164
HBrO Бромноватистая кислота 178
HCl Хлористый водород 162
HJ Иодистый водород 164, 165
HNO_3 Азотная кислота 169
H_2 Водород 168
H_2S Сероводород 167
H_2SO_4 Серная кислота 169
H_3AsO_4 Мышьяковая кислота 449
NH_3 Аммиак 166
$NH_3O \cdot HCl$ Хлоргидрат гидроксиламина 854
NH_3O_3S Сульфаминовая кислота 857
$(NH_4)_2SO_3$ Сульфит аммония 268, 451
N_2 Азот 168
N_2H_2 Гидразин 855
$N_2H_4 \cdot H_2O$ Гидразин-гидрат 856
PbO_2 Двуокись свинца 172
$SOCl_2$ Хлористый тионил 169
SO_2 Сернистый газ 167
SO_2Cl_2 Хлористый сульфурил 169
SO_3ClH Хлорсульфоновая кислота 168
S_2Cl_2 Однохлористая сера 426

Редакторы *Н. С. Вульфсон* и *Н. Ф Цветкова* Техн. редактор *В. Ф. Зазульская*

Т—02406. Подписано в печать 17/I 1959 г. Тираж 7000 экз.
Бумага 70×108 1/16 = 27,75 бумажных—76 печатных листов. Учетно-изд. листов 72,9
Цена 45 р. 75 к. Зак. 774

Типография Госхимиздата. Москва, 88, Угрешская

ОПЕЧАТКИ

Стр.	*Строка*	*Напечатано*	*Следует читать*
37	12 сверху	**неограниченно**	**ограниченно**
211	18 сверху	NO_2	$\overset{+}{N}O_2$
243	6 снизу	Н. Мейера	Г. Мейера
308	2 снизу	без одной	безводной
337	6 сверху	сульфатов	сульфонов
366	14 сверху	101,5°/10 *мм*	101,5°/20 *мм*
553	16 сверху		
668	17 снизу	ацетилацетон	ацетонилацетон
825	4 сверху (в последней формуле)		
877	24 сверху (правая колонка)	Н. Мейера	Г. Мейера

Препаративная органическая химия.
Зак. 774.