

Н. Д. ПРЯНИШНИКОВ

# ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ЧЕТВЕРТОЕ ИЗДАНИЕ

Под редакцией  
проф. А. Е. УСПЕНСКОГО

*Допущено Главным управлением технологических вузов  
Министерства высшего образования СССР  
в качестве учебного пособия для высших учебных заведений*



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ  
МОСКВА 1956

Книга представляет собой руководство к практическим занятиям по органической химии.

В ней излагаются общие методы и приемы лабораторных работ по органической химии, приводятся описания синтезов органических соединений и излагаются методы элементарного анализа органических веществ.

Четвертое издание выпускается без существенных изменений по сравнению с предыдущим изданием.

#### К ЧИТАТЕЛЮ

*Издательство просит присылать Ваши замечания и отзывы об этой книге по адресу. Москва, К-12, Новая площадь, 10, подъезд 11, Госхимиздат.*

*Николай Дмитриевич Прянишников*

#### ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *Е. В. Шемастина*

Техн. редактор *Е. Г. Шпак*

Г 00739

Подписано в печать 20.11.1956 г.

Учетио-изд. л. 15,06

бумага 60×92<sup>1</sup>/<sub>16</sub>=7,63 бумажных—15,25 печатных листа.

Тираж 25 000 экз.

Цена 5 р. 50 к.

Заказ 324

Типография Госхимиздата, Москва, 88, Угрешская.

---

## СОДЕРЖАНИЕ

### ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

#### Общие методы работы

|                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------|----|
| I. Аппаратура и общие приемы работы . . . . .                          | 9  |
| 1. Сборка приборов . . . . .                                           | 9  |
| 2. Нагревание . . . . .                                                | 10 |
| 3. Охлаждение . . . . .                                                | 14 |
| 4. Перемешивание . . . . .                                             | 16 |
| II. Выделение и очистка органических соединений . . . . .              | 17 |
| 5. Кристаллизация . . . . .                                            | 18 |
| 6. Экстракция . . . . .                                                | 24 |
| 7. Перегонка . . . . .                                                 | 28 |
| 8. Перегонка с водяным паром . . . . .                                 | 33 |
| 9. Перегонка под уменьшенным давлением . . . . .                       | 35 |
| 10. Возгонка . . . . .                                                 | 40 |
| III. Определение физических констант органических соединений . . . . . | 40 |
| 11. Определение температуры плавления . . . . .                        | 40 |
| 12. Определение температуры кипения . . . . .                          | 44 |
| 13. Определение удельного веса . . . . .                               | 44 |
| IV. Запись работы . . . . .                                            | 46 |
| V. Меры предосторожности . . . . .                                     | 48 |
| VI. Первая помощь при несчастных случаях . . . . .                     | 49 |

### ЧАСТЬ ВТОРАЯ

#### Синтез органических препаратов

|                                                       |    |
|-------------------------------------------------------|----|
| I. Получение галоидопроизводных . . . . .             | 51 |
| Замещение спиртового гидроксила на галонд . . . . .   | 51 |
| 1. Бромистый этил . . . . .                           | 51 |
| 2. Иодистый этил . . . . .                            | 53 |
| 3. Бромистый бутил ( <i>n</i> -бутилбромид) . . . . . | 55 |
| Замещение водорода на галонд . . . . .                | 56 |
| 4. Монохлоруксусная кислота . . . . .                 | 56 |
| 5. Бромбензол . . . . .                               | 58 |
| 6. $\alpha$ -Бромнафталин . . . . .                   | 59 |
| 7. Хлористый бензил . . . . .                         | 61 |
| 8. Хлористый бензилиден (бензальхлорид) . . . . .     | 63 |
| Присоединение галонда к двойной связи . . . . .       | 63 |
| 9. Бромистый этилен . . . . .                         | 64 |

|                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Замещение кислотного гидроксидов на галонд (получение хлорангидридов кислот) | 69  |
| 10. Хлористый бензон                                                         | 69  |
| 11. Хлористый <i>p</i> -нитробензон                                          | 71  |
| II. Гидролиз галоидопроизводных                                              | 72  |
| 12. Этиленгликоль                                                            | 73  |
| 13. Бензойный альдегид                                                       | 74  |
| III. Реакции алкилирования                                                   | 75  |
| 14. Диэтиловый эфир                                                          | 76  |
| 15. Изоамиловый эфир                                                         | 78  |
| 16. Фенетол                                                                  | 80  |
| IV. Реакции ацилирования                                                     | 80  |
| Ацилирование посредством кислоты                                             | 82  |
| 17. Уксусноэтиловый эфир                                                     | 82  |
| 18. Бензойноэтиловый эфир                                                    | 83  |
| 19. Диэтиловый эфир щавелевой кислоты                                        | 84  |
| Ацилирование посредством ангидрида кислоты                                   | 86  |
| 20. Ацетанилид                                                               | 86  |
| Ацилирование посредством хлорангидрида кислоты                               | 86  |
| 21. Глицеринтрибензоат                                                       | 87  |
| V. Окисление первичных спиртов                                               | 88  |
| Получение альдегидов                                                         | 88  |
| 22. Уксусный альдегид                                                        | 89  |
| 23. Изовалериановый альдегид                                                 | 93  |
| Получение карбоновых кислот                                                  | 94  |
| 24. Изомасляная кислота                                                      | 95  |
| 25. Изовалериановая кислота                                                  | 96  |
| 26. Сахарная кислота                                                         | 97  |
| 27. <i>p</i> -Нитробензойная кислота                                         | 98  |
| VI. Восстановление                                                           | 100 |
| 28. Гидрокоричная ( $\beta$ -фенилпропионовая) кислота                       | 100 |
| 29. Этилбензол (из ацетофенона)                                              | 101 |
| 30. <i>o</i> -Крезол                                                         | 102 |
| 31. Фурфуриловый спирт                                                       | 103 |
| 32. Циклогексанол (каталитическое восстановление)                            | 105 |
| VII. Реакции Канниццаро и Тищенко                                            | 107 |
| 33. Бензиловый спирт и бензойная кислота (из бензальдегида)                  | 108 |
| 34. Фурфуриловый спирт и пироксизевая кислота (из фурфурола)                 | 109 |
| 35. Маслянобутиловый эфир (из масляного альдегида)                           | 110 |
| VIII. Получение хинона и гидрохинона                                         | 110 |
| 36. Хинон                                                                    | 111 |
| 37. Гидрохинон                                                               | 112 |

|                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------|-----|
| IX. Получение нитросоединений . . . . .                                      | 112 |
| Нитросоединения жирного ряда . . . . .                                       | 113 |
| 38. Нитрометан . . . . .                                                     | 113 |
| Нитросоединения ароматического ряда . . . . .                                | 114 |
| 39. Нитробензол . . . . .                                                    | 114 |
| 40. <i>m</i> -Динитробензол . . . . .                                        | 116 |
| 41. $\alpha$ -Нитронафталин . . . . .                                        | 117 |
| 42. Нитрофенол (орто- и пара-) . . . . .                                     | 118 |
| 43. <i>n</i> -Нитроацетанилд и <i>n</i> -нитроанилин . . . . .               | 120 |
| X. Получение аминов восстановлением нитросоединений . . . . .                | 121 |
| 44. Анилин . . . . .                                                         | 122 |
| 45. <i>m</i> -Нитроанилин . . . . .                                          | 124 |
| 46. $\alpha$ -Нафтиламин . . . . .                                           | 124 |
| XI. Диазотирование ароматических аминов и реакции диазосоединений . . . . .  | 125 |
| Замещение диазогруппы на гидроксил, галоид или циан . . . . .                | 126 |
| 47. Фенол . . . . .                                                          | 126 |
| 48. <i>n</i> -Крезол . . . . .                                               | 128 |
| 49. Иодбензол . . . . .                                                      | 129 |
| 50. <i>m</i> -Нитрохлорбензол . . . . .                                      | 130 |
| 51. <i>n</i> -Толунитрил . . . . .                                           | 131 |
| Азосочетание (получение красителей) . . . . .                                | 132 |
| 52. Гелиантин (метилоранжевый, метилоранж) . . . . .                         | 133 |
| 53. $\beta$ -Нафтоловый оранжевый (нафтолоранж) . . . . .                    | 134 |
| Восстановление солей диазония (получение ароматических гидразинов) . . . . . | 135 |
| 54. Фенилгидразин . . . . .                                                  | 135 |
| 55. <i>n</i> -Нитрофенилгидразин . . . . .                                   | 138 |
| XII. Сульфирование ароматических соединений . . . . .                        | 140 |
| 56. Толуолсульфокислота . . . . .                                            | 140 |
| 57. $\beta$ -Нафталинсульфокислота . . . . .                                 | 143 |
| 58. Сульфаниловая кислота . . . . .                                          | 144 |
| XIII. Получение фенолов из сульфокислот . . . . .                            | 145 |
| 59. <i>n</i> -Крезол . . . . .                                               | 145 |
| 60. $\beta$ -Нафтол . . . . .                                                | 146 |
| XIV. Получение аминов жирного ряда . . . . .                                 | 147 |
| 61. Метиламин (из ацетамида) . . . . .                                       | 148 |
| 62. Этилендиамин . . . . .                                                   | 149 |
| 63. Гликоколь . . . . .                                                      | 151 |
| XV. Получение амидов кислот . . . . .                                        | 152 |
| 64. Ацетамид . . . . .                                                       | 153 |
| 65. Бутираид . . . . .                                                       | 155 |
| 66. Бензамид . . . . .                                                       | 156 |
| XVI. Получение нитрилов кислот из их амидов . . . . .                        | 156 |
| 67. Ацетонитрил . . . . .                                                    | 157 |

|                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----|
| XVII. Получение кетонов пиролизом карбоновых кислот и их солей . . .            | 157 |
| 68. Ацетон . . . . .                                                            | 158 |
| 69. Бутирон . . . . .                                                           | 160 |
| XVIII. Синтез углеводов . . . . .                                               | 161 |
| 70. <i>n</i> -Октан . . . . .                                                   | 162 |
| 71. Этилбензол . . . . .                                                        | 163 |
| 72. Дифенил . . . . .                                                           | 164 |
| XIX. Синтезы по реакции Гриньяра . . . . .                                      | 165 |
| 73. Бензойная кислота . . . . .                                                 | 166 |
| 74. Фенилуксусная кислота . . . . .                                             | 167 |
| 75. $\alpha$ -Нафтойная кислота . . . . .                                       | 168 |
| 76. Дифенилкарбинол (бензгидрол) . . . . .                                      | 169 |
| 77. Диметилэтилкарбинол (2-метилбутанол-2) . . . . .                            | 170 |
| 78. Трифенилкарбинол . . . . .                                                  | 172 |
| XX. Синтезы по реакции Фриделя—Крафтса . . . . .                                | 173 |
| 79. Ацетофенон . . . . .                                                        | 174 |
| 80. Бензофенон . . . . .                                                        | 175 |
| 81. Дифенилметан . . . . .                                                      | 176 |
| XXI. Сложноэфирные конденсации . . . . .                                        | 177 |
| 82. Ацетоуксусный эфир . . . . .                                                | 179 |
| 83. Щавелевоуксусный эфир . . . . .                                             | 180 |
| 84. Бензоилацетон . . . . .                                                     | 182 |
| XXII. Синтезы при помощи малонового эфира . . . . .                             | 183 |
| 85. Масляная кислота . . . . .                                                  | 184 |
| XXIII. Реакции конденсации соединений, содержащих карбонильную группу . . . . . | 188 |
| 86. Коричная кислота . . . . .                                                  | 188 |
| 87. Фенолфталеин . . . . .                                                      | 190 |
| 88. Флуоресцеин . . . . .                                                       | 192 |
| 89. Эозин . . . . .                                                             | 193 |
| 90. Малахитовый зеленый . . . . .                                               | 194 |
| XXIV. Синтез ароматических оксиальдегидов . . . . .                             | 196 |
| 91. Салициловый альдегид . . . . .                                              | 196 |
| 92. $\beta$ -Окси- $\alpha$ -нафталальдегид . . . . .                           | 197 |
| XXV. Синтез Скраупа . . . . .                                                   | 198 |
| 93. Хиолин . . . . .                                                            | 198 |
| XXVI. Деструктивное окисление . . . . .                                         | 200 |
| 94. Адипиновая кислота . . . . .                                                | 200 |
| 95. Азелаиновая кислота . . . . .                                               | 202 |
| XXVII. Внутримолекулярные перегруппировки . . . . .                             | 203 |
| 96. Беизидин . . . . .                                                          | 204 |
| 97. Пинаколи . . . . .                                                          | 205 |
| XXVIII. Синтез препарата по литературным данным . . . . .                       | 208 |

## ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

## Анализ органических соединений

|                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------|-----|
| I. Элементарный качественный анализ . . . . .                   | 211 |
| 1. Открытие углерода и водорода . . . . .                       | 211 |
| 2. Открытие азота . . . . .                                     | 212 |
| 3. Открытие галогенов . . . . .                                 | 213 |
| 4. Открытие серы . . . . .                                      | 214 |
| 5. Открытие других элементов . . . . .                          | 214 |
| II. Элементарный количественный анализ . . . . .                | 215 |
| 6. Определение углерода и водорода (по методу Либиха) . . . . . | 215 |
| 7. Определение азота (по методу Дюма) . . . . .                 | 226 |
| 8. Определение галогенов и серы (по методу Карюса) . . . . .    | 232 |

## Таблицы

|                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------|-----|
| I. Удельный вес растворов серной кислоты . . . . .              | 238 |
| II. Удельный вес растворов азотной кислоты . . . . .            | 239 |
| III. Удельный вес растворов соляной кислоты . . . . .           | 239 |
| IV. Удельный вес растворов едкого натра . . . . .               | 239 |
| V. Атомные веса некоторых элементов . . . . .                   | 240 |
| VI. Давление водяного пара при различных температурах . . . . . | 240 |
| Предметный указатель . . . . .                                  | 241 |

---

«Практикум по органической химии» состоит из трех частей. Первая часть посвящена описанию общих методов и приемов работы в лаборатории органической химии.

Вторая часть содержит описание синтезов 97 органических препаратов.

В третьей части приводятся методы качественного и количественного анализа органических соединений.

При сравнительно небольшом объеме книги в ней дается подробное описание большого числа систематически подобранных синтезов органических веществ различных классов. Описанные синтезы выполнимы в условиях обычных лабораторий высших учебных заведений.

Теоретическим вопросам в этом практическом руководстве уделяется внимание лишь в той мере, в какой это необходимо для лучшего усвоения теоретического курса, предусмотренного учебными планами.

Настоящее издание (четвертое) выпускается без существенных изменений по сравнению с предыдущим изданием.

---

---

## ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

### ОБЩИЕ МЕТОДЫ РАБОТЫ

#### 1. АППАРАТУРА И ОБЩИЕ ПРИЕМЫ РАБОТЫ

##### 1. Сборка приборов

Сборка прибора, в котором проводится реакция, должна производиться с большой тщательностью. В тех случаях, когда реакция проводится при нагревании реакционной смеси до кипения, следует пользоваться круглодонными колбами, как более прочными и устойчивыми по отношению к температурным воздействиям и толчкам, часто сопровождающим кипение жидкости.

Колба должна быть такой емкости, чтобы жидкость занимала не более  $\frac{2}{3}$  ее объема. Пробка должна быть хорошо подогнана к горлу колбы и обеспечивать плотное и надежное присоединение холодильника, термометра или других частей прибора. В тех случаях, когда пробка может подвергаться действию паров жидкостей, вызывающих набухание резины (эфир, бензол, галоидопроизводные углеводородов), следует пользоваться корковыми пробками. Перед тем как укреплять корковую пробку в приборе (в горле колбы, в холодильнике и т. п.) или перед тем как сверлить в ней отверстие, пробку необходимо обмять в пробкомялке. Для сверления отверстий нужно пользоваться хорошо наточенным сверлом с диаметром, немного меньшим диаметра трубки, которая должна быть вставлена в пробку. Чтобы трубка или термометр легче входили в отверстие, их рекомендуется слегка смазать глицерином или вазелином. Полезно также слегка обработать отверстие пробки круглым напильником.

Для придания пробкам большей устойчивости к действию разъедающих паров или газов (пары азотной кислоты, окислы азота, бром, хлор и т. п.) их надо подвергнуть следующей обработке. Корковые пробки сначала выдерживают 15—20 мин. в нагретом до 50° растворе, состоящем из 3 частей желатины, 5 частей глицерина и 100 частей воды; затем их высушивают и пропитывают расплавленной смесью из 25 частей вазелина и 75 частей парафина. Для пропитывания резиновых пробок их кладут не более чем на 1 мин. в нагретый до 100° парафин. Такой же обработке подвергают резиновые трубки при работе с хлором.

Стеклянные трубки, применяемые для соединения частей прибора, должны быть изогнуты плавно, без складок или вмятин. Сгибание трубок лучше всего производить на обычной горелке с насадкой, дающей широкое пламя (так называемый ласточкин хвост). Трубку нагревают, поворачивая ее вокруг оси, до размягчения и, вынув из пламени, изгибают под нужным углом. Концы трубок должны быть обязательно оплавлены. Когда в пробку вставляют трубку или термометр, их следует держать пальцами возможно ближе к тому концу, который вставляется в пробку; в противном случае легко сломать трубку и порезать руки.

Правильная, тщательная сборка прибора в значительной степени обеспечивает успех работы. При неплотных соединениях возможна не только потеря части вещества или растворителя, но и воспламенение паров летучих жидкостей, что может привести к пожару или опасному взрыву.

Нужно следить за тем, чтобы прибор всегда имел свободное сообщение с атмосферой во избежание повышения в нем давления в результате нагревания или выделения газов. Для защиты, в случае надобности, реагирующих веществ от действия влаги воздуха сообщение прибора с атмосферой осуществляют через трубку, наполненную хлористым кальцием. Так как под действием влаги хлористый кальций расплывается и может закупорить трубку, то перед работой нужно убедиться, что воздух свободно проходит через хлоркальцевую трубку. Если во время работы будет замечено, что хлористый кальций начал расплываться, то хлоркальцевую трубку нужно заменить свежей.

## 2. Нагревание

Скорость каждой химической реакции зависит от условий, в которых она проводится. Важнейшими из этих условий являются концентрация реагирующих веществ и температура. Зависимость скорости ( $v$ ) бимолекулярных реакций от концентрации выражается уравнением

$$v = k \cdot C_A \cdot C_B$$

где  $C_A$ —концентрация вещества А;

$C_B$ —концентрация вещества В;

$k$ —константа скорости, зависящая от природы реагирующих веществ и от температуры.

Приведенное уравнение показывает, что скорость бимолекулярных реакций при постоянной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Реакции между органическими веществами (даже при высоких концентрациях) протекают при комнатной температуре

обычно, весьма медленно. Чтобы увеличить скорость таких реакций, повышают температуру, проводя реакции при нагревании. Скорость большинства химических реакций возрастает примерно в два раза при повышении температуры на  $10^\circ$ . Поэтому, например, реакция, протекающая при комнатной температуре 10 час., закончится при  $100^\circ$  в течение 2—3 мин.

Повышение скорости химических реакций при нагревании обусловлено: а) увеличением числа столкновений реагирующих молекул (в единицу времени) и б) увеличением числа активных молекул.

Вычисления, основанные на кинетической теории, показывают, что не все столкновения молекул друг с другом приводят к их химическому взаимодействию: столкновения, сопровождающиеся химической реакцией, составляют лишь небольшой процент от общего числа столкновений молекул. В настоящее время считают, что к химическому превращению способны только те молекулы, которые обладают повышенным по сравнению с прочими запасом энергии (энергия активации). Такие молекулы называются *активными*.

Активные молекулы образуются из нормальных путем перераспределения энергии между молекулами. При одной и той же температуре кинетическая энергия отдельных молекул, содержащихся в определенном объеме газа или раствора, не одинакова, а распределяется по закону, вытекающему из теории вероятности. Число молекул, обладающих определенным запасом кинетической энергии, будет тем меньше, чем больше величина их кинетической энергии отличается от средней.

При повышении температуры не только увеличивается средняя кинетическая энергия молекул, но и число молекул, обладающих энергией, достаточной для того, чтобы сделать химическое превращение возможным, т. е. число активных молекул. Отсюда вытекает значение нагревания как одного из наиболее существенных факторов, определяющих скорость химических реакций.

Повышение температуры с целью ускорения реакции не всегда допустимо: при повышенной температуре продукты реакции могут разлагаться, а также могут усиливаться побочные реакции. Кроме того, в случае обратимых реакций константа равновесия изменяется с температурой, что может повести к смещению равновесия в нежелательном направлении.

При проведении реакций не рекомендуется нагревать реакционный сосуд непосредственно пламенем горелки, так как стеклянная посуда при этом легко может лопнуть; кроме того, вследствие местного перегрева может произойти разложение части вещества. При нагревании до температуры  $100^\circ$  пользуются кипящей водяной баней; при нагревании до более низких температур сосуд погружают в налитую в баню воду (так, чтобы он не касался дна бани) и осторожным подогреванием поддерживают нужную температуру. Следует иметь в виду, что из-за неизбежных теплопотерь температура жидкости в реакционном сосуде будет несколько ниже температуры бани.

Если нужно вести нагревание до температур выше  $100^\circ$ , то нагревают реакционный сосуд на асбестовой сетке; для обеспечения большей равномерности нагревания применяют масляные или парафиновые бани (однако для температур не выше  $250^\circ$ ,

так как при более высоких температурах масло начинает сильно дымить). Для поддержания высоких температур удобно пользоваться банями, содержащими легкоплавкие сплавы. По окончании работы колбу нужно вынуть из сплава до того, как последний застынет; в противном случае колба может быть раздавлена.

При нагревании до температур, превышающих  $100^{\circ}$ , с успехом можно пользоваться также воздушными банями и электрическими колбонагревателями, снабженными реостатами для регулирования нагревания. При пользовании обычной плоской электрической плиткой колбу следует вставлять в круглое отверстие, вырезанное в куске асбестового картона, для защиты от перегрева стенок колбы, не покрытых жидкостью. Интенсивность нагревания регулируют, изменяя расстояние между дном колбы и поверхностью плитки.

Для проведения некоторых реакций требуется нагревание реагирующих веществ до температур, лежащих выше их температуры кипения. В таких случаях нагревание проводят в герметически замкнутых сосудах. При нагревании давление паров в сосуде повышается и одновременно повышается температура кипения жидкости. Этот прием называется *нагреванием под давлением*.

Если повышение давления незначительно, то нагревание можно проводить в толстостенных бутылках (например, из-под шампанского), которые могут выдерживать давление в несколько атмосфер. Бутылку с реакционной смесью плотно закупоривают резиновой пробкой и крепко привязывают последнюю бечевкой или проволокой к горлу бутылки. Нагревание ведут в водяной бане, поместив на дно ее какую-либо подставку, чтобы устранить непосредственное соприкосновение бутылки с дном бани, нагреваемым горелкой; бутылку не сразу погружают в горячую воду, а ставят ее в холодную или теплую воду и лишь затем нагревают до необходимой температуры. Так как не исключена возможность, что от неравномерного нагревания и развивающегося давления бутылка может лопнуть, то при работе необходимо соблюдать большую **осторожность**: нагревание нужно проводить в вытяжном шкафу, глаза обязательно защищать предохранительными очками, а руки—перчатками. По окончании реакции бутылку оставляют в бане до полного ее охлаждения; вынимая бутылку из бани, ее немедленно обертывают полотенцем. При работе с веществами, не действующими на металл, удобно пользоваться железными сварными колбами.

Для нагревания под давлением значительных количеств вещества пользуются *автоклавом* различного устройства. Нагревание автоклава всегда производят в масляной бане; для этой цели автоклавы обычно делают с двойными стенками, между которыми заливают масло. Реагирующие вещества помещают в

фарфоровый стакан, который ставят в автоклав. В автоклаве нельзя нагревать вещества, которые выделяют пары, действующие на стенки и крышку автоклава. Автоклав открывают лишь после полного охлаждения; предварительно при помощи крана выпускают скопившиеся в автоклаве газы; крышку отвинчивают только после того, как давление внутри автоклава уравнивается с атмосферным. Необходимо тщательно следить за исправностью имеющегося при каждом автоклаве манометра.

Вещества, вызывающие коррозию металла, нагревают в запаянных стеклянных трубках. Для этой цели употребляют трубки диаметром 20—30 мм с толщиной стенок 2—3 мм, запаянные с одного конца. Такие трубки могут выдерживать значительное давление (до 20—30 ат). Если реакция сопровождается выделением газообразных продуктов, то реагирующие вещества берут в таких количествах, чтобы образующиеся газы не создали опасного давления. Во всех случаях трубку нельзя наполнять больше, чем на половину.

Перед наполнением трубку тщательно высушивают и все вещества—как твердые (растертые предварительно в порошок), так и жидкие—вносят при помощи воронки с длинной трубкой. Воронку осторожно вынимают из трубки, наблюдая за тем, чтобы она не коснулась ее стенок и на них не осталось частичек или капель вещества.

Наполнив трубку, ее запаявают. Для этого открытый конец трубки сначала нагревают при постоянном вращении на небольшом светящемся пламени паяльной горелки; после того как стекло прогреется, нагревание ведут на сильном несветящемся пламени до размягчения стекла. Трубку при этом все время держат наклонно, под углом около  $45^\circ$ . Когда стекло станет мягким, к нему прижимают предварительно нагретую толстую стеклянную палочку и начинают нагревать трубку несколько ниже (рис. 1). Медленно поворачивая трубку в пламени то в одну, то в другую сторону, ее нагревают до тех пор, пока размягченное стекло не начнет спадаться. Внутренний диаметр трубки при этом уменьшается, а стенки ее утолщаются. После того как наружный диаметр трубки в месте нагревания уменьшится примерно до 8 мм, ее вынимают из огня и вытягивают так, чтобы получился не слишком узкий (диаметром около 3 мм) толстостенный капилляр. Капилляр запаявают на тонком пламени паяльной горелки, наблюдая за тем, чтобы запаянный конец (длина около 40 мм) получился ровным; если этого не удалось достигнуть сразу, то,

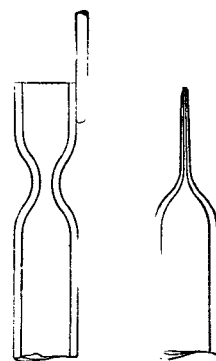


Рис. 1. Запайвание трубки.

припаяв к концу капилляра стеклянную палочку, оттягивают конец капилляра и снова запаивают.

Правильное запаивание трубок удается лишь после некоторой практики, и прежде чем приступить к запаиванию трубки с веществом, следует поупражняться в запаивании обрезков трубки соответствующего диаметра. Часто при длительном нагревании (особенно при запаивании трубок, уже бывших в употреблении) наблюдается кристаллизация стекла, так называемое расстекловывание. Во избежание этого полезно перед запаиванием смазать снаружи конец трубки раствором поваренной соли.

Запаянную трубку, чтобы не создать напряжений в стекле от быстрого и неравномерного охлаждения, некоторое время нагревают в коптящем пламени горелки, затем дают ей остыть, защищая от сквозного ветра.

Нагревание запаянных трубок производят в специальных печах, обогреваемых газом или электричеством. Трубки нагревают не непосредственно в печи, а в предохранительных толстостенных железных муфтах. Печь ставят несколько наклонно и трубку помещают в муфту капилляром вверх, так чтобы конец капилляра немного выдавался из муфты. Нужно следить, чтобы находящаяся в трубке жидкость ни в коем случае не попала в капилляр. После того как трубка вложена в печь, переднее отверстие печи закрывают заслонкой, задерживающей осколки в случае взрыва трубки.

Вскрывают запаянные трубки только после полного охлаждения. Сначала, не вынимая трубки из муфты, подносят к концу ее капилляра газовую горелку и нагревают стекло до размягчения. Заключенные в трубке газы разрывают капилляр и выходят наружу часто с такой силой, что задувают пламя горелки. Затем, когда давление газов в трубке доведено до атмосферного, трубку вынимают из печи и отрезают ее конический конец. Для этого около конического сужения острым напильником проводят глубокую короткую черту, по обе стороны от которой накладывают в несколько слоев смоченные водой полоски фильтровальной бумаги. Полоски должны быть шириной около 10 мм, расстояние между полосками должно равняться 5 мм. Часть трубки между полосками нагревают на небольшом тонком пламени паяльной горелки; конус при этом отделяется ровно, без образования осколков.

При работе с запаянными трубками необходимо защищать глаза предохранительными очками.

### 3. Охлаждение

При проведении экзотермических реакций часто в результате выделения значительных количеств тепла может произойти перегрев реакционной смеси, связанный или с потерей летучих

соединений, или с разложением вещества. В таких случаях приходится принимать меры для отвода избыточного тепла. Простейшим способом является периодическое погружение сосуда с реагирующей смесью в холодную воду.

Перегрева можно избежать также, если вести реакцию в присутствии летучего растворителя. Выделяющееся при реакции тепло тратится на испарение растворителя, пары которого, попадая в обратный холодильник, конденсируются, и растворитель возвращается в реакционный сосуд.

Некоторые реакции, как, например, diazotирование ароматических аминов, необходимо проводить при температуре ниже комнатной—около  $0^{\circ}$ . В этих случаях прибегают к охлаждению льдом или снегом. Следует заметить, что смесь воды со льдом оказывает более интенсивное охлаждающее действие, чем просто лед или снег, так как в случае смеси воды со льдом достигается лучший контакт со стенками сосуда. В тех случаях, когда присутствие воды не мешает реакции, целесообразно бросать лед непосредственно в реакционную смесь; таким приемом лучше всего обеспечивается поддержание низкой температуры.

Если нужно охладить реакционную смесь до температур ниже  $0^{\circ}$ , то применяют охлаждающие смеси. Приводим примеры охлаждающих смесей, образуемых некоторыми солями со снегом (льдом).

Охлаждающие смеси

| Применяемые соли                                            | Весовые части соли на 100 частей снега или толченого льда | Температура смеси |
|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------|
| Хлористый натрий                                            | 33                                                        | $-21^{\circ}$     |
| Хлористый аммоний и азотнокислый натрий                     | 13 }<br>37 }                                              | $-30^{\circ}$     |
| Хлористый кальций $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 143                                                       | $-55^{\circ}$     |

Еще более низкие температуры (до  $-78^{\circ}$ ) дает смесь твердой углекислоты с эфиром или ацетоном. При отсутствии льда низкие температуры в пределах до  $-15^{\circ}$  могут быть получены при растворении в воде хлористого или азотнокислого аммония (25 частей соли на 100 частей воды).

Для конденсации паров чаще всего пользуются холодильником (рис. 2), который может применяться так же как и обратный холодильник. В качестве обратного холодильника более удобен шариковый холодильник (рис. 3), который при большой поверхности охлаждения имеет значительно меньшие размеры. Для конденсации паров жидкостей, кипящих выше  $130^{\circ}$ , холодильники с водяным охлаждением применять нельзя.

так как вследствие резкого перепада температур трубка холодильника может треснуть. В таких случаях пользуются воздушными холодильниками, представляющими собой не слишком узкую тонкостенную стеклянную трубку, длина которой определяется температурой кипения жидкости и скоростью перегонки.

#### 4. Перемешивание

В тех случаях, когда реакция идет в однородном растворе, в перемешивании обычно не бывает нужды, так как равномерное нагревание всей массы жидкости обеспечивается в достаточной степени возникающими конвекционными токами. Когда же одно из реагирующих веществ прибавляют постепенно, в процессе реакции, и местное повышение концентрации может изменить ход процесса, приходится тем или иным путем добиваться интенсивного перемешивания раствора. Хо-

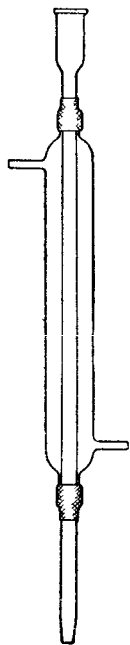


Рис. 2. Холодильник.

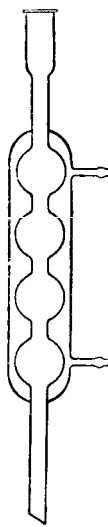


Рис. 3. Шариковый холодильник.

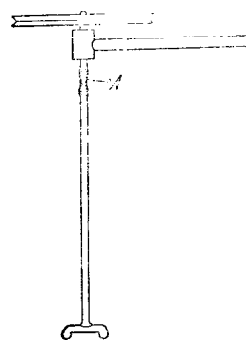


Рис. 4. Стеклянная мешалка со шкивом.

рошее перемешивание особенно важно в том случае, когда одно из реагирующих веществ нерастворимо (практически).

При работе с малыми количествами вещества часто оказывается достаточным перемешивание от руки или встряхивание реакционного сосуда. При работе с большими количествами и при реакциях, протекающих в течение длительного времени, приходится прибегать к механическому перемешиванию. Для этого пользуются стеклянной мешалкой со шкивом (рис. 4), приво-

димой в движение маленьким электромотором или водяной турбинкой. Шкивок насаживают на металлическую ось, которую посредством шарикоподшипника\* укрепляют на штативе. Стекланную мешалку присоединяют к оси шкивка при помощи короткой резиновой трубки А.

Если перемешивание производят в сосуде с узким горлом, то мешалке придают форму, показанную на рис. 5. Если реакцию проводят в колбе, снабженной обратным холодильником, то ось мешалки можно пропустить через холодильник. При этом отпадает необходимость в каких-либо уплотняющих приспособлениях для устранения потерь растворителя через отверстие, в которое пропущена ось мешалки. Однако этот способ имеет тот недостаток, что при большом числе оборотов мешалки и плохом центрировании ось мешалки может разбить внутреннюю трубку холодильника. В таких случаях более удобно присоединить к колбе двурогую насадку (см. рис. 29 и 30, стр. 57 и 59); мешалку пропускают через вертикальную трубку насадки, а холодильник присоединяют к боковой трубке.

При необходимости устранить свободное сообщение реакционного сосуда с атмосферой (например, для устранения потерь растворителя или в тех случаях, когда реагирующие вещества должны быть защищены от попадания влаги из воздуха, а также когда нужно собрать выделяющиеся при реакции газы) мешалку снабжают ртутным затвором (рис. 6), который, впрочем, может противостоять лишь весьма небольшому повышению давления внутри прибора.

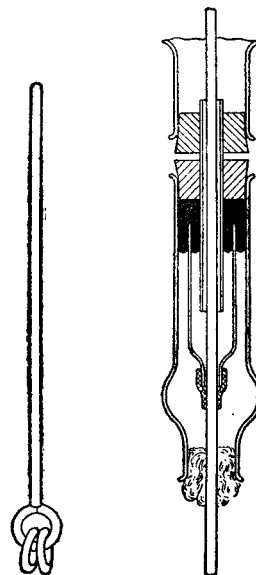


Рис. 5. Стекланная мешалка для перемешивания в сосуде с узким горлом.

Рис. 6. Ртутный затвор к мешалке.

## II. ВЫДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Синтезируемое вещество, получаемое в результате какой-либо реакции, обычно находится в реакционной смеси совместно с другими веществами (другие продукты, получающиеся по основ-

\* В качестве подшипника можно использовать также медную гильзу от сверла для пробок.

ному уравнению реакции; побочные продукты реакции; растворитель, в котором проводилась реакция). Поэтому всегда возникает задача выделения нужного вещества из весьма сложной подчас смеси. Иногда такое выделение удается не сразу; часто вначале вещество выделяют не вполне чистым и только в результате дальнейшей обработки получают чистый продукт.

Между методами выделения вещества из сложной реакционной смеси и методами его последующей очистки нет резкой разницы. Обычно и в том и в другом случаях используют различие в растворимости и в летучести веществ, имеющих в смеси. Кроме того, для очистки пользуются различной способностью разных веществ поглощаться адсорбентами, например активным углем.

Использование различия в растворимости органических веществ лежит в основе выделения и очистки их методами кристаллизации и экстракции, а различия в летучести—в основе очистки перегонкой.

### 5. Кристаллизация

При очистке органического вещества кристаллизацией задача заключается в том, чтобы создать благоприятные условия для выделения данного вещества в кристаллическом состоянии из пересыщенного раствора и в то же время удержать в растворе сопутствующие примеси.

Из двух методов получения пересыщенных растворов—путем испарения части растворителя и путем охлаждения растворов, насыщенных при нагревании,—предпочитают пользоваться последним. При кристаллизации через охлаждение пользуются такими растворителями, в которых растворимость кристаллизуемого вещества резко изменяется с температурой. Существенной является также способность растворителя хорошо растворять примеси; чем больше разница в величинах растворимости основного продукта и примесей, тем легче осуществляется очистка. Нужно отметить, что загрязнения могут сильно влиять на скорость кристаллизации и на полноту выделения кристаллизуемого вещества из раствора. Иногда в присутствии значительного количества примесей кристаллизация может вообще не наступить, а если и удастся добиться выделения кристаллов, то потери вещества в маточном растворе оказываются слишком большими. Поэтому во многих случаях к очистке вещества путем кристаллизации следует прибегать лишь после освобождения его от значительной части примесей другими способами, например перегонкой.

В качестве растворителей при кристаллизации наиболее часто применяют воду, этиловый спирт, метиловый спирт, бензин, бензол, ацетон, петролейный эфир, этиловый эфир, уксусноэти-

ловый эфир, ледяную уксусную кислоту, хлороформ. Для трудно-растворимых соединений используют также нитробензол, пиридин, фенол, анилин.

Большое значение для успеха работы имеет правильный выбор растворителя. При выборе растворителя необходимо учитывать состав и строение растворяемого вещества. Так, вещества, содержащие гидроксильные группы, в большинстве случаев более или менее хорошо растворяются в воде. Увеличение длины углеводородной цепи, например в высших спиртах, резко уменьшает растворимость в воде, но увеличивает растворимость в спиртах и углеводородах.

Окончательный выбор растворителя можно произвести лишь опытным путем. Для этого берут несколько пробирок, помещают в них небольшое количество вещества (например, по 0,2 г), прибавляют 0,5—1 мл различных растворителей и нагревают до полного растворения. Наиболее подходящим будет тот растворитель, из которого по охлаждению выделяется хорошо образованные кристаллы в наибольшем количестве. Если в одном из растворителей вещество растворяется очень хорошо, а в другом — плохо, то следует испытать их смесь. Часто применяют смесь спирта с водой, ацетона с водой, эфира с бензолом.

Растворимость вещества в выбранном растворителе на холоду не должна быть слишком большой, так как это приводит к чрезмерно большим потерям вещества в маточном растворе. Кроме того, в этом случае пришлось бы работать с небольшими объемами жидкости, что привело бы к увеличению механических потерь (размазывание по стенкам, неполнота стекания и т. п.). В случае малой растворимости работа осложняется необходимостью оперировать со слишком большими объемами растворов.

Самая кристаллизация проводится следующим образом. Подлежащее очистке вещество помещают в колбу, обливают небольшим количеством растворителя, нагревают до кипения и затем добавляют понемногу новые порции растворителя (доводя после этого раствор снова до кипения) до полного растворения вещества\*. Чтобы растворитель не испарялся, колбу соединяют с обратным холодильником и растворитель приливают через трубку холодильника. Нагревание обычно ведут на водяной бане, за исключением тех случаев, когда работают с высококипящими растворителями; при приливании горючих растворителей горелку отставляют.

Полученный концентрированный раствор необходимо профильтровать (для удаления нерастворимых примесей, волокон

\* Исходное вещество может содержать нерастворимые примеси. Поэтому, если при прибавлении растворителя остается неумещающийся осадок, его нужно отфильтровать и установить (хотя бы испытанием на растворимость), не является ли он посторонним веществом.

фильтровальной бумаги и других загрязнений). Фильтрацию ведут с отсасыванием через достаточно большую воронку Бюхнера (рис. 7), вставленную в толстостенную коническую колбу для отсасывания\*. Если вещество при охлаждении кристаллизуется очень легко, то в случае концентрированных растворов кристаллизация начинается в самой воронке, ее отверстия забиваются и фильтрация прекращается.

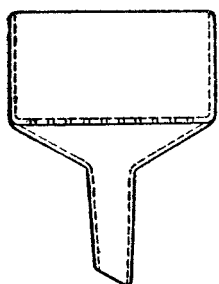


Рис. 7. Воронка Бюхнера.

Чтобы избежать этого, растворитель берут в избытке (небольшом), а воронку перед фильтрацией осторожно прогревают пламенем горелки.

Во избежание кристаллизации во время фильтрации можно также пользоваться воронкой для горячего фильтрования. Эта воронка имеет двойные стенки, между которыми наливается вода, подогреваемая горелкой. Внутри этой воронки вставляется обычная стеклянная воронка с фильтром.

При работе с легколетучими растворителями фильтрация с отсасыванием приводит к слишком большим потерям растворителя за счет испарения. В этих случаях следует фильтровать через обычную коническую воронку со вставленным в нее складчатым фильтром из неплотной фильтровальной бумаги; для уменьшения испарения растворителя воронку накрывают часовым стеклом (выпуклой стороной книзу).

Для получения хорошо образованных кристаллов необходимо охлаждать раствор медленно, при полном покое. Часто при попадании горячего фильтруемого раствора в холодный приемник наблюдается быстрое выделение обычно плохо образованных кристаллов. В этом случае профильтрованный раствор необходимо снова нагреть до растворения кристаллов и оставить медленно охлаждаться.

Во многих случаях кристаллизация наступает очень медленно. Для ускорения ее прибегают к трению стеклянной палочкой о стенку сосуда или к внесению «затравки» (кристаллик ранее полученного препарата того же вещества). Как только кристаллизация начнется, раствор оставляют стоять в покое.

Для более полного выделения кристаллов из маточного раствора часто прибегают к его охлаждению при помощи охлаж-

\* В тех случаях, когда в растворе содержатся смолообразные и маслянистые примеси, лучше не прибегать к фильтрации с отсасыванием, так как эти примеси могут или забивать поры фильтра, или продавливаясь сквозь бумагу, фильтра и попадать в фильтрат. В таких случаях целесообразнее вести фильтрацию через складчатый фильтр на обычной воронке.

дающих смесей или же ставят сосуд с раствором в холодильный шкаф. Растворимость большинства веществ при низких температурах уменьшается, и поэтому путем охлаждения достигается большая полнота выделения кристаллизуемого вещества из раствора. Однако нужно учитывать, что понижение температуры может уменьшать скорость роста кристаллов, что особенно заметно в случае вязких жидкостей.

Для удобства извлечения образовавшихся кристаллов рекомендуется проводить кристаллизацию в конических колбах или в стаканах, но не в обычных плоскодонных колбах. При работе с летучими растворителями пользуются только коническими колбами, которые во избежание испарения растворителя накрывают часовым стеклом (выпуклой стороной кверху). Ни в коем случае не следует колбу с горячим раствором плотно закрывать пробкой: при охлаждении в колбе создается вакуум (вследствие конденсации паров) и она может быть раздавлена атмосферным давлением.

Для удаления из раствора окрашенных и смолообразных примесей, затрудняющих кристаллизацию и загрязняющих получаемые кристаллы, с успехом применяют активный уголь (крупнопористые сорта). Уголь, во избежание внезапного вскипания жидкости, следует вносить в несколько охлажденный раствор, когда все подлежащее кристаллизации вещество растворилось. После прибавления активного угля раствор нагревают до кипения, кипятят несколько минут и затем фильтруют.

Уголь прибавляют в количестве, необходимом для полного обесцвечивания раствора, избегая в то же время большого избытка. Для этого уголь вносят небольшими порциями, после внесения каждой из них раствор кипятят и затем дают ему несколько отстояться, чтобы можно было установить, в достаточной ли мере удалены смолистые и окрашенные примеси. Так поступают до тех пор, пока не будет достигнут нужный эффект очистки.

Иногда частицы слишком мелко растертого угля проходят сквозь фильтр и загрязняют фильтрат. Этот недостаток может быть устранен предварительным взмучиванием угля в воде и декантацией (после отстаивания) взвешенных мелких частиц. При работе с неводными растворителями промытый уголь высушивают на водяной бане.

Если раствор фильтруется плохо и фильтр забивается, то иногда полезно прибавить к углю немного мелких древесных опилок. В тех случаях, когда после осветления углем вещество предполагают подвергнуть анализу (элементарному), нужно особенно тщательно следить, чтобы частицы угля не попали в фильтрат. Лучше всего перед анализом перекристаллизовать вещество еще раз, уже без применения активного угля.

Полученные кристаллы отделяют от маточного раствора фильтрованием с отсасыванием на воронке Бюхнера или, в случае жидкостей, действующих на бумагу,—на воронках с фильтровальными пластинками из пористого стекла. Размеры воронки должны соответствовать количеству отсасываемого вещества; применение воронок слишком больших размеров приводит к ненужным потерям вещества.

Для отфильтровывания очень малых количеств кристаллов (порядка 0,1 г и менее) пользуются обычной маленькой стеклянной воронкой, в которую вставляют стек-

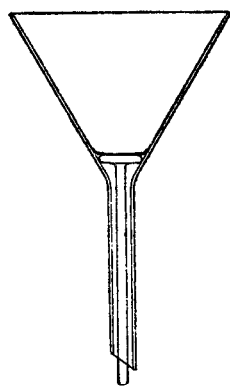


Рис. 8. Воронка с «пуговкой» для отсасывания малых количеств вещества.

лянную палочку с расплюснутым концом—«пуговкой». Для приготовления такой «пуговки» конец тонкой стеклянной палочки нагревают до размягчения и затем прижимают ко дну ступки, к керамиковой плитке и т. п. Стеклянная палочка должна быть настолько тонкой и длинной, чтобы она свободно входила в трубку воронки и конец ее выдавался немного снизу. На «пуговку» кладут кружок фильтровальной бумаги немного большего диаметра, так чтобы он плотно прилегал к стенкам воронки (рис. 8). Воронку вставляют или в маленькую колбу для отсасывания, или в укрепленную в штативе пробирку для отсасывания.

Для того чтобы фильтр плотно прилегал к стенкам воронки, его полезно смочить водой, отсосать воду, промыть небольшим количеством спирта и под конец—тем растворителем, который нужно будет отсасывать.

Фильтр, вкладываемый в воронку Бюхнера, должен быть несколько меньшего диаметра, чем воронка, и, полностью закрывая все отверстия дна воронки, не должен в то же время прилегать к ее стенкам. Перед фильтрованием фильтр нужно смочить растворителем и затем включить насос.

Кристаллы из сосуда, в котором производилась кристаллизация, переносят на фильтр с помощью стеклянной палочки. Кристаллы, приставшие к стенкам сосуда, смывают небольшими порциями отфильтрованного маточного раствора. Для более полного удаления маточного раствора часто бывает полезным отжать кристаллы на фильтре (не прекращая отсасывания) при помощи шпателя, пестика или стеклянной пробки.

После того как маточный раствор отфильтрован, не следует просасывать воздух через кристаллы, так как растворитель при этом испаряется и содержащиеся в нем примеси остаются на кристаллах. Для удаления маточного раствора, захваченного кри-

сталлами, их необходимо промыть возможно малым количеством холодного растворителя. Для этого прерывают отсасывание, смачивают осадок растворителем, дают немного постоять, чтобы осадок равномерно пропитался жидкостью, и отсасывают. Эту операцию повторяют еще раз или два (но не более). Большинство органических веществ довольно хорошо растворяется даже в холодных растворителях; поэтому хорошее промывание осадка при минимальных потерях, вещества требует от работающего известного навыка.

В маточных растворах и промывных жидкостях часто остается такое количество вещества, которым не следует пренебрегать. В таких случаях надо отогнать часть растворителя и снова довести раствор до кристаллизации. Полученные при этом кристаллы обычно бывают менее чистыми, чем первая порция, и их следует перекристаллизовать еще раз.

**Высушивание осадка.** По окончании промывания осадок вместе с фильтром вынимают из воронки, кладут на сложенную в несколько раз фильтровальную бумагу, удаляют пинцетом фильтр и отжимают осадок между листами фильтровальной бумаги. В большинстве случаев для окончательного удаления растворителя оказывается достаточным простое высушивание осадка на воздухе при комнатной температуре. С этой целью отжатый осадок рассыпают тонким слоем на листе фильтровальной бумаги, покрывают (для защиты от пыли) другим листом фильтровальной бумаги и оставляют до полного высыхания.

Иногда высушивание препарата можно ускорить, нагревая его в сушильном шкафу. Этот способ следует, однако, применять с осторожностью и только в случае вещества с высокой температурой плавления, так как небольшая примесь еще не удаленного растворителя может существенно снизить температуру плавления и вещество может при нагревании расплавиться.

Вещества гигроскопические нужно сушить в эксикаторе. В качестве водоотнимающих средств в эксикатор помещают окись алюминия, хлористый кальций, концентрированную серную кислоту или фосфорный ангидрид. Следует особенно рекомендовать применение окиси алюминия и хлористого кальция.

Окись алюминия очень энергично поглощает воду и может связать до 15—20% воды от собственного веса. Она легко регенерируется путем нагревания до 175° в течение 6 час. с последующим охлаждением в эксикаторе. Хлористый кальций несколько уступает окиси алюминия (а также и серной кислоте) по способности связывать воду, но он является легко доступным, дешевым продуктом, легко регенерируется путем прокаливании и свободен от тех недостатков, которые, как указано ниже, присущи серной кислоте.

Серная кислота, хорошо поглощая воду, одновременно поглощает и пары органических веществ; в результате их постепенного окисления она восстанавливается до сернистого ангидрида, который может реагировать с высушиваемым веществом. Другим недостатком применения серной кислоты является возможность ее расплескивания при переноске эксикатора, в результате чего брызги кислоты могут попадать на дно сосуда с высушиваемым веществом. Чтобы кислота не расплескивалась, на дно эксикатора насыпают достаточно толстым слоем битое стекло. Для того чтобы установить момент, когда серная кислота станет непригодной в качестве высушивающего средства, в ней растворяют (перед помещением в эксикатор) сернокислый барий (из расчета 18 г сернокислого бария на 1 л концентрированной кислоты). Выпадение осадка сернокислого бария указывает на то, что кислота уже непригодна для сушки и должна быть заменена свежей. Нужно отметить, что при вакууме порядка 1 мм серная кислота несколько летуча и потому ее не рекомендуется применять в вакуум-эксикаторах при больших разрежениях.

Фосфорный ангидрид связывает воду очень энергично, но при этом на его поверхности образуется сиропообразная корочка, препятствующая дальнейшему поглощению воды, что является существенным недостатком.

## 6. Экстракция

Экстракция, так же как и кристаллизация, основана на использовании различия в растворимости выделяемого вещества и сопутствующих ему примесей. Выделяемое вещество можно экстрагировать как из смеси твердых веществ, так и из растворов.

Для экстракции легко растворимого продукта из смеси твердых веществ можно применить простое промывание смеси растворителем на фильтре. В случае малорастворимого продукта такой прием потребовал бы слишком большого расхода растворителя и значительной затраты времени. Поэтому в таких случаях пользуются специальными приборами—экстрактами.

Один из наиболее употребительных экстракторов приведен на рис. 9; он состоит из трех частей: колбы *A*, экстрактора *B* и обратного холодильника *B*. Экстрагируемую смесь помещают в гильзу из фильтровальной бумаги. Такую гильзу получают, свертывая полоску бумаги в трубку и загибая края внутрь трубки. На образовавшееся дно гильзы кладут немного ваты, насыпают вещество, снова кладут немного ваты и загибают внутрь верхние края гильзы.

Гильзу вкладывают в экстрактор, в колбу наливают растворитель (обычно эфир) и соединяют части аппарата, обращая особое внимание на плотность всех соединений. Пропуская через холодильник воду, нагревают колбу на водяной бане. Пары растворителя конденсируются в холодильнике, растворитель стекает в экстрактор, наполняет его до определенного уровня и затем по сифонной трубке вместе с извлеченным веществом переливается в колбу. Жидкость

в колбе поддерживают все время в состоянии кипения, так чтобы за час происходило 6—8 сливаний.

Для извлечения органических веществ, находящихся в водном растворе, пользуются делительной воронкой (рис. 10), в которой взбалтывают раствор с органическим растворителем, не смешивающимся с водой, и после отстаивания отделяют разделившиеся слои. При этом сперва сливают нижний слой, а затем выливают оставшийся верхний слой через верхнее отверстие воронки.

Большая или меньшая легкость, с которой осуществляется экстракция, зависит от так называемого коэффициента распределения, выражающего соотношение концентраций данного вещества в двух несмешивающихся растворителях. Процесс экстракции характеризуется уравнением

$$x_n = x_0 \left( \frac{kV_1}{kV_1 + V_2} \right)^n$$

где  $x_n$ —вес вещества в  $г$ , оставшегося в водном растворе после  $n$ -ной экстракции;

$x_0$ —вес вещества в  $г$ , первоначально содержащегося в водном растворе;

$k$ —коэффициент распределения;

$V_1$ —объем водного раствора в  $мл$ ;

$V_2$ —объем взятого для экстракции растворителя в  $мл$ ;

$n$ —число экстракций.

Анализ приведенного уравнения показывает, что выгоднее экстрагировать несколько раз небольшими порциями растворителя, чем проводить одну экстракцию всем количеством растворителя.

Для экстракции пользуются легколетучими растворителями, последующее удаление которых путем отгонки не представляет затруднений (серный эфир, петролейный эфир и бензол, реже—хлороформ и амиловый спирт); чаще всего применяют серный эфир. В делительную воронку, плотно закрывающуюся пробкой,

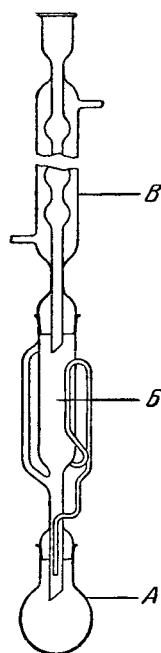


Рис. 9. Экстрактор:  
А—колба; Б—экстрактор; В—холодильник.

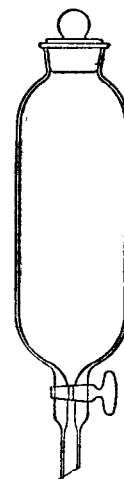


Рис. 10.  
Делительная воронка.

наливают жидкость, которую надо экстрагировать, прибавляют нужное количество эфира, закрывают пробкой и переворачивают воронку, после чего на короткое время приоткрывают кран, чтобы устранить избыточное давление, создающееся вследствие испарения эфира. Затем медленно перебалтывают содержимое воронки и снова приоткрывают кран. Перебалтывание повторяют несколько раз, после чего дают жидкости отстояться до полного разделения слоев; отделение их проводят, как было указано выше, и повторяют экстракцию новой порцией растворителя еще один-два раза.

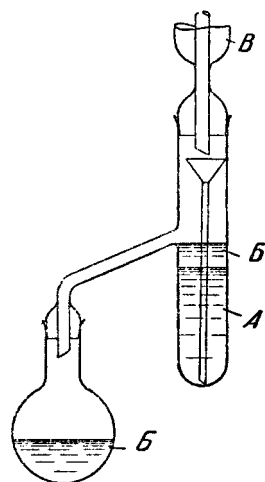


Рис. 11. Экстрактор для небольших количеств жидкостей:

А—экстрагируемая жидкость;  
Б—растворитель; В—обратный холодильник.

Растворимость большинства органических веществ в воде значительно понижается в присутствии неорганических солей. Поэтому насыщение раствора поваренной солью или сернокислым аммонием существенно облегчает экстракцию и в то же время уменьшает потери эфира, так как растворимость последнего также снижается (растворимость эфира в чистой воде составляет 7,5%).

Иногда при встряхивании органического растворителя с водными растворами некоторых веществ образуются стойкие эмульсии, крайне затрудняющие или даже делающие невозможным разделение слоев. В таких случаях перебалтывание нужно вести очень осторожно, избегая резкого встряхивания. Насыщение водного раствора поваренной солью и прибавление нескольких капель спирта обычно уменьшает стойкость эмульсии.

В тех случаях, когда вещество значительно лучше растворяется в воде, чем в органическом растворителе, экстракция в делительной воронке не дает хороших результатов, и тогда применяют непрерывнодействующие экстракторы для жидкостей.

Один из простейших приборов, пригодный для работы с небольшими количествами раствора, изображен на рис. 11. Налитый в колбу прибора растворитель нагревают до кипения. Пары растворителя конденсируются в холодильнике, и растворитель стекает в воронку, вставленную в экстрактор. Так как удельный вес экстрагируемого раствора выше, чем удельный вес растворителя, то последний, вытекая из воронки, проходит сквозь слой жидкости, всплывает наверх и стекает обратно в колбу.

**Высушивание жидкостей.** Перед тем как отгонять растворитель и подвергать дальнейшей очистке извлеченное вещество,

необходимо освободить раствор от содержащейся в нем влаги. Заметные количества влаги содержат эфирные вытяжки, так как эфир способен растворять до 2% воды.

В качестве высушивающих средств чаще всего применяют хлористый кальций, металлический натрий, едкое кали, углекислый калий и безводный сернокислый натрий.

Хлористый кальций применяют для высушивания углеводов, галоидопроизводных углеводов, простых эфиров и многих других органических соединений. Нельзя применять его для высушивания спиртов и аминов, с которыми он образует продукты присоединения. Продукты присоединения с хлористым кальцием способны давать также некоторые кетоны и сложные эфиры (например, ацетон, диэтиловый эфир янтарной кислоты).

Металлический натрий является хорошим высушивающим средством для углеводов и простых эфиров. Ни в коем случае нельзя применять натрий для высушивания галоидопроизводных, так как последние реагируют с натрием; в некоторых случаях (хлороформ) реакция принимает характер взрыва.

Твердые едкое кали и едкий натр применяют для высушивания аминов и других азотистых органических оснований.

Углекислый калий используется для высушивания спиртов, кетонов и легко окисляющихся органических оснований, которые не рекомендуется сушить едким кали.

Сернокислый натрий, обезвоженный осторожным прокаливанием, применяют для высушивания органических кислот, фенолов и сложных эфиров.

Для обезвоживания этилового спирта, очень трудно отдающего воду, пользуются обезвоженным медным купоросом и окисью кальция (негашеной известью).

Из перечисленных водуотнимающих средств наиболее энергично связывают воду металлический натрий, хлористый кальций, едкое кали, едкий натр и углекислый калий. Сернокислый натрий действует значительно слабее. Действие всех высушивающих средств значительно ослабевает с повышением температуры; поэтому перед отгонкой растворителя или перегонкой жидкости нужно обязательно отделить жидкость от высушивающего вещества путем фильтрования или осторожной декантации.

Так как на поверхности твердого высушивающего вещества всегда задерживается некоторое количество высушиваемой жидкости, то во избежание излишних потерь вещества не следует прибавлять слишком много осушителя. В случае таких веществ, как хлористый кальций, поташ, едкое кали, прибавляют некоторое количество их и оставляют стоять на несколько часов. Если внесенная соль или щелочь полностью расплывется, растворившись в поглощенной ею воде, то при помощи капиллярной пипетки (рис. 12) удаляют большую часть водного слоя и

прибавляют новое количество осушителя. Так поступают до тех пор, пока высушивающее вещество не перестанет расплываться.

#### Вещества для высушивания органических соединений

| Органические соединения          | Высушивающие вещества                                    |
|----------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Углеводороды                     | Хлористый кальций, металлический натрий                  |
| Галоидопроизводные углеводородов | Хлористый кальций                                        |
| Спирты                           | Углекислый калий, сернокислая медь, окись кальция        |
| Простые эфиры                    | Хлористый кальций, металлический натрий                  |
| Альдегиды                        | Хлористый кальций                                        |
| Кетоны                           | Углекислый калий, хлористый кальций (для высших кетонов) |
| Сложные эфиры                    | Сернокислый натрий, хлористый кальций                    |
| Нитросоединения                  | Хлористый кальций, сернокислый натрий                    |
| Кислоты                          | Сернокислый натрий                                       |
| Амины                            | Едкое кали, углекислый калий                             |
| Фенолы                           | Сернокислый натрий                                       |

### 7. Перегонка

Одним из наиболее часто используемых методов очистки и выделения органических веществ является перегонка. Если вещество не разлагается при температуре кипения, то перегонку ведут при обыкновенном давлении; для веществ, разлагающихся при нагревании до температуры кипения, применяют перегонку под уменьшенным давлением или перегонку с водяным паром.

Наиболее простым и удобным сосудом для перегонки является перегонная колба (рис. 13). В шейке колбы при помощи пробки укрепляют термометр так, чтобы верхняя часть шарика термометра была на одном уровне с нижним краем отверстия, к которому припаяна отводная трубка. Термометр помещают точно по оси шейки колбы.

Для того чтобы кипение было равномерным и не происходило перегрева жидкости, перед началом перегонки в колбу бросают несколько тонких, запаянных с одного конца стеклянных капилляров. Капилляры должны быть достаточно длинными; верхние (запаянные) концы их должны находиться в шейке колбы. Во время кипения жидкости из капилляров постепенно, мельчайшими пузырьками выходит воздух, обеспечивая равномерность кипения. Если перегонка длится долго и капилляры перестают оказывать свое действие, то при внесении новых капилляров предвари-

тельно нужно несколько охладить жидкость; в противном случае может произойти бурное вскипание и часть жидкости будет выброшена из колбы. Вместо капилляров для равномерного кипения можно также бросить в колбу перед началом перегонки несколько кусочков обожженной неглазурованной глиняной тарелки.

Боковая трубка перегонной колбы, служащая для отвода паров, бывает припаяна к шейке колбы на различной высоте. При перегонке легколетучих веществ пользуются колбами с высоко расположенной отводной трубкой; в случае перегонки высококипящих веществ применяют колбы с низко припаянной трубкой.

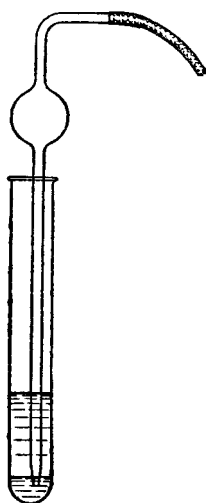


Рис. 12. Капиллярная пипетка.

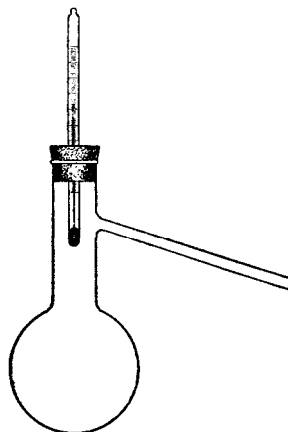


Рис. 13. Перегонная колба с термометром.

Колбу соединяют с холодильником (при помощи пробки) так, чтобы выступающий из пробки конец отводной трубки входил в холодильник не менее чем на 4—5 см. Размер холодильника выбирают в зависимости от скорости перегонки и температуры кипения отгоняемой жидкости; во всяком случае холодильник должен обеспечить полную конденсацию паров.

При перегонке малых количеств вещества не следует пользоваться очень длинными холодильниками во избежание напрасных потерь вследствие прилипания вещества к стенкам трубки холодильника.

При перегонке веществ, имеющих высокую температуру кипения (выше  $130^{\circ}$ ), не следует применять стеклянные холодильники с водяным охлаждением, так как ввиду резкого перепада

температур холодильник может треснуть. В этих случаях пользуются воздушным холодильником, представляющим собой обычную стеклянную трубку с тонкими стенками диаметром 12—16 мм. В качестве воздушного холодильника можно использовать внутреннюю трубку холодильника.

В зависимости от температуры кипения перегоняемой жидкости колбу нагревают или на водяной бане (в случае веществ, кипящих не выше 80°), или на асбестовой сетке, или на воздушной бане. Перегонку высококипящих веществ, чувствительных

к перегреванию, производят на масляных или металлических банях. Температура бани должна быть на 20—25° выше температуры кипения вещества.

При отгонке эфира вследствие его большой летучести и легкой воспламеняемости нельзя производить нагревание на водяной бане, обогреваемой горелкой; в этом случае перегонку производят или на электрической бане, или на бане, нагретой предварительно в стороне на достаточно большом расстоянии от прибора для перегонки. Для поддержания надлежащей температуры в баню периодически прибавляют кипящую воду.

При отгонке больших количеств эфира от небольшого количества

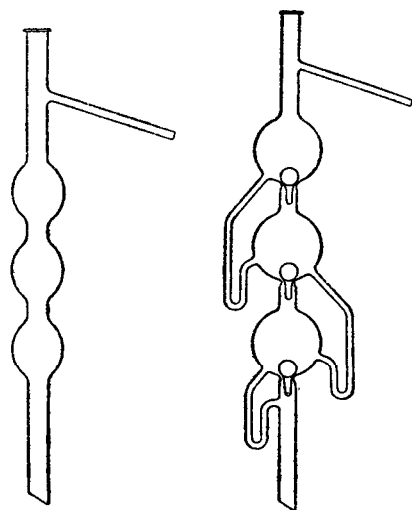


Рис. 14.

Рис. 15.

Дефлегматоры.

вещества с высокой температурой кипения обычно берут перегонную колбу небольшого размера с таким расчетом, чтобы из нее после удаления эфира удобно было отогнать полученное вещество. В этом случае в колбу вместо термометра вставляют капельную воронку, через которую постепенно, по мере отгонки, добавляют эфирный раствор. Когда весь эфир будет отогнан, капельную воронку заменяют термометром, бросают в колбу несколько капилляров и перегоняют вещество обычным способом.

Простой перегонкой можно разделить лишь такие вещества, температуры кипения которых значительно (на несколько десятков градусов) отличаются друг от друга. При перегонке же смеси веществ, имеющих более близкие температуры кипения, в пары будут переходить одновременно оба вещества: низкокипящее в большом количестве, высококипящее — в меньшем. По мере от-

гонки более летучей составной части смеси температура кипения ее постепенно повышается, и к концу перегонки в дистиллат будет переходить почти чистое высококипящее вещество. Таким образом, при простой перегонке нельзя добиться полного разделения смеси, а можно лишь выделить отдельные ф р а к ц и и: первую,—обогащенную более летучим веществом, и последнюю,—обогащенную высококипящим веществом. Средняя промежуточная фракция будет состоять из смеси обоих веществ. Чтобы добиться достаточно хорошего разделения смеси, применяют повторную перегонку этих фракций (ф р а к ц и о н и р о в а н н а я п е р е г о н к а)\*.

В лаборатории фракционированную перегонку проводят следующим образом. Предположим, что подлежащая разделению смесь состоит из двух веществ: одного,—кипящего при  $90^{\circ}$ , и другого—с темп. кип.  $135^{\circ}$ . Интервал между температурами кипения делят на три равные части и при перегонке собирают следующие фракции: I—в пределах  $90\text{—}105^{\circ}$ , II—в пределах  $105\text{—}120^{\circ}$  и III—в пределах  $120\text{—}135^{\circ}$ . Фракцию I перегоняют вторично до тех пор, пока термометр не покажет  $105^{\circ}$ . Тогда перегонку прерывают, прибавляют к остатку в колбе фракцию II и снова нагревают до кипения. То, что перегонится до  $105^{\circ}$ , собирают в тот же приемник. Когда температура достигнет  $105^{\circ}$ , меняют приемник и отгоняют до  $120^{\circ}$ . Снова прерывают перегонку, прибавляют фракцию III, возобновляют нагревание и, когда температура дойдет до  $120^{\circ}$ , меняют приемник и собирают дистиллат, перегоняющийся при  $120\text{—}135^{\circ}$ . После вторичной разгонки оказывается, что количество вещества в I и III фракциях увеличилось, а во II фракции—значительно уменьшилось.

Повторением такой фракционированной перегонки можно в конце концов добиться хорошего разделения смеси.

Недостатком фракционированной перегонки являются ее трудоемкость, длительность и неизбежность значительных потерь вещества вследствие испарения и размазывания при многочисленных переливаниях. Значительно более совершенное разделение смеси уже при однократной перегонке может быть достигнуто при применении дефлегматоров и ректификационных колонок.

В дефлегматоре за счет охлаждения наружным воздухом часть паров перегоняемой смеси конденсируется, причем конденсат (ф л е г м а) содержит преимущественно менее летучее вещество, пары же обогащены более летучей составной частью смеси. Когда стекающий вниз конденсат приходит в соприкосновение с парами, между ними происходит взаимодействие, приводящее

\* Теория фракционированной перегонки (разработанная Д. П. Коноваловым) излагается в курсах физической химии.

к дополнительной конденсации высококипящего вещества и к испарению легколетучего.

Наиболее употребительные в лабораторной практике дефлегматоры изображены на рис. 14 и 15.

Этот же процесс осуществляется в ректификационных колонках различного устройства и протекает тем более полно, чем больше поверхность соприкосновения между стекающим конденсатом и парами. Эффективность работы колонки зависит от ее высоты, характера наполняющей насадки, количества стекающей флегмы

и качества тепловой изоляции (если тепловые потери в окружающую среду велики, то равновесие между парами и жидкостью не может установиться и разделение будет менее совершенным). С помощью хорошо действующих ректификационных колонок удается разделять жидкости, температуры кипения которых отличаются лишь на  $2^{\circ}$ . Однако такие колонки весьма сложны, и для обычных работ пользуются менее совершенными, но зато более простыми фракционировочными колонками. В частности, достаточно хорошие результаты получаются при применении колонки, наполненной короткими обрезками стеклянной трубки или стеклянными бусами (рис. 16).

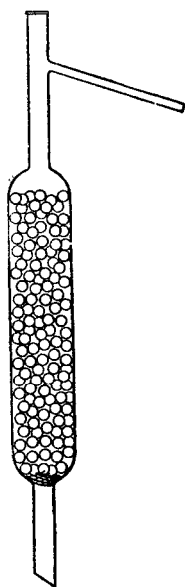


Рис. 16. Колонка с бусами.

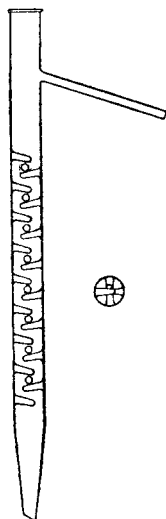


Рис. 17. Игольчатая колонка.

Разделение смеси будет тем более полным, чем выше колонка и чем меньше скорость перегонки.

При фракционировании малых количеств жидкости удобно пользоваться колонкой, изображенной на рис. 17; она представляет собой стеклянную трубку с вдавленностями, увеличивающими поверхность и заменяющими насадку.

Однако не всегда вещества, кипящие при различных температурах, могут быть разделены при помощи перегонки. Некоторые вещества при совместном присутствии образуют так называемые *нераздельно кипящие*, или *азеотропные*, смеси. Примеры некоторых из них приведены в таблице.

Для разделения азеотропной смеси обычно прибегают к химическому связыванию одного из образующих ее веществ.

## Азеотропные смеси

| Вещества, образующие смесь |                          |                |                          | Состав смеси (% А) | Температура кипения смеси в °С |
|----------------------------|--------------------------|----------------|--------------------------|--------------------|--------------------------------|
| А                          | температура кипения в °С | Б              | температура кипения в °С |                    |                                |
| Этиловый спирт             | 78,3                     | Вода           | 100,0                    | 95,57              | 78,15                          |
|                            |                          | Бензол         | 80,2                     | 32,37              | 68,24                          |
|                            |                          | Толуол         | 110,6                    | 68,0               | 76,7                           |
|                            |                          | Бромистый этил | 38,4                     | 3,0                | 37,6                           |
|                            |                          | Иодистый этил  | 72,3                     | 13,0               | 63,0                           |
|                            |                          | Хлороформ      | 61,2                     | 7,0                | 59,4                           |
|                            |                          | Этилацетат     | 77,2                     | 31,0               | 71,8                           |
| Метиловый спирт            | 64,7                     | Бензол         | 80,2                     | 39,55              | 58,34                          |
|                            |                          | Иодистый метил | 44,5                     | 7,2                | 39,0                           |
|                            |                          | Хлороформ      | 61,2                     | 12,5               | 53,5                           |
|                            |                          | Метилацетат    | 57,0                     | 19,0               | 54,0                           |

## 8. Перегонка с водяным паром

Этот способ перегонки имеет большое значение для выделения и очистки органических веществ. В случае веществ, нерастворимых в воде, давление паров смеси равно сумме давлений паров каждого из составляющих ее веществ. Так, смесь двух веществ будет кипеть при температуре, при которой сумма давлений паров обоих веществ равна внешнему давлению, а это, очевидно, должно наступить при температуре более низкой, чем температура кипения каждого из них в отдельности. Этим путем возможно перегонять без разложения такие вещества, которые разлагаются при температуре своего кипения.

Относительное количество вещества, отгоняемого с водяным паром, может быть найдено из уравнения

$$\frac{Q_0}{Q_B} = \frac{M \cdot p_0}{18 \cdot p_B}$$

где  $Q_0$ —количество органического вещества в дистиллате;

$Q_B$ —количество воды в дистиллате;

$M$ —молекулярный вес вещества;

$p_0$ —давление паров органического вещества при температуре перегонки (приблизительно может быть найдено по разности между атмосферным давлением и давлением паров воды при температуре перегонки);

18—молекулярный вес воды;

$p_B$ —давление паров воды при температуре перегонки\*.

Пр и м е р. При нормальном атмосферном давлении смесь бромбензола и воды кипит при 95,25°. Давление паров воды при этой температуре равно

\* Эту величину находят по таблицам, имеющимся в справочниках.

639 мм; следовательно, давление паров бромбензола  $760 - 639 = 121$  мм. Молекулярный вес бромбензола равен 157. Подставляя эти данные в приведенное выше уравнение, находим, что на каждый грамм перешедшей в дистиллат воды должно приходиться 1,65 г бромбензола. Эти вычисления следует рассматривать как приближенные, так как абсолютно нерастворимых в воде веществ не существует.

В случае веществ, растворимых в воде, давление их паров в присутствии воды понижается, и тем значительно, чем лучше вещество растворяется в воде. Поэтому, например, масляная кислота, растворяющаяся в воде хуже, чем муравьиная, с водяным паром перегоняется легче муравьиной, несмотря на то, что чистая муравьиная кислота кипит при  $101^\circ$ , а масляная—при  $162^\circ$ .

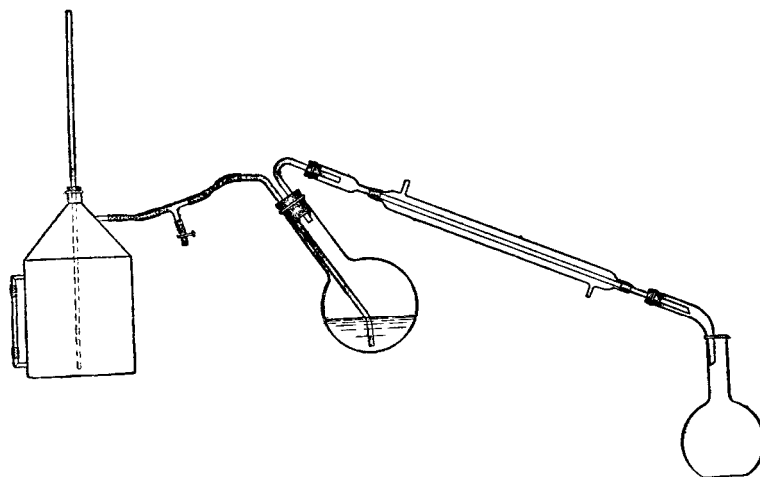


Рис. 18. Прибор для перегонки с водяным паром.

Перегонку с водяным паром производят в приборе (рис. 18), состоящем из парообразователя (паровичка), снабженного опущенной почти до самого дна предохранительной трубкой, перегонной колбы, длинного холодильника и приемника. Трубка, по которой пар входит в колбу, должна доходить почти до самого дна колбы. Во избежание переброса перегоняемой жидкости в приемник следует пользоваться колбами с длинным горлом и колбу располагать несколько наклонно, чтобы летящие вверх брызги не попадали в пароотводящую трубку; последняя должна лишь немного выступать из пробки. Колбу наполняют жидкостью не более чем на одну треть.

Между паровичком и перегонной колбой полезно поместить стеклянный тройник; на его боковой отросток надевают короткую резиновую трубку с винтовым зажимом; перед началом ра-

боты эту трубку оставляют открытой. Паровичок подогревают сильной горелкой и одновременно через асбестовую сетку начинают подогревать перегонную колбу. Это делается для того, чтобы избежать значительного увеличения объема жидкости за счет конденсации водяных паров; подогревание колбы продолжают во все время перегонки.

Когда вода в паровичке закипит, закрывают зажимом резиновую трубку, надетую на тройник, и начинают перегонку. По окончании перегонки открывают зажим и лишь после этого гасят горелки; тем самым устраняется опасность втягивания жидкости из колбы в паровичок.

Высоки кипящие вещества, трудно перегоняющиеся с водяным паром при  $100^{\circ}$ , можно перегонять с перегретым водяным паром. В качестве пароперегревателя используют свитую в спираль медную трубку, которую включают между паровичком и перегонной колбой. Пароперегреватель обогревают пламенем сильной горелки, а перегонную колбу подогревают на масляной бане, нагретой до  $140\text{--}150^{\circ}$ .

### 9. Перегонка под уменьшенным давлением

Многие органические вещества, имеющие высокую температуру кипения и разлагающиеся при этой температуре (или несколько ниже ее), можно с успехом перегонять при уменьшенном давлении. При снижении давления до 20 мм температура кипения большинства органических веществ снижается на  $100\text{--}120^{\circ}$ . При еще более высоком вакууме наблюдается еще большее понижение температуры кипения; при вакууме порядка тысячных долей миллиметра ртутного столба можно перегонять вещества, в обычном представлении являющиеся нелетучими. Зависимость между давлением и температурой кипения для некоторых веществ графически изображена на рис. 19.

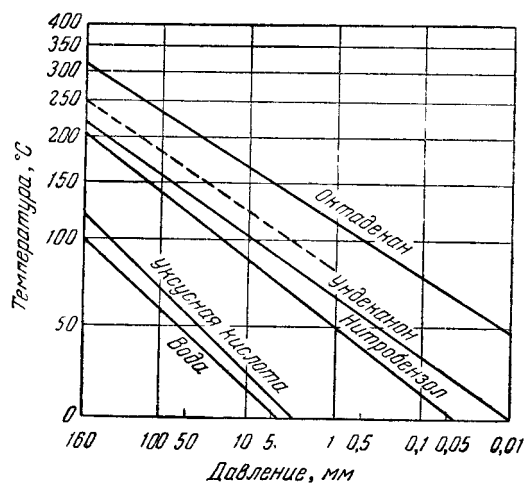


Рис. 19. Диаграмма зависимости температуры кипения от давления.

Пользуясь приведенным графиком, можно приближенно определить температуру кипения вещества при различных давлениях. Если температура кипения вещества при 760 мм равна  $250^{\circ}$ , то для нахождения его температуры кипения при 1 мм достаточно через точку, соответствующую  $250^{\circ}$  и 760 мм, провести линию (на чертеже показана пунктиром), параллельную ближайшей из нанесенных на графике, до пересечения с ординатой, соответствующей 1 мм. Абсцисса, проведенная через эту точку до пересечения с осью ординат, покажет на последней температуру кипения вещества при данном давлении ( $\approx 80^{\circ}$ ).

Перегонку в вакууме производят из специальной колбы (колба Кляйзена, см. на рис. 22), устроенной так, чтобы брызги кипящей жидкости не могли попасть в отводную трубку. Для поддержания равномерного кипения в колбу вставляют стеклянную трубку, оттянутую на конце в тонкий капилляр, доходящий почти до дна колбы. Входящие через этот капилляр пузырьки воздуха предотвращают перегрев жидкости и обеспечивают равномерность кипения. Если капилляр достаточно тонок

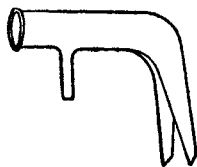


Рис. 20. «Паучок».

(не толще волоса), то количество входящего через него воздуха настолько незначительно, что не мешает поддержанию в колбе вакуума. Перед тем как собрать прибор, необходимо проверить капилляр: его опускают в пробирку, в которой налито немного эфира, и вдувают в трубку воздух; при этом из капилляра должны выходить очень мелкие пузырьки воздуха.

Если пользоваться трубкой с более широким капилляром, то на конец ее, выходящий из колбы наружу, нужно надеть толстостенную резиновую трубку с винтовым зажимом, которым регулируют поступление воздуха в прибор. Для устранения слипания стенок резиновой трубки в нее полезно поместить тонкую проволочку.

Во избежание переброса перегоняемой жидкости колбу наполняют не более чем на половину объема. В качестве приемников при перегонке под уменьшенным давлением пользуются обычными перегонными колбами или колбами для отсасывания, которые выдерживают внешнее давление. Если хотят провести фракционированную перегонку, то применяют специальную насадку «паучок», позволяющую собирать отдельные фракции, не прерывая перегонки для смены приемников. Эта насадка (рис. 20) представляет собой широкую трубку, снабженную несколькими отростками, к которым присоединяют на резиновых пробках пробирки или круглодонные колбы, предназначенные для сбора отдельных фракций. «Паучок» имеет у верхнего конца трубку, через которую отсасывают воздух; «паучок» присоединяют к прибору при помощи резиновой пробки, слегка смазанной глицерином или вазелином. При поворачивании «паучка» вокруг оси конденсат будет стекать в тот или иной из приемников.

При необходимости отобрать большое число фракций очень удобно пользоваться приемником, изображенным на рис. 21; этот приемник хорошо выдерживает давление и позволяет отбирать 4—5 фракций, не прерывая перегонки.

Для получения вакуума пользуются водоструйными или масляными насосами. Водоструйный насос при хорошем напоре воды позволяет получать вакуум порядка 12—15 мм остаточного давления. Такой вакуум достаточен для большинства работ. Между насосом и прибором необходимо включать пустую толстостенную предохранительную склянку (например, склянку Тищенко) во избежание перебрасывания воды из насоса в прибор при случайных колебаниях напора в водопроводной сети.

Более глубокий вакуум (2—4 мм остаточного давления) легко достигается при помощи масляных насосов. Масляный насос необходимо защищать от попадания в него паров органических растворителей, воды и кислот. Пары летучих органических веществ поглощаются маслом, загрязняют его и препятствуют получению достаточно высокого вакуума. Пары воды, конденсируясь в насосе, образуют с маслом густую эмульсию, нарушающую нормальную работу насоса, что приводит к преждевременному износу трущихся частей. Кислоты вызывают коррозию насоса. Для защиты масляного насоса перед ним ставят достаточно мощные поглотительные колонки с натронной известью и активным углем. Масло в насосе необходимо периодически менять, примерно через 1—2 месяца, в зависимости от условий работы. Если перегоняемая жидкость содержит летучие примеси, трудно удаляемые при нагревании под атмосферным давлением, то эти примеси следует сначала удалить, пользуясь водоструйным насосом, и затем уже вести перегонку при помощи масляного насоса, если необходим более глубокий вакуум.

Прибор для перегонки соединяют с насосом при помощи толстостенных резиновых трубок. Между прибором и насосом вклю-

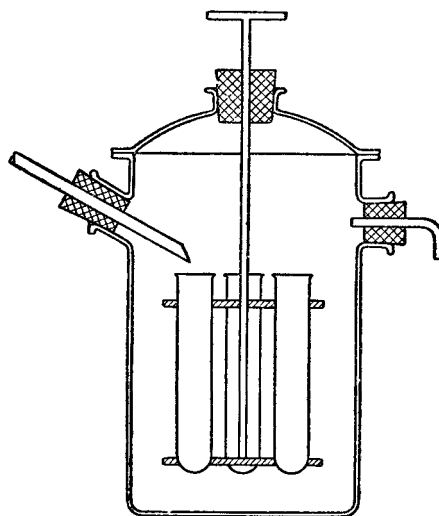


Рис. 21. Приемник для фракционированной перегонки в вакууме.

чают укороченный ртутный манометр (в а к у у м е т р) для измерения давления и трехходовой стеклянный кран, позволяющий соединять прибор с насосом или с атмосферой. Вместо крана можно поставить стеклянный тройник с надетыми на резиновые трубки винтовыми зажимами. При пользовании ртутным манометром нужно следить, чтобы в трубку манометра не попадала вода и другие загрязнения. Наличие даже маленького пузырька воздуха в запаянном колене манометра сильно искажает показания манометра. Удаление воздуха, попавшего в манометр при небреж-

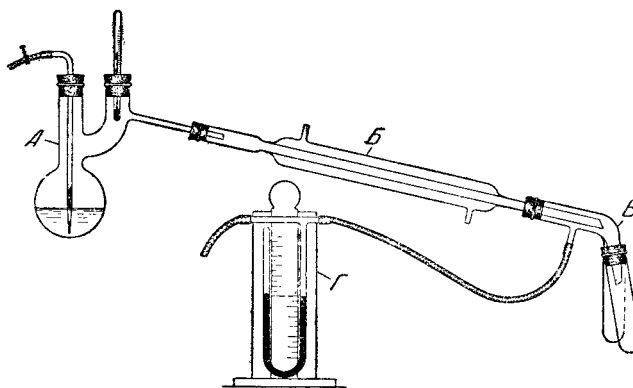


Рис. 22. Прибор для перегонки в вакууме:

А—колба для перегонки в вакууме; Б—холодильник; В—«паучок» с пробирками; Г—укороченный ртутный манометр.

ной работе, представляет трудную задачу, выполнение которой может быть поручено лишь опытному лаборанту. Манометр снабжен подвижной шкалой. Нулевое деление шкалы устанавливают на уровне ртути в открытом колене, а отсчет делают по делению шкалы, находящемуся против мениска ртути в другом колене.

Общий вид прибора для перегонки в вакууме показан на рис. 22.

Для уменьшения механических потерь (вследствие размазывания вещества по стенкам аппаратуры) при перегонке небольших количеств жидкости рекомендуется присоединять приемник непосредственно к перегонной колбе. Трубку перегонной колбы вставляют так, чтобы она входила в баллон колбы-приемника, а приемник охлаждают струей воды, как показано на рис. 23.

Перед началом работы нужно проверить, насколько хорошо прибор «держит вакуум». Для этого плотно закрывают зажимом резиновую трубку, присоединенную к трубке с капилляром, включают насос и наблюдают, насколько быстро создается необходимое разрежение. Когда прибор отключают от насоса (пере-

крывая соединительную трубку поворотом крана или зажимом). уровень ртути в манометре должен оставаться без изменения. Если вакуум в приборе держится плохо, то необходимо проверить все соединения, плотнее надеть резиновые трубки и в случае необходимости сменить пробки. Внутренние стенки на концах резиновых трубок рекомендуется смазывать вазелином, а пробки покрывать коллодием.

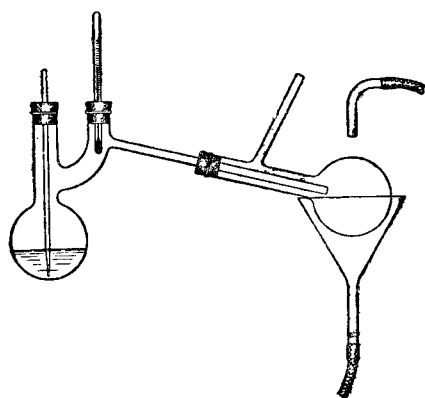


Рис. 23. Прибор для перегонки в вакууме малых количеств вещества.

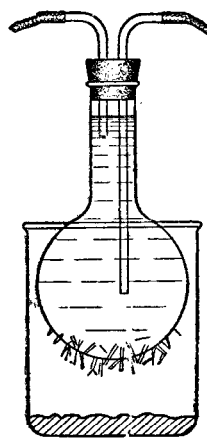


Рис. 24. Прибор для возгонки.

Убедившись, что прибор собран правильно, приступают к перегонке. Сперва включают насос и после того, как в приборе установится нужное давление, начинают подогревать перегонную колбу на масляной или металлической бане. При помощи зажима регулируют впуск воздуха через капилляр так, чтобы обеспечить равномерное кипение и не давать в то же время избытка воздуха. Когда жидкость начнет кипеть, регулируют нагревание таким образом, чтобы в приемник капало не более одной капли в секунду, лучше—даже реже.

По окончании перегонки прекращают нагревание, отнимают баню и поворотом крана (или зажимом) отключают прибор от вакуум-насоса.

Если капиллярная трубка была снабжена резиновой трубкой с винтовым зажимом, то усиливают приток воздуха через капилляр и ждут, пока давление в приборе не уравнивается с атмосферным. Если же при сборке прибора был использован очень тонкий капилляр и винтового зажима для регулирования впуска воздуха не было, то воздух в прибор впускают через трехходовой кран. Делать это нужно очень осторожно, наблюдая за тем, чтобы ртуть

в запаянном колене манометра поднималась медленно. Если впускать воздух слишком быстро, то ртуть может пробить запаянное колено манометра.

После того как давление в приборе уравнилось с атмосферным, приступают к разборке прибора. Прежде всего отъединяют приемник, а затем перегонную колбу. Из колбы сначала вынимают термометр, затем капилляр.

### 10. Возгонка

Если вещество имеет достаточно высокое давление пара в твердом состоянии, то часто его можно перегонять без плавления; этот процесс называется *возгонкой* (или *сублимацией*).

Для очистки небольших количеств вещества путем возгонки пользуются двумя часовыми стеклами одинаковой величины, пришлифованными друг к другу. На нижнее стекло помещают возгоняемое вещество, а между стеклами зажимают продырявленный в нескольких местах кружок фильтровальной бумаги, назначение которого—препятствовать падению образующихся кристаллов на нижнее нагретое стекло. Нижнее стекло подогревают на песочной бане или очень осторожно; маленьким пламенем, на асбестовой сетке; верхнее стекло охлаждают кусочком влажной фильтровальной бумаги.

Возгонку больших количеств вещества производят в нагреваемом на масляной или воздушной бане стакане. В стакан опускают охлаждаемую изнутри проточной водой колбу, на поверхности которой оседают кристаллы возгоняемого вещества (рис. 24).

## III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Каждый препарат, полученный при выполнении описанных ниже синтезов, должен быть охарактеризован в отношении чистоты. О чистоте органических веществ обычно судят на основании их физических констант. Физические константы имеют большое значение и для выяснения строения вещества. Наиболее важными для характеристики чистоты вещества константами являются температура плавления, температура кипения, удельный вес и показатель преломления.

### 11. Определение температуры плавления

Наиболее удобно (и обычно принято) определять температуру плавления в капилляре.

Для приготовления капилляров берут широкую (диаметром около 10 мм) тонкостенную стеклянную трубку, тщательно моют

ее дистиллированной водой и высушивают. Высушенную трубку нагревают (непрерывно вращая ее) на пламени паяльной горелки до размягчения, затем быстро вынимают из огня и вытягивают до получения капилляра диаметром около 1 мм.

По охлаждении полученную капиллярную трубку нарезают острым напильником на отрезки длиной 40—50 мм. С одного, более узкого конца эти капилляры запаивают, для чего их вводят направленным вверх концом в пламя горелки и, вращая, нагревают в течение непродолжительного времени.

Для заполнения капилляра его вводят открытым концом в исследуемое вещество; при этом некоторое количество последнего попадает в капилляр. Вещество перемещают на дно капилляра следующим образом. Берут тонкую стеклянную трубку (длиною 20—30 см) и ставят ее в вертикальном положении на стол. В верхний конец трубки вносят капилляр и отпускают его. Падая, капилляр ударяется о крышку стола, в результате чего вещество спадает на дно и уплотняется там. Такой прием повторяют несколько раз. Для определения температуры плавления вещество должно заполнить капилляр слоем высотой в 2—3 мм.

Капилляр прикрепляют к термометру при помощи отрезка резиновой трубки шириной в 1 мм. Столбик вещества должен находиться на уровне середины шарика термометра; резиновое кольцо должно охватывать верхний конец капилляра.

Термометр с капилляром при помощи пробки с прорезом укрепляют в пробирке, имеющей расширение в верхней части; эту пробирку вставляют, как показано на рис. 25, в небольшую колбу. В колбу наливают вазелиновое масло. В случае необходимости вести нагревание до температуры выше 140° берут концентрированную серную кислоту. Так как горячая серная кислота может причинить тяжелые ожоги, то при работе с ней надо соблюдать осторожность (**предохранительные очки!**).

Прибор нагревают на сетке небольшим пламенем горелки так, чтобы температура повышалась медленно. Если температура плавления вещества известна и определение производят с целью установления степени чистоты вещества, то сначала быстро нагревают прибор до температуры, лежащей примерно на 10° ниже ожидаемой температуры плавления; затем пламя горелки

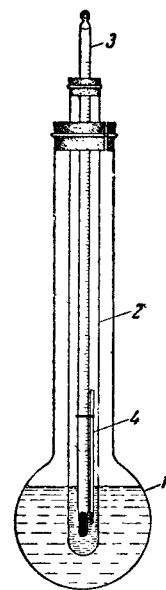


Рис. 25. Прибор для определения температуры плавления:

1—колба; 2—пробирка;  
3—термометр; 4—капилляр.

уменьшают и далее поднимают температуру очень медленно (не более чем на  $1^\circ$  в минуту).

Температурой плавления считается та температура, при которой замечается первое появление жидкой фазы. Если вещество чистое, то оно полностью плавится в пределах  $0,5\text{--}1,0^\circ$ .

Термометр, при помощи которого определяют температуру плавления, должен быть предварительно проверен, так как периодическое нагревание и охлаждение термометра приводит к смещению нулевой точки. Нулевую точку устанавливают, погружая

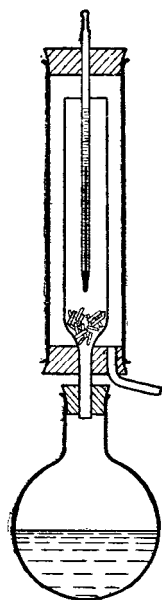


Рис. 26. Прибор для проверки термометров.

термометр в смесь воды со льдом (полученным замораживанием дистиллированной воды). Точку, отвечающую температуре  $100^\circ$ , проверяют, помещая термометр в пары кипящей воды. Если атмосферное давление при этом отличается от 760 мм, то на каждые 10 мм вводят поправку в  $0,37^\circ$ . Точки вблизи  $200^\circ$  могут быть проверены помещением термометра в пары кипящего анилина ( $184,4^\circ$ ) или нафталина ( $218^\circ$ ). Поправка на колебание атмосферного давления в случае анилина равна  $0,51^\circ$ , в случае нафталина  $0,58^\circ$  на каждые 10 мм.

Для проверки термометра помещением его в пары кипящей жидкости удобно пользоваться прибором, изображенным на рис. 26.

Термометр дает правильные показания лишь в том случае, если весь столбик ртути нагрет до измеряемой температуры. В описанном выше приборе для определения температуры плавления это условие не соблюдается: ртутный столбик, находящийся над поверхностью жидкости, будет иметь более низкую температуру. Поэтому для установления истинной температуры плавления приходится вводить поправку в показания термометра.

Эту поправку находят по формуле

$$\Delta t = kn(t_1 - t_2)$$

где  $\Delta t$ —температурная поправка в  $^\circ\text{C}$ ;

$k$ —дифференциальный коэффициент расширения ртути в стекле;

$n$ —длина выступающего над жидкостью столбика ртути, выраженная числом градусов;

$t_1$ —температура жидкости;

$t_2$ —средняя температура выступающего столбика (определяют при помощи вспомогательного термометра, шарик которого прикладывают к середине выступающего ртутного столбика).

Величина  $k$  в пределах от  $0^\circ$  до  $150^\circ$  равна 0,000158, в пределах от  $150$  до  $250^\circ$ —0,000160 и при  $300^\circ$ —0,000164.

**Пример.** Исследуемое вещество плавится при  $230^\circ$ . Длина выступающего столбика ртути равна  $180^\circ$ , его средняя температура равна  $100^\circ$ . Тогда поправка составляет  $0,00016 \cdot 180 (230 - 100) = 3,7^\circ$ , или (округленно)  $4^\circ$ . Следовательно, истинная температура плавления будет равна  $230 + 4 = 234^\circ$ . Она обозначается так:  $234^\circ$  (испр.).

Серная кислота в приборе для определения температуры плавления со временем темнеет вследствие попадания органических загрязнений. Это потемнение легко устранить прибавлением небольшого кристаллика селитры. Во избежание загрязнения серной кислоты нужно следить, чтобы она не смачивала резиновое колечко, прикрепляющее капилляр к термометру.

Определение температуры плавления производят не только с целью установления чистоты известного продукта, но и для идентификации вещества, т. е. установления тождества исследуемого соединения с каким-либо известным (описанным в литературе) веществом.

Часто на основании представления о вероятном ходе реакции, на основании предварительного ознакомления со свойствами и составом полученного вещества можно сделать предположение о его структуре. Прежде чем предпринимать обстоятельное исследование для установления структуры данного вещества, следует проверить, не было ли ранее описано в химической литературе вещество с аналогичными свойствами. Тождество исследуемого вещества с описанным устанавливают на основании общности характерных реакций, совпадения состава и физических констант, из которых температура плавления имеет наибольшее значение, так как ее величина сильно изменяется даже при незначительных отличиях в строении веществ.

Однако не всегда данные по определению температуры плавления могут считаться достаточными для идентификации двух веществ, так как не исключена возможность, что различные вещества могут иногда оказаться обладающими одинаковыми или весьма близкими температурами плавления. В таких случаях прибегают к определению температуры плавления так называемой с м е ш а н н о й пробы обоих веществ. Для этого берут небольшое количество подлежащего идентификации вещества и сплавляют его с равным количеством чистого препарата того вещества, тождество с которым хотят установить. Полученный расплав измельчают, помещают в капилляр и обычным порядком определяют его температуру плавления. Если оба вещества идентичны, то их смесь будет плавиться при той же температуре, что и каждое из веществ в отдельности. Если же вещества различны, то их смесь, как правило, плавится при более низкой температуре, чем чистые вещества.

## 12. Определение температуры кипения

Определение температуры кипения обычно производят при перегонке вещества в процессе его очистки. Для получения более точных данных исследуемое вещество перегоняют из перегонной колбочки, применяя проверенный термометр. Удобно пользоваться набором термометров с укороченной шкалой, так как при этом отпадает необходимость вводить поправку на выступающий над пробкой столбик ртути. В колбочку обязательно нужно бросить запаянные с верхнего конца капилляры или кусочки пористой глиняной тарелки для устранения перегрева жидкости и обеспечения равномерности кипения. Надо следить также за тем, чтобы не подвергались нагреванию непокрытые жидкостью стенки колбы, так как при этом может происходить перегрев паров кипящей жидкости и термометр будет показывать более высокую температуру. Если нагревание ведут на голом пламени горелки, то колбу следует вставить в круглое отверстие, вырезанное в куске асбестового картона. Диаметр этого отверстия должен быть несколько меньше (около  $\frac{3}{4}$ ) диаметра колбы.



Рис. 27.  
Прибор Си-  
волобова.

Определение температуры кипения малого количества жидкости удобно проводить микрометодом Сиволобова. Каплю жидкости помещают в запаянную с одного конца тонкостенную стеклянную трубку диаметром 2,5—3 мм. В трубку опускают запаянный с верхнего конца капилляр, прикрепляют трубку к термометру (рис. 27) и нагревают в приборе для определения температуры плавления. Как только исследуемая жидкость в капилляре нагреется до температуры чуть выше температуры ее кипения (перегрев!), из капилляра непрерывной струей начнут выходить пузырьки (капилляр при этом содрогается). Для точного установления температуры кипения дальнейшее нагревание прекращают и отмечают ту температуру, при которой перестанут выделяться пузырьки.

## 13. Определение удельного веса

Удельный вес определяют наиболее точно при помощи пикнометра. Для удобства взвешивания к пикнометру прикрепляют петлю из тонкой алюминиевой проволоки. Емкость резервуара пикнометра может быть различной; обычно пользуются пикнометрами емкостью от 1 до 5 мл.

Сначала на аналитических весах определяют вес пустого пикнометра (вместе с проволокой). Затем при помощи маленькой во-

ронки с оттянутым в капилляр концом (такую воронку легко сделать самому из битой пробирки) пикнометр наполняют свежеперегнанной дистиллированной водой и помещают в водяную баню, имеющую температуру 20°. Температуру воды поддерживают постоянной, приливая небольшими порциями теплую (или холодную, в зависимости от температуры помещения) воду и хорошо ее перемешивая. Для измерения температуры пользуются выверенным термометром с делениями на 0,2°. По истечении 20—30 мин. вода в пикнометре приобретает температуру воды в сосуде; тогда устанавливают уровень воды в пикнометре точно по метке, удаляя избыток ее при помощи капиллярной пипетки. Капли воды, приставшие к стенкам горла пикнометра, удаляют при помощи фильтровальной бумаги. Пикнометр закрывают пробкой, вынимают из водяной бани, тщательно обтирают снаружи фильтровальной бумагой и взвешивают. Вес пикнометра с водой определяют дважды и из полученных величин берут среднее значение. Вычитая из найденного веса вес пустого пикнометра, узнают вес воды, содержащейся в пикнометре при 20°.

Затем удаляют из пикнометра воду, высушивают его, споласкивая последовательно спиртом и эфиром (сушить пикнометр путем нагревания нельзя), удаляют остатки эфира просасыванием воздуха и наполняют пикнометр исследуемой жидкостью. Пикнометр с жидкостью снова выдерживают 20—30 мин. в водяной бане при 20°, доводят уровень жидкости до метки и взвешивают. Из полученной величины вычитают вес пустого пикнометра и находят вес жидкости, содержащейся в пикнометре при 20°.

Отношение найденного веса жидкости к весу воды, содержащейся в пикнометре при 20°, дает удельный вес\* данного вещества при 20° по отношению к воде при 20°; этот удельный вес обозначается символом  $d_{20}^{20}$ .

В научных исследованиях обычно принято вычислять удельный вес вещества по отношению к весу воды при 4°; так как плотность воды при 20° равна 0,9982, то ранее найденный удельный вес нужно умножить на эту величину.

Обозначая удельный вес жидкости при 20° по отношению к воде при 4° символом  $d_4^{20}$ , получим

$$d_4^{20} = d_{20}^{20} \cdot 0,9982$$

\* По принятой в настоящее время терминологии удельным весом называют отношение веса тела к его объему и выражают обычно в г/см<sup>3</sup>.

Безразмерную величину, называвшуюся ранее «удельный вес», по современной терминологии принято называть «относительный вес». Так как большинство сведений, приводимых в книге, взяты из литературных источников, использующих старую терминологию, здесь и в дальнейшем сохранена старая система.

Не обязательно, чтобы температура бани была равна 20°; важно лишь, чтобы во время опыта она поддерживалась постоянной. Так как плотность воды при различных температурах хорошо известна (см. таблицу), то простым пересчетом можно найти вес соответствующего объема воды при 20° (или 4°). Желательно все же, чтобы температура воды не отличалась сильно от 20°, так как в противном случае необходимо вводить поправку на расширение стекла пикнометра.

Плотность воды при различных температурах

| Температура<br>в °С | Плотность<br>в г/мл | Температура<br>в °С | Плотность<br>в г/мл | Температура<br>в °С | Плотность<br>в г/мл |
|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 0                   | 0,99987             | 14                  | 0,9993              | 20                  | 0,9982              |
| 4                   | 1,00000             | 15                  | 0,9991              | 21                  | 0,9980              |
| 10                  | 0,9997              | 16                  | 0,9990              | 22                  | 0,9978              |
| 11                  | 0,9996              | 17                  | 0,9988              | 23                  | 0,9976              |
| 12                  | 0,9995              | 18                  | 0,9986              | 24                  | 0,9973              |
| 13                  | 0,9994              | 19                  | 0,9984              | 25                  | 0,9971              |

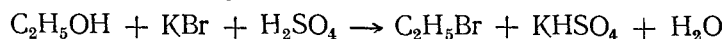
#### IV. ЗАПИСЬ РАБОТЫ

Все работы, сделанные при прохождении практикума, должны быть записаны в отдельной тетради-журнале. Запись на отдельных листках недопустима.

Перед выполнением какой-либо работы необходимо выписать уравнение основной реакции и уравнения побочных реакций, если они имеют место. Далее, необходимо дать схематический чертеж прибора, в котором будет проводиться работа, и выписать необходимые количества основных и вспомогательных реактивов.

При проведении работы записывают количество отвешенных или отмеренных реактивов и подробно описывают весь ход работы, отмечая все данные и наблюдения, относящиеся к ходу реакции и к другим операциям (продолжительность реакции, количество растворителя, взятого для экстракции или перекристаллизации, и т. д.), а также вопросы, которые могут возникнуть в процессе работы. Приемники, в которые собирают перегоняемую жидкость, должны быть предварительно взвешены и вес их (тара) записан.

После того как найден вес полученного продукта, определяют выход продукта в процентах от теоретического выхода, который вычисляют на основании уравнения реакции. Выход вычисляют по тому из исходных веществ, которое введено в реакцию в наименьшем количестве. Так, например, при получении бромистого этила по уравнению реакции

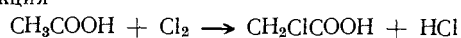


на 1 моль бромистого калия требуется 1 моль спирта. Согласно же прописи, приведенной при описании данного препарата, на

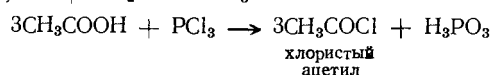
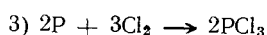
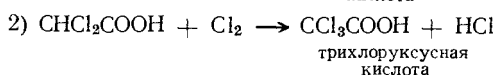
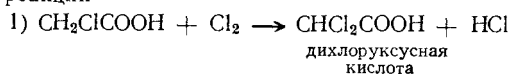
0,5 моля бромистого калия рекомендуется брать 0,7 моля спирта, т. е. некоторый избыток последнего; поэтому выход бромистого этила вычисляют по отношению к бромистому калию. Теоретически из 0,5 моля бромистого калия должно получиться 0,5 моля бромистого этила, или 54,5 г; практически же обычно получают около 42 г, или около 77% от теоретического количества.

#### Образец записи в рабочем журнале

Работа № 3. Получение монохлоруксусной кислоты  
Основная реакция



Побочные реакции



Взято: 30 г ледяной уксусной кислоты (или 0,5 моля) и 2,5 г красного фосфора.

7 апреля. Опыт начат в 9 час. Пропускание хлора было прекращено в 15 час. Взятая из реакционной колбы проба по охлаждению не закристаллизовалась.

8 апреля. Прибор был перенесен на место, освещаемое прямыми солнечными лучами, и пропускание хлора возобновлено в 10 час. Проба, взятая в 13 час., по охлаждению закристаллизовалась; реакция была прекращена и содержимое колбы перелито в перегонную колбу емкостью 100 мл. Перегонка велась с воздушным холодильником, колба нагревалась горелкой через асбестовую сетку.

Первые капли погона появились при 50° (хлористый ацетил). Температура медленно повышалась до 118°, некоторое время держалась около этого уровня (отгонялась не вошедшая в реакцию уксусная кислота), затем начала довольно быстро повышаться. Когда термометр показывал 150°, был взят новый приемник (вес его 22,3 г). При повышении температуры до 200° перегонка была прекращена.

|                                     |        |
|-------------------------------------|--------|
| Вес приемника с продуктом . . . . . | 45,4 г |
| Вес приемника . . . . .             | 22,3 » |
| Вес продукта . . . . .              | 23,1 г |

По охлаждении во льду содержимое приемника закристаллизовалось. Кристаллы отфильтрованы с отсасыванием, отжаты на фильтре и быстро переложены в бюкс (вес бюкса 18,7 г).

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Вес бюкса с продуктом . . . . . | 33,2 г |
| Вес бюкса . . . . .             | 18,7 » |
| Вес продукта . . . . .          | 14,5 г |

Теоретический выход = 0,5 моля  $\cdot$  94,51  $\cdot$  0,5 = 47,3 г.

Практический выход  $\frac{14,5}{47,3} \cdot 100 = 30,7\%$ .

## V. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ

Неаккуратная и небрежная работа, а также несоблюдение работающим необходимых мер предосторожности могут повести к возникновению пожаров, к взрывам и к несчастным случаям.

**Пожары.** Наиболее часто пожары возникают при работах с летучими, легко воспламеняющимися растворителями в результате переливания последних вблизи зажженной горелки, вследствие неаккуратной (неплотной) сборки приборов и т. п.

При возникновении пожара надо прежде всего погасить газовые горелки и выключить электронагревательные приборы. Обычно в лабораториях имеется общий газовый кран, позволяющий сразу прекратить подачу газа ко всем горелкам, а также общий рубильник технического тока, который позволяет выключать все электронагревательные приборы (но не свет!). Далее необходимо быстро удалить все горючие вещества и склянки с горючими жидкостями. Нужно принять за правило, никогда не держать в лаборатории в одном месте сколько-нибудь значительных количеств горючих веществ.

Самым простым и надежным средством для тушения пожаров в лабораториях является песок. В каждой лаборатории в нескольких местах должны иметься мешки и ящики с сухим песком и совки для его разбрасывания. Из огнетушителей можно рекомендовать пескоструйный огнетушитель со сжатой углекислотой.

В большинстве случаев для тушения пожаров в лабораториях нельзя пользоваться водой; вода только способствует распространению огня, если заливать ею горящие жидкости (эфир, бензол, бензин и др.). Особенно опасно применять воду при воспламенении металлического натрия. Водой и пеногонными огнетушителями следует пользоваться при загорании лабораторной мебели—столов, полок и т. п.

Для тушения пожара с успехом можно применять четыреххлористый углерод (образующий тяжелые пары при соприкосновении с огнем) и сухой бикарбонат натрия (разлагающийся при нагревании с выделением  $\text{CO}_2$ ).

В случае загорания одежды работающего нельзя давать ему бегать по комнате (движение воздуха будет только раздувать пламя), а нужно немедленно набросить на него одеяло, кошму или накинуть пиджак, пальто, прекратив таким образом доступ воздуха к горящей одежде.

Для тушения загоревшейся одежды, а также для смывания попавших на тело кислот или щелочей в лаборатории следует иметь душевой кран.

**Взрывы.** Наиболее частыми причинами взрывов являются:

1. Неправильная сборка приборов (например, присоединение наглухо приемника при перегонке).

2. Перегрев реакционной смеси или перегоняемой жидкости, приводящий к слишком бурному ходу реакции, разложению вещества или внезапному вскипанию перегретой жидкости.

3. Перегонка в вакууме с применением посуды, не обладающей достаточной механической прочностью (например, плоскодонных колб).

4. Попадание в воду остатков металлического натрия.

5. Перегонка эфира, стоящего долгое время на свету и содержащего перекиси.

Во время перегонки в вакууме возможность взрыва не исключена даже при правильной сборке прибора и аккуратной работе вследствие наличия незаметных для глаза дефектов стекла или же вследствие появления в последнем дополнительных напряжений при неравномерном нагревании. Перегонная колба может быть раздавлена атмосферным давлением, причем разбрызгивается содержащаяся в ней горячая жидкость и разлетаются осколки стекла. Поэтому при работе с вакуумом необходимо соблюдать большую осторожность и обязательно защищать глаза предохранительными очками, а лицо — шлемом из мелкой железной сетки.

Во всех случаях, когда имеется опасность взрыва или бурного разложения вещества, следует собирать прибор в вытяжном шкафу и работать с полуопущенными дверцами шкафа, чтобы в случае взрыва лицо было защищено от осколков стекла и брызг.

Этиловый эфир при длительном хранении на свету образует перекиси, которые при перегонке эфира могут вызвать сильные взрывы. Для удаления перекисей (присутствие их можно обнаружить по выделению иода из подкисленного раствора иодистого калия, добавленного к эфиру) эфир взбалтывают с раствором сернокислого железа  $\text{FeSO}_4$ . При перегонке эфира, сероуглерода и других легко воспламеняющихся жидкостей обязательно соблюдать указания, приведенные на стр. 30. Все горелки на рабочем столе должны быть потушены. Соседи по рабочему столу должны быть предупреждены о предстоящей перегонке.

## VI. ПЕРВАЯ ПОМОЩЬ ПРИ НЕСЧАСТНЫХ СЛУЧАЯХ

В каждой лаборатории должна быть небольшая аптечка для оказания первой помощи при несчастных случаях. В аптечке должны находиться: 1) бинты, 2) гигроскопическая вата, 3) 3%-ный спиртовой раствор иода, 4) 1%-ный раствор уксусной кислоты, 5) 3%-ный раствор бикарбоната натрия, 6) насыщенный раствор борной кислоты, 7) насыщенный раствор марганцевокислого калия, 8) мазь от ожогов, 9) коллодий, 10) глицерин, 11) вазелин, 12) спирт, 13) касторовое масло, 14) стеклянный «глазок» для промывания глаз.

При порезах стеклом нужно удалить осколки из ранки и, убедившись, что их там не осталось, смазать пораненное место иодом и перевязать.

При горячих ожогах (небольших) обожженное место следует смазать глицерином или приложить вату, смоченную спиртом. При более сильных ожогах обожженное место нужно смазать мазью от ожогов\* или концентрированным раствором марганцевокислого калия.

При ожогах кислотой нужно немедленно обмыть пострадавшее место большим количеством воды, затем промыть раствором бикарбоната натрия (3%) и смазать мазью от ожогов или вазелином.

При попадании кислоты в глаз необходимо сперва промыть глаз большим количеством воды, затем разбавленным раствором бикарбоната натрия и, наконец, чистой водой (удобно пользоваться стеклянным «глазком»).

При попадании щелочи на кожу нужно немедленно промыть пораженное место большим количеством воды, затем 1%-ным раствором уксусной кислоты и смазать мазью от ожогов или вазелином.

При попадании щелочи в глаз сперва промывают его большим количеством воды и затем насыщенным раствором борной кислоты, после чего впускают в глаз каплю касторового масла.

При попадании брома на кожу нужно немедленно обмыть пораженный участок кожи каким-нибудь растворителем—спиртом, бензолом, бензином и т. п. Хорошо помогает также обтирание пораженного места глицерином или смазывание мазью от ожогов.

---

\* Мазь от ожогов можно приготовить, смешивая перед употреблением равные объемы льняного масла (или другого чистого растительного масла) и известковой воды и взбалтывая смесь до образования стойкой эмульсии. Этой эмульсией смачивают вату, прикладывают к обожженному месту и слабо перевязывают. Масло и известковая вода, а также склянка для приготовления эмульсии должны храниться в аптечке.

---

## ЧАСТЬ ВТОРАЯ

### СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ

#### І. ПОЛУЧЕНИЕ ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ

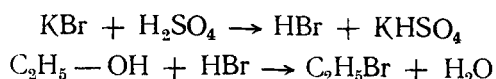
Галондопроизводные углеводородов и других органических соединений широко применяются в качестве исходных веществ в ряде синтезов. Относительно большая подвижность атома галоида делает возможным его замещение на различные группы и радикалы—на гидроксил, аминогруппу, цианогруппу, карбоксил и пр. Из разнообразных методов получения галондопроизводных наибольшее значение имеют:

1. Реакции замещения гидроксила на галоид при нагревании с концентрированными галоидоводородными кислотами или с галоидными соединениями фосфора.
2. Реакции прямого замещения водорода на галоид.
3. Присоединение галоида или галоидоводорода к двойной или тройной связи.

#### Замещение спиртового гидроксила на галоид

##### І. Бромистый этил

Образование бромистого этила происходит в результате следующих реакций:



Приведенные реакции, вообще говоря, являются обратимыми, но так как конечный продукт—бромистый этил—все время удаляется из реакционной среды, реакция протекает почти до конца в направлении, указанном стрелками. Для более полного использования бромистоводородной кислоты спирт берут в некотором избытке. К реакционной смеси добавляют небольшое количество воды с целью воспрепятствовать вспениванию реакционной массы, уменьшить образование побочного продукта—этилового эфира—и устранить потери бромистоводородной кислоты за счет улетучивания.

## Реактивы

|                                   |                        |
|-----------------------------------|------------------------|
| Спирт 95%-ный . . . . .           | 40 мл (около 0,7 моля) |
| Бромистый калий . . . . .         | 60 г (около 0,5 моля)  |
| Серная кислота; хлористый кальций |                        |

В круглодонную колбу емкостью 300 мл вливают спирт, добавляют 35 мл воды и при постоянном помешивании и охлаждении постепенно приливают 75 мл концентрированной серной кислоты. Смесь охлаждают до комнатной температуры и при перемешивании прибавляют тонко растертый бромистый калий. Колбу

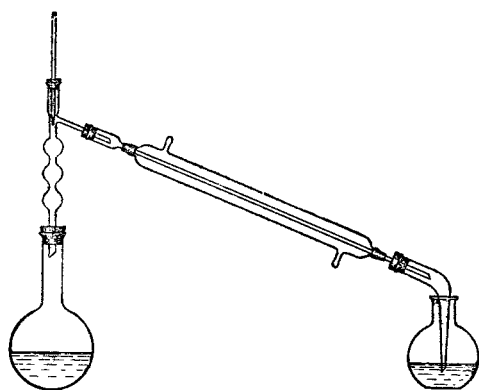


Рис. 28. Прибор для получения бромистого этила.

соединяют (рис. 28) с дефлегматором и длинным, хорошо действующим холодильником, к которому присоединяют изогнутую насадку. Так как бромистый этил чрезвычайно летуч, то для уменьшения потерь за счет испарения погон собирают в ледяную воду. Для этого в приемник наливают немного воды, бросают несколько кусочков льда и погружают в нее конец насадки.

Реакционную смесь нагревают на песочной или воздушной бане до тех пор, пока в приемник не перестанут переходить маслянистые капли, опускающиеся на дно. Если реакционная смесь в колбе начнет слишком пениться, то на короткое время прерывают нагревание.

По окончании реакции отделяют при помощи делительной воронки бромистый этил от воды, переливают его в небольшую колбу и для освобождения от примеси эфира прибавляют по каплям (при охлаждении в смеси льда и соли и при встряхивании) концентрированную серную кислоту до тех пор, пока она не соберется в виде отдельного слоя под бромистым этилом. Весь эфир растворяется при этом в серной кислоте\*.

Бромистый этил отделяют при помощи делительной воронки от серной кислоты и, не промывая его водой, перегоняют из перегонной колбы емкостью 100 мл, собирая в приемник, помещенный в охлаждающую смесь.

Выход около 45 г.

\* Этот раствор может быть использован для получения бромистого этила.

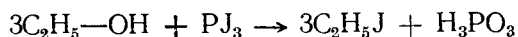
Темп. кип. 38,4; уд. вес  $d_4^{20}$  1,4555; показатель преломления  $n_D^{20}$  1,4239.

Препарат может быть использован для синтеза этилбензола или для синтеза этилмалоновой кислоты. Так как при этих реакциях примесь небольших количеств эфира не имеет значения, то обработку бромистого этила серной кислотой можно не производить, а высушить его (после отделения от воды) прокаленным хлористым кальцием и перегнать.

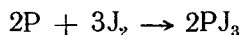
## 2. Иодистый этил

Иодистый этил нельзя получать таким же путем, как бромистый этил, т. е. действием на спирт смеси иодистого калия с серной кислотой, так как образующаяся иодистоводородная кислота восстанавливает серную кислоту, приводя к образованию серпистой кислоты и свободного иода.

Для получения иодистого этила используют реакцию спиртов с трехиодистым фосфором



Трехиодистый фосфор получают во время самой реакции согласно уравнению



Так как иод является самым дорогим из реагентов, то для более полного его использования фосфор и спирт берут в небольшом избытке по сравнению с теоретическими количествами.

### Реактивы

|                                     |                      |
|-------------------------------------|----------------------|
| Абсолютный спирт . . . . .          | 17 мл (0,3 моля)     |
| Иод . . . . .                       | 32 г (0,25 граммота) |
| Красный фосфор . . . . .            | 3,1 г (0,1 граммота) |
| Бисульфит натрия; хлористый кальций |                      |

В круглодонную колбу емкостью 100—150 мл помещают фосфор и спирт и постепенно при помешивании прибавляют мелко растертый иод. Затем колбу соединяют с обратным холодильником и оставляют стоять 2 часа при частом встряхивании, после чего нагревают в течение 2 час. на водяной бане. Смеси дают охладиться, заменяют обратный холодильник нисходящим и отгоняют иодистый этил на кипящей водяной бане. Под конец отнимают водяную баню и отгоняют остаток иодистого этила, осторожно нагревая колбу на сетке.

В погоне, кроме иодистого этила, содержится некоторое количество спирта и немного иода, окрашивающего дестиллат в коричневый цвет. Для удаления спирта отогнанную жидкость дважды

энергично встряхивают в делительной воронке с водой; для удаления иода к воде прибавляют несколько капель раствора бисульфита. Иодистый этил отделяют от воды, сушат прокаленным хлористым кальцием и перегоняют из маленькой перегонной колбы, нагревая ее небольшим пламенем.

Выход около 30 г.

Иодистый этил—тяжелая бесцветная жидкость со сладковатым запахом; темп. кип.  $72,3^\circ$ ; уд. вес  $d_4^{20}$  1,9371; показатель преломления  $n_D^{18,5}$  1,5133.

Иодистый этил при стоянии на свету темнеет; поэтому его хранят в плотно закупоренной склянке темного стекла над небольшим количеством ртути. Препарат может быть использован для получения фенетол, этилбензола и этилмалоновой кислоты.

**Получение абсолютного спирта.** Этиловый спирт образует с водой азеотропную смесь, кипящую при  $78,15^\circ$  и содержащую 4,43% воды. Для более полного удаления воды прибегают к нагреванию спирта с водоотнимающими средствами—окисью кальция или безводной сернокислой медью.

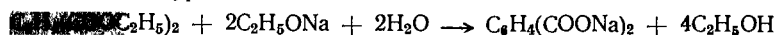
Прежде чем приступить к абсолютированию спирта, необходимо проверить его крепость при помощи ареометра—спиртомера. Если крепость спирта окажется ниже 95%, то его следует перегнать с дефлегматором и таким путем довести его крепость до 95—95,5%.

Спирт указанной крепости помещают в круглодонную колбу и прибавляют столько негашеной извести (в кусках), чтобы куски ее выступали над поверхностью спирта. Колба должна быть заполнена не более чем на две трети ее объема.

Колбу соединяют с обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой (для устранения попадания в прибор влаги из воздуха), нагревают на водяной бане до слабого кипения, кипятят в течение 1 часа и оставляют стоять 2—3 дня; за это время куски извести большей частью превращаются в порошкообразный гидрат окиси кальция. Спирт снова слабо кипятят в течение 1 часа, после чего заменяют обратный холодильник нисходящим и отгоняют спирт. В качестве приемника применяют колбу для отсасывания, плотно присоединяя ее к холодильнику при помощи изогнутой насадки и резиновой пробки. К отводной трубке колбы присоединяют хлоркальциевую трубку. Такая обработка позволяет довести крепость спирта до 99,5%, что является достаточным для большинства работ, при которых требуется абсолютный спирт.

При применении в качестве обезвоживающего средства сернокислой меди поступают следующим образом. Кристаллическую сернокислую медь  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  обезвоживают, нагревая при перемешивании в никелевой чашке при  $220^\circ$  до тех пор, пока она не превратится в белый или сероватый порошок. Обезвоженную сернокислую медь по охлаждению прибавляют к абсолютируемому спирту в количестве 200—250 г на 1 л спирта. Спирт кипятят с обратным холодильником в течение 6 час. (хлоркальциевая трубка), оставляют стоять на ночь, а на следующий день отгоняют. Такую обработку повторяют еще раз.

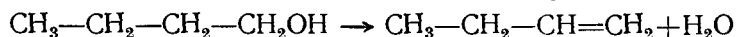
Если нужно добиться еще более полного удаления влаги, то к 1 л спирта, предварительно обезвоженному при помощи окиси кальция или сернокислой меди и имеющему крепость 99,5%, прибавляют 27,5 г диэтилфталата и 7 г металлического натрия. Металлический натрий реагирует со спиртом с образованием этилата натрия; последний же в присутствии воды взаимодействует с диэтилфталатом согласно уравнению



Смесь кипятят в течение 1 часа с обратным холодильником и затем перегоняют с дефлегматором, тщательно защищая спирт от попадания влаги из воздуха. Этим путем удастся получить спирт крепостью 99,95%.

### 3. Бромистый бутил (*n*-бутилбромид)

Реакция образования бромистого бутила при действии серной кислоты и бромистого калия на *n*-бутиловый спирт аналогична описанной выше реакции образования бромистого этила. В данном случае берут некоторый избыток бромистого калия для более полного использования бутилового спирта. К реакционной смеси прибавляют немного воды с целью ослабить течение побочных реакций, в частности образование бутилена, что легко происходит в присутствии концентрированной серной кислоты



#### Реактивы

*n*-Бутиловый спирт . . . . . 46 мл или 37 г (0,5 моля)  
Бромистый калий . . . . . 75 г (0,63 моля)  
Серная кислота; бисульфит натрия; бикарбонат натрия; хлористый кальций

В круглодонную колбу емкостью 0,5 л вливают 70 мл воды и прибавляют тонко растертый бромистый калий и бутиловый спирт. Присоединяют обратный холодильник, вставляют в его внутреннюю трубку воронку и через нее небольшими порциями (приблизительно по 5—7 мл) приливают 50 мл концентрированной серной кислоты, каждый раз хорошо перемешивая смесь покачиванием колбы (зажим, удерживающий холодильник, должен быть зажат неплотно).

В колбу бросают несколько кусочков пористой глиняной тарелки и нагревают до кипения на сетке на небольшом пламени в течение 2 час. Затем заменяют обратный холодильник нисходящим и, усилив нагревание, быстро отгоняют бромистый бутил. Сырой продукт содержит примесь воды, бутилового эфира, бутилового спирта, немного бутилена и следы брома. Его промывают в делительной воронке водой, содержащей немного бисульфита; отделив водный слой, переливают бромистый бутил в сухую делительную воронку и для удаления эфира промывают равным объемом холодной концентрированной серной кислоты. Кислоту отделяют, промывают бромистый бутил последовательно чистой водой, разбавленным раствором бикарбоната натрия и снова водой и сушат хлористым кальцием. Полученный продукт перегоняют, собирая фракцию, кипящую в пределах 98—103°.

Выход 50—55 г.

Темп. кип. чистого препарата 101,6°; уд. вес 1,299.

Препарат может быть использован для синтеза *n*-октана.

### Замещение водорода на галоид

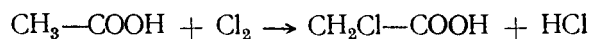
При реакциях прямого замещения водорода на галоид обычно получается смесь различных продуктов. С одной стороны, замещению могут подвергаться атомы водорода, находящиеся у различных атомов углерода, что приводит к образованию смеси изомеров, часто весьма сложной. С другой стороны, замещаться может не один, а последовательно несколько атомов водорода, что приводит к образованию смеси моно-, ди- и тригалоидопроизводных. Поэтому для синтеза галоидопроизводных жирного ряда реакция прямого замещения может быть использована лишь в тех случаях, когда в молекуле исходного продукта один из атомов водорода способен замещаться на атом галоида значительно легче по сравнению с другими. Так, в карбоновых кислотах особенно легко замещается атом водорода при  $\alpha$ -атоме углерода; другие изомеры при этом не получаются. Ниже в качестве примера реакции замещения атома водорода при  $\alpha$ -атоме углерода кислоты описан синтез монохлоруксусной кислоты.

Более широко используется реакция прямого замещения для синтеза галоидопроизводных ароматического ряда, где удается, соблюдая соответствующие условия, достигнуть замещения атома водорода, находящегося у того или иного определенного атома углерода, и получить достаточно однородный продукт реакции.

Реакция замещения водорода на галоид сильно ускоряется при нагревании, под действием света (особенно ультрафиолетовых лучей) и в присутствии катализаторов; в качестве последних применяют иод, железо, хлористый или бромистый алюминий и др. Прямое замещение водорода на иод может быть осуществлено лишь в том случае, если приняты меры к удалению образующейся при реакции иодистоводородной кислоты, так как последняя способна восстанавливать получаемое галоидопроизводное.

#### 4. Монохлоруксусная кислота

Образование монохлоруксусной кислоты, протекающее согласно уравнению



значительно облегчается в присутствии пятихлористого фосфора. Последний образуется в процессе самой реакции при взаимодействии красного фосфора с хлором. Наряду с монохлоруксусной кислотой получается некоторое количество ди- и трихлоруксусной кислоты, от которых основной продукт реакции освобождают перегонкой и кристаллизацией.

## Реактивы

Уксусная кислота ледяная . . . . . 60 г (1 моль)  
Хлор (из баллона)  
Красный фосфор

При работе с монохлоруксусной кислотой следует соблюдать осторожность, так как она сильно разъедает кожу.

В круглодонную короткогорлую колбу емкостью 100—150 мл помещают смесь ледяной уксусной кислоты и 5 г красного фосфора. При помощи двурогой насадки колбу соединяют с обратным холодильником. В прямой отросток насадки вставляют стеклянную трубку для пропускания хлора (рис. 29). Прибор устанавливают на хорошо освещенном месте, лучше всего на прямом солнечном свете, так как скорость хлорирования сильно зависит от освещения. Колбу нагревают на кипящей водяной бане и пропускают сильную струю хлора из баллона (нужно по возможности избегать резиновых соединений, так как резина быстро разрушается хлором). Выделяющийся при реакции хлористый водород и непрореагировавший хлор или поглощают раствором щелочи, или при помощи стеклянной трубки отводят в хорошо действующую тягу. Пропускание хлора ведут до тех пор, пока охлажденная проба (взятая в пробирку) не будет застывать при потирании стеклянной палочкой стенок пробирки. В зависимости от интенсивности освещения реакция заканчивается через 6—12 час.

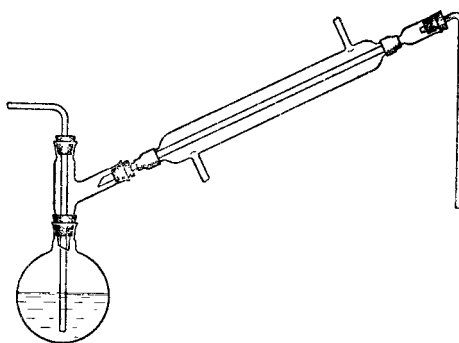


Рис. 29. Прибор для получения монохлоруксусной кислоты.

Продукт реакции перегоняют под тягой из перегонной колбы с воздушным холодильником. Сначала перегоняются хлористый ацетил и неизменная уксусная кислота, а в пределах 150—200° переходит монохлоруксусная кислота. Эту фракцию собирают отдельно и охлаждают ее ледяной водой. При помешивании стеклянной палочкой монохлоруксусная кислота закристаллизовывается; образовавшиеся кристаллы быстро отфильтровывают на воронке Бюхнера и на фильтре же отжимают пестиком или шпателем. Фильтровать надо быстро, так как кристаллы монохлоруксусной кислоты постепенно расплываются на воздухе. Фильтрат перегоняют еще раз, собирая фракцию, кипящую в пределах 170—200°; при охлаждении ее удастся получить еще некоторое

количество кристаллов монохлоруксусной кислоты. Их присоединяют к первой порции кристаллов и перегоняют еще раз, собирая фракцию, кипящую в пределах 155—190°.

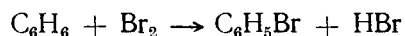
Выход 30—45 г.

Монохлоруксусная кислота кипит при 189°; при охлаждении застывает в кристаллы, плавящиеся при 61,5°. Она легко растворима в воде; кристаллы ее расплываются во влажном воздухе.

Монохлоруксусная кислота может быть использована для синтеза гликоколя.

### 5. Бромбензол

Замещение атома водорода в бензольном ядре атомом брома



идет относительно легко, особенно в присутствии катализаторов, в качестве которых чаще всего применяют железо или алюминий.

Наряду с монобромбензолом получается небольшое количество *о*- и *п*-дибромбензола, от которых (как имеющих более высокую температуру кипения) основной продукт реакции может быть освобожден перегонкой. Для более полного использования брома бензол берут в небольшом избытке.

#### Реактивы

|                                                       |                                    |
|-------------------------------------------------------|------------------------------------|
| Бензол . . . . .                                      | 22 мл или 19,4 г (около 0,25 моля) |
| Бром . . . . .                                        | 10 мл или 31,4 г (около 0,2 моля)  |
| Железные опилки; едкий натр; хлористый кальций; спирт |                                    |

Круглодонную колбу емкостью 150—200 мл при помощи двурогой насадки соединяют с капельной воронкой и обратным холодильником. К холодильнику присоединяют изогнутую стеклянную трубку, конец которой опускают в колбу с водой, служащей для поглощения образующегося при реакции бромистого водорода (рис. 30). Конец трубки должен находиться над поверхностью воды, в противном случае вода будет втянута в прибор.

В колбу вносят 0,5 г железных опилок, приливают бензол и затем постепенно, при помешивании, прибавляют бром через капельную воронку. Обычно реакция начинается не сразу; поэтому вначале не следует прибавлять слишком много брома. После того как начнется выделение бромистого водорода, приливают остальное количество брома, притом с такой скоростью, чтобы реакция не стала слишком бурной. Для окончания реакции колбу непродолжительное время нагревают на водяной бане.

Полученный продукт переносят в делительную воронку, промывают водой, разбавленным раствором едкого натра, еще раз водой, переливают в сухую колбу, сушат прокаленным хлористым кальцием, после чего перегоняют из небольшой перегонной

колбы, применяя воздушный холодильник. Фракцию, перешедшую в пределах 140—170°, перегоняют вторично, собирая фракцию, кипящую в пределах 154—160°.

Выход около 13 г.

Чистый бромбензол представляет собой тяжелую жидкость, кипящую при 156,2°; уд. вес  $d_4^{20}$  1,4914; показатель преломления  $n_D^{20}$  1,5598.

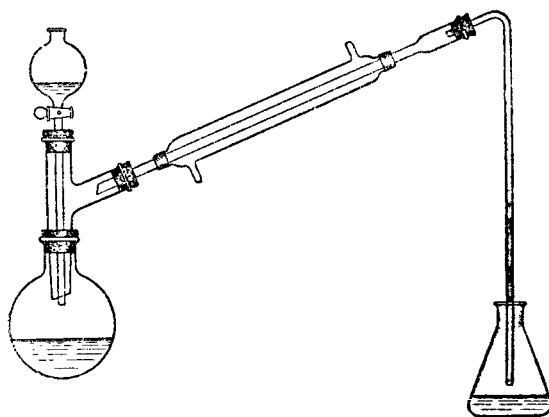


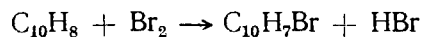
Рис. 30. Прибор для получения бромбензола.

В остатке, не перегнавшемся при 170°, содержатся *o*- и *n*-дибромбензол. Для выделения последнего еще горячую жидкость выливают на часовое стекло и после застывания отжимают кристаллы между листами фильтровальной бумаги (для отделения жидкого *o*-дибромбензола); перекристаллизацией из небольшого количества кипящего спирта получают чистый *n*-дибромбензол в виде крупных бесцветных кристаллов, плавящихся при 89°.

Выход около 1 г.

### 6. $\alpha$ -Бромнафталин

$\alpha$ -Бромнафталин получается в результате бромирования нафталина



Бромирование можно проводить или в водной среде, или же в органическом растворителе; в последнем случае получают несколько лучшие выходы. В качестве растворителей применяют четыреххлористый углерод или ледяную уксусную кислоту.

## а) Бромирование нафталина в водной среде

## Реактивы

|                    |                                   |
|--------------------|-----------------------------------|
| Нафталин . . . . . | 25,6 г (0,2 моля)                 |
| Бром . . . . .     | 10 мл или 31,4 г (около 0,2 моля) |
| Хлористый кальций  |                                   |

В стакане емкостью 200 мл нагревают тонко растертый нафталин с 40 мл воды до 40—50° и при энергичном перемешивании, следя за тем, чтобы поддерживалась указанная температура, добавляют по каплям бром из капельной воронки; трубка последней должна доходить до дна стакана. После того как весь бром прибавлен, продолжают перемешивание до тех пор, пока не исчезнет окраска брома. Выделившееся тяжелое масло отделяют при помощи делительной воронки, переносят в колбу емкостью 150—200 мл и перегоняют с перегретым до 130° паром, пока не соберется 70—90 мл дистиллата. Колбу при этом целесообразно подогревать на масляной бане, нагретой до 145—150°. С перегретым паром удаляется большая часть не вступившего в реакцию нафталина.

Остаток в колбе высушивают хлористым кальцием и перегоняют в вакууме. Бромнафталин перегоняется в пределах 132—135° при остаточном давлении 12 мм и в пределах 145—148° при остаточном давлении 20 мм. Из нижекипящей фракции при охлаждении выделяется нафталин, а из вышекипящей—дибромнафталин. Если жидкости отделить отсасыванием от кристаллов, соединить и перегнать еще раз в вакууме, то можно выделить еще некоторое количество бромнафталина.

Выход 20—21 г.

Темп. кип. 281,1°; уд. вес  $d_4^{20}$  1,4865; показатель преломления  $n_D^{20}$  1,6582.

Препарат может быть использован для синтеза  $\alpha$ -нафтойной кислоты.

## б) Бромирование нафталина в уксусной кислоте

## Реактивы

|                    |                                  |
|--------------------|----------------------------------|
| Нафталин . . . . . | 12,8 г (0,1 моля)                |
| Бром . . . . .     | 5 мл или 15,7 г (около 0,1 моля) |
| Уксусная кислота   |                                  |

В перегонную колбу емкостью 50 мл помещают нафталин и 25 мл ледяной уксусной кислоты; колбу закрывают пробкой с маленькой капельной воронкой, конец трубки которой должен быть погружен в жидкость. Для поглощения выделяющегося бромистого водорода к отводной трубке колбы присоединяют изогнутую стеклянную трубку; конец ее опускают в колбу с водой, следя за тем, чтобы он находился над поверхностью воды.

Колбу нагревают на кипящей водяной бане и постепенно, при помешивании, начинают приливать бром через капельную воронку. Спустя некоторое время начинается выделение бромистого водорода. Приливание брома ведут с такой скоростью, чтобы бромистый водород не увлекал с собой паров брома. Примерно через 20 мин. приливание брома заканчивают и после этого колбу нагревают на кипящей бане еще 3—4 часа, до почти полного прекращения выделения бромистого водорода.

По окончании реакции колбу соединяют с воздушным холодильником и, заменив капельную воронку термометром, отгоняют избыток уксусной кислоты. Перегонку следует вести под тягой, так как при этом выделяется бромистый водород, в качестве приемника применяют мерный цилиндр. После того как отгонится около 20 мл уксусной кислоты\*, перегонку прерывают и удаляют воздушный холодильник, дальнейшую перегонку ведут без холодильника. В пределах 120—220° отгоняются остаток уксусной кислоты и большая часть не вошедшего в реакцию нафталина. При 220—270° переходит небольшое количество нафталина в смеси с бромнафталином. Когда температура достигнет 270°, меняют приемник, усиливают нагревание и в пределах 270—282° перегоняют бромнафталин.

Выход 12—13 г.

Перегнанный при атмосферном давлении бромнафталин темнеет при стоянии, поэтому лучше еще раз перегнать его в вакууме. В этом случае в качестве приемника следует взять маленькую колбу Кляйзена, из которой, не переливая продукт, возможно вести перегонку в вакууме. Целесообразно также, отгнав большую часть уксусной кислоты при атмосферном давлении, дальнейшую перегонку провести в вакууме, собирая фракцию, переходящую в пределах 140—150° при 20 мм остаточного давления.

В остатке от перегонки содержится 1,4-дибромнафталин. Его можно очистить перекристаллизацией из четыреххлористого углерода. Чистый препарат плавится при 79—80°.

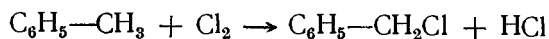
## 7. Хлористый бензил

Направление реакции взаимодействия гомологов бензола с галоидами зависит от условий опыта. При умеренной температуре, в отсутствие прямого солнечного света и при наличии соответствующих катализаторов (железа, амальгамированного алюминия) происходит замещение в ядре. При нагревании же и при действии

\* Отогнанная уксусная кислота содержит небольшие количества бромистого водорода и нафталина и может быть повторно использована при получении бромнафталина.

солнечного света замещение идет почти исключительно в боковой цепи.

Образование хлористого бензила идет согласно уравнению



Скорость этой реакции сильно повышается с повышением интенсивности освещения; ускоряющее влияние оказывает также пятихлористый фосфор.

#### Реактивы

Толуол . . . . . 53 мл или 46 г (0,5 моля)  
Хлор (из баллона)  
Пятихлористый фосфор

Прибор собирают по схеме, приведенной при описании получения монохлоруксусной кислоты. Для пропускания хлора берут более широкую трубку и в нее помещают термометр, шарик которого должен находиться ниже уровня жидкости в колбе. Чтобы термометр не выпадал из трубки, ее на высоте 1 см от конца слегка сплющивают. Для этого нагревают трубку до размягчения и осторожно сжимают стекло щипцами.

Толуол, к которому добавляют 2,5 г пятихлористого фосфора, нагревают до кипения на воздушной бане или на сетке и пропускают на солнечном свету сильную струю сухого хлора до тех пор, пока температура реакционной смеси не достигнет 160°. В зависимости от интенсивности освещения реакция заканчивается в течение 1—6 час. По окончании реакции прекращают пропускание хлора и нагревание и из той же колбы (под тягой) перегоняют продукт реакции, присоединив к колбе небольшой дефлегматор и длинный воздушный холодильник. Сначала перегоняется не прореагировавший толуол (кипит при 111°); когда температура достигнет 160°, меняют приемник и собирают фракцию, кипящую в пределах 160—190° и содержащую основную массу хлористого бензила. Вышекипящие фракции содержат хлористый бензилиден  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$  и бензотрихлорид  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$ . Среднюю фракцию еще раз перегоняют с дефлегматором, собирая продукт, переходящий при 170—180° и представляющий собой почти чистый хлористый бензил.

Выход около 35—40 г.

Более чистый препарат можно получить, перегнав полученный продукт еще раз в вакууме; собирают фракцию, перегоняющуюся при 63—68° при 12 мм остаточного давления.

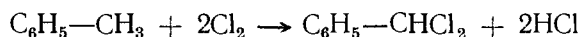
Чистый хлористый бензил представляет собой бесцветную жидкость; действует раздражающе на слизистые оболочки глаз. Темп. кип. 179,4°; уд. вес  $d_{20}^{20}$  1,1002; показатель преломления  $n_D^{15}$  1,5415.

Препарат может быть использован для синтеза фенилуксусной кислоты.

Атом галоида в боковой цепи обладает значительно большей подвижностью по сравнению с атомом галоида в ядре. Это различие легко обнаружить следующим опытом: в двух пробирках нагревают по несколько капель хлористого бензила и бромбензола со спиртовым раствором азотнокислого серебра. Раствор хлористого бензила быстро мутнеет вследствие образования хлористого серебра; бромбензол с азотнокислым серебром не реагирует.

### 8. Хлористый бензилиден (бензальхлорид)

Образование хлористого бензилидена идет согласно уравнению



#### Р е а к т и в ы

Толуол . . . . . 53 мл или 46 г (0,5 моля)

Хлор (из баллона)

Пятихлористый фосфор

Синтез проводят совершенно так же, как и получение хлористого бензила; хлор пропускают до тех пор, пока температура кипения смеси не достигнет 190°, на что требуется при достаточном хорошем освещении около 6 час. Продукт реакции представляет смесь неизмененного толуола, хлористого бензила, хлористого бензилидена и бензотрихлорида. Смесь перегоняют с дефлегматором, и фракцию, перешедшую в пределах 160—225°, перегоняют еще раз, собирая продукт, кипящий при 180—220°.

Выход около 35 г.

Чистый хлористый бензилиден кипит при 205,2°, его уд. вес  $d_4^{14}$  1,2557.

Препарат может быть использован для получения бензойного альдегида.

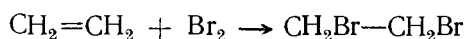
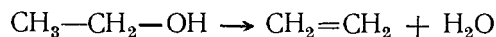
### Присоединение галоида к двойной связи

При взаимодействии непредельных углеводородов с бромом получаются с хорошими выходами соответствующие дибромпроизводные (дибромиды).

Непредельные углеводороды, являющиеся исходными веществами для синтеза дибромидов, обычно получают одновременно из соответствующих спиртов. При нагревании последних с водоотнимающими средствами, например с концентрированной серной кислотой или безводным хлористым цинком, происходит отщепление воды и образуются непредельные углеводороды. Еще более гладко отщепление воды от спиртов происходит при пропускании их паров над нагретыми до 360—450° окисью алюминия или глиной (катализаторы).

### 9. Бромистый этилен

Образование бромистого этилена из этилового спирта протекает согласно уравнениям



#### а) Получение этилена путем каталитической дегидратации этилового спирта

##### Реактивы

Спирт 95%-ный . . . . . 20 мл (около 0,3 моля)  
 Бром . . . . . 10 мл или 31,4 г (около 0,2 моля)  
 Окись алюминия (или глина); едкий натр; хлористый кальций

В качестве катализаторов реакции дегидратации могут быть использованы или окись алюминия, или обычная (необожженная) глина. Их помещают в тугоплавкую стеклянную трубку диаметром 15—18 мм и длиной 60 см, через которую пропускают при нагревании пары спирта. Чтобы катализатор не высыпался из трубки, в нее вставляют на расстоянии 8 см от концов неплотные пробки из асбеста. Окись алюминия насыпают в трубку слоем высотой не более  $\frac{1}{3}$  диаметра последней. Если в качестве катализатора пользуются глиной, то ее смешивают с небольшим количеством воды, растирают до образования небольших неплотных комочков и подсушивают на умеренно нагретой песочной бане или в сушильном шкафу.

Высушенными кусочками глины наполняют трубку для дегидратации.

Заполненную катализатором трубку вставляют в специальную трубчатую печь с электрическим обогревом. Нагревание печи регулируют при помощи реостата. Для измерения температуры пользуются термопарой с гальванометром. Очень удобно следить за нагреванием печи по амперметру, если заранее известно, какой температуре печи соответствует та или иная сила тока. Этот способ наблюдения за температурой, конечно, недостаточно точен, но вполне пригоден для практических целей.

Нужную для работы печь можно легко изготовить в лаборатории своими силами. Для этого железную трубку длиной 45 см и диаметром около 30 мм обертывают тонким слоем влажного асбестового картона. Концы трубки обматывают толстым слоем асбеста, на который туго накладывают несколько витков толстой медной проволоки. К медной проволоке прикрепляют концы нагревательной спирали (никелин, нихром и т. п.), равномерными витками которой по влажному асбесту обматывают всю трубку. Вблизи концов трубки витки следует положить несколько чаще, чем в середине трубки. Концы мед-

ной проволоки присоединяют к подводящим ток проводам, а всю трубку в целях теплоизоляции обматывают толстым слоем асбестового картона, который закрепляют несколькими витками проволоки. Перед тем как пользоваться трубкой, ей дают хорошо просохнуть. Печь получается более долговечной, если в качестве изолирующего материала вместо асбеста применить слюду. При напряжении в сети в 120 вольт проволока, использованная для изготовления спирали, должна иметь сопротивление около 24 *ом* при длине около 3 м.

Прибор собирают, как показано на рис. 31. В маленькую перегонную колбу, служащую для испарения спирта, насыпают слой крупного песка и закрывают колбу резиновой пробкой, в которую вставлена капельная воронка; к ножке воронки при

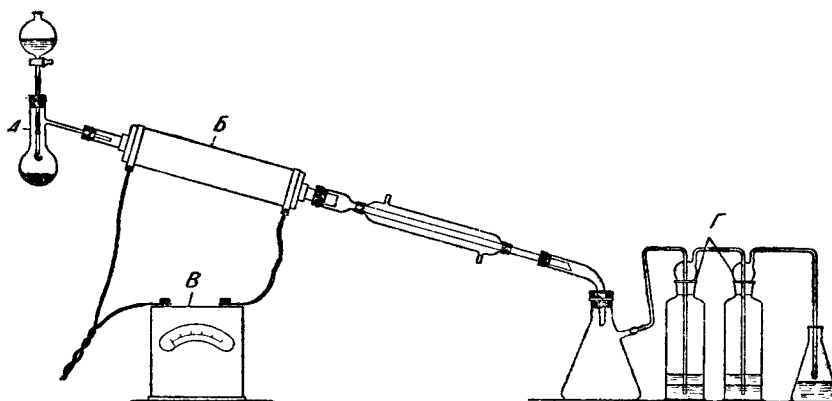


Рис. 31. Прибор для каталитического разложения спирта и получения бромистого этилена:

А—колба для испарения спирта; Б—электронагревательная трубка с катализатором; В—амперметр; Г—склянки с бромом и водой для поглощения этилена.

помощи резиновой трубки присоединяют стеклянную трубку с оттянутым и загнутым кверху концом. Отводную трубку перегонной колбы укрепляют при помощи резиновой пробки к трубке с катализатором. Трубку с катализатором соединяют с нисходящим холодильником, к которому присоединена колба для отсасывания (или перегонная колба), служащая для сбора образующейся при реакции воды и непрореагировавшего спирта. Тубус колбы для отсасывания соединяют с одной или двумя промывными склянками, содержащими бром и небольшое количество воды (вода должна образовывать над бромом слой в 1 см). Для лучшего охлаждения эти склянки ставят в холодную воду. За промывными склянками ставят колбу с раствором едкого натра для поглощения паров брома (трубка, отводящая пары, не должна быть погружена в щелочь во избежание засасывания ее

в склянки с бромом)\*. Перед работой надо проверить весь прибор на плотность соединений.

Включив ток, одновременно начинают нагревать на песочной бане колбу, служащую для испарения спирта. Когда трубка с катализатором нагреется до  $370^{\circ}$ , в перегонную колбу начинают приливать по каплям спирт из капельной воронки. Капли спирта, падая на нагретый песок, быстро испаряются, и пары спирта поступают в трубку с катализатором.

Газ, образующийся при дегидратации спирта, должен почти полностью поглощаться раствором брома.

Для контроля за течением реакции отводную трубку от прибора (опущенную в колбу с раствором едкого натра) периодически погружают в жидкость; при правильной работе из прибора только изредка должны выходить пузырьки газа. Более частое появление пузырьков указывает на слишком высокую температуру трубки с катализатором.

Когда взятое количество брома полностью вступит в реакцию (что узнается по обесцвечиванию раствора брома), промывные склянки отъединяют от прибора и нагревание прекращают. Содержимое промывных склянок переливают в делительную воронку, отделяют бромистый этилен, промывают его водой, разбавленным раствором щелочи, еще раз водой и тщательно отделяют от последней. Высушив продукт хлористым кальцием, его перегоняют, собирая фракцию, переходящую в пределах  $129-132^{\circ}$ .

Выход около 30 г. Темп. кип. чистого бромистого этилена  $131^{\circ}$ ; уд. вес  $d_4^{20}$  2,1816; показатель преломления  $n_D^{20}$  1,5379.

Препарат может быть использован для получения этилендиамина.

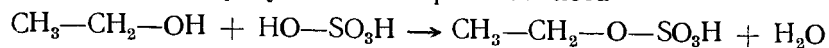
Аналогично могут быть получены бромистый пропилен и бромистый бутилен (или изобутилен). Темп. кип. бромистого пропилена  $142^{\circ}$ , бромистого бутилена  $166^{\circ}$ , бромистого изобутилена  $148-149^{\circ}$ .

Большой интерес представляет получение этилена из бромистого этилена по А. П. Сабанееву действием цинковой пыли и спирта. Интересная реакция действия цинковой пыли и спирта на дибромиды различного строения тщательно изучена Н. Я. Демьяновым в применении к дибромидам с открытой цепью, а А. Е. Успенским—в применении к дибромидам циклического строения полиметиленового ряда. Важное значение для получения непредельных углеводородов из гидроксильных производных имеет метод дегидратации последних по Н. Д. Зелинскому действием безводной щавелевой кислоты.

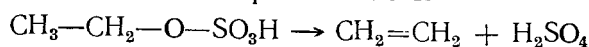
\* Еще более удобно для поглощения паров брома применить склянку ищенко с раствором щелочи.

б) Получение этилена взаимодействием спирта с серной кислотой

При взаимодействии спирта с концентрированной серной кислотой сначала образуется этилсерная кислота



При температуре выше 170° этилсерная кислота разлагается с образованием этилена и серной кислоты



Одновременно протекает побочная реакция—окисление спирта серной кислотой; в результате ее образуется ряд продуктов—окись углерода, сернистый газ и др.

Реактивы

|                                                     |                                   |
|-----------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Спирт 95%-ный . . . . .                             | 45 мл (0,7 моля)                  |
| Бром . . . . .                                      | 10 мл или 31,4 г (около 0,2 моля) |
| Серная кислота конц. . . . .                        | 90 мл (1,7 моля)                  |
| Сернокислый алюминий; едкий натр; хлористый кальций |                                   |

В круглодонную колбу емкостью 300—500 мл вливают 15 мл спирта и затем осторожно, при помешивании, прибавляют 45 мл серной кислоты. Далее

для уменьшения вспенивания реакционной смеси насыпают в колбу около 20 г крупного сухого песка, отсеянного от мелких частиц. Полезно также прибавить безводного сернокислого алюминия, действующего каталитически. Колбу закрывают пробкой с двумя отверстиями, в одно из которых вставлена газоотводная трубка, а в другое—капельная воронка с оттянутым в капилляр концом (рис. 32).

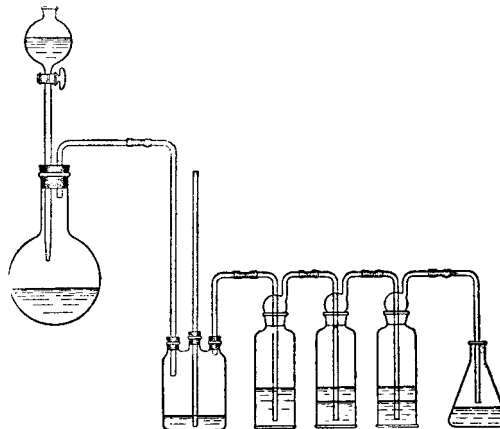


Рис. 32. Прибор для получения бромистого этилена.

Колбу нагревают на сетке или, лучше, на воздушной бане. Как только начнется выделение этилена, через воронку начинают медленно прибавлять смесь из 30 мл спирта и 45 мл серной кислоты. При этом нужно следить, чтобы трубка капельной воронки была целиком заполнена этой смесью.

Выделяющийся этилен пропускают через предохранительную трехгорлую склянку, на дно которой налито немного воды, затем через промывную склянку с 10%-ным раствором едкого натра для поглощения сернистого газа. Этилен, очищенный от сернистого газа, пропускают через две промывные склянки с бромом, как указано выше (получение этилена путем каталитической дегидратации спирта); отводящую трубку от прибора опускают в колбу, содержащую раствор едкого натра.

Нужно обратить внимание на тщательную сборку прибора и проверить его герметичность. Во время работы уровень воды в трубке предохранительной склянки должен быть на 15—20 см выше уровня воды в самой склянке. Если это не наблюдается, нужно проверить, насколько плотно закрыта пробкой реакционная колба, и надежность других соединений.

Пропускание этилена ведут до тех пор, пока бром не вступит полностью в реакцию. Сырой бромистый этилен обрабатывают как указывалось выше, при описании каталитического получения этилена. Выход тот же или лишь немного меньше, чем при каталитическом разложении спирта.

*в) Получение этилена взаимодействием спирта с фосфорной кислотой*

Для отщепления воды от спиртов может быть также использована концентрированная фосфорная кислота. Реакция при этом идет более гладко и этилен получается значительно более чистым, так как отсутствуют окислительные процессы, вызываемые серной кислотой. Продажная фосфорная кислота должна быть предварительно обезвожена нагреванием в фарфоровой чашке до 220° при постоянном помешивании.

**Реактивы**

Спирт 95%-ный . . . . . 30 мл (около 0,5 моля)  
Бром . . . . . 10 мл или 31,4 г (около 0,2 моля)  
Фосфорная кислота; едкий натр; хлористый кальций

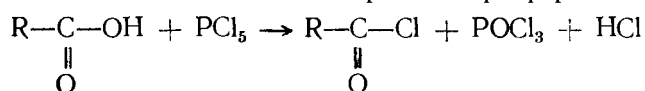
В колбу емкостью 250 мл помещают 80 мл обезвоженной фосфорной кислоты и закрывают колбу резиновой пробкой с тремя отверстиями, в которые вставлены газоотводная трубка, капельная воронка с оттянутым концом и термометр. Шарик термометра должен быть погружен в жидкость. Колбу нагревают на сетке и, когда фосфорная кислота нагреется до 210°, начинают понемногу приливать спирт, наблюдая за тем, чтобы температура не превышала 220°.

Выделяющийся этилен через предохранительную склянку пропускают прямо в промывные склянки с бромом; промывная склянка с раствором щелочи в этом случае не нужна. В остальном

работу проводят, как указывалось выше, при описании получения этилена путем каталитической дегидратации или действием серной кислоты на спирт.

### Замещение кислотного гидроксила на галоид (получение хлорангидридов кислот)

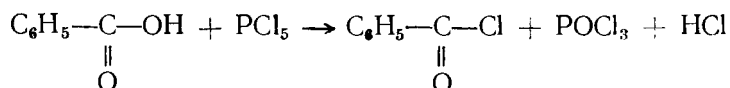
Хлорангидриды карбоновых кислот легко получают при взаимодействии кислот с пятихлористым фосфором



Атом хлора в хлорангидридах кислот отличается большой подвижностью; поэтому хлорангидриды находят широкое применение при различных синтезах. В частности, хлорангидриды ароматических кислот часто используются для выделения и идентификации спиртов, а также первичных и вторичных аминов, с которыми они образуют ацильные производные, в большинстве случаев мало растворимые и хорошо кристаллизующиеся.

## 10. Хлористый бензоил

Образование хлористого бензоила протекает согласно уравнению



#### Реактивы

|                                |                   |
|--------------------------------|-------------------|
| Бензойная кислота . . . . .    | 12,2 г (0,1 моля) |
| Пятихлористый фосфор . . . . . | 21 г (0,1 моля)   |

Работу проводят в хорошо действующем **вытяжном шкафу**.

В круглодонной колбе емкостью 100 мл смешивают бензойную кислоту с порошкообразным пятихлористым фосфором и закрывают колбу резиновой пробкой с вставленной в нее стеклянной трубкой. Колбу встряхивают до тех пор, пока реакционная смесь не станет вполне жидкой. Образовавшуюся смесь хлористого бензоила и хлорокиси фосфора (с примесью небольшого количества пятихлористого фосфора) разделяют перегонкой, применяя небольшой дефлегматор и воздушный холодильник (под тягой). Сначала отгоняется хлорокись фосфора, кипящая при 110°, затем температура повышается и при 199° перегоняется хлористый бензоил.

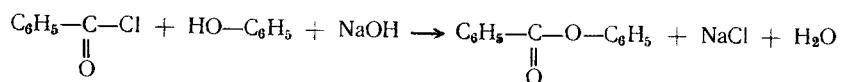
Выход около 10—11 г.

Температура кипения хлористого бензоила 197,2°.

Хлористый бензоил необходимо сохранять в хорошо закупоренной склянке, так как он разлагается под действием влаги воздуха.

Как уже указывалось выше, хлорангидриды ароматических кислот, в частности хлористый бензоил, широко применяются для открытия спиртов, первичных и вторичных аминов. Для этой цели действуют на указанные соединения хлорангидридом кислоты в присутствии щелочи, значительно облегчающей реакцию (реакция Шоттен-Баумана). Ацильные производные, образованные ароматическими кислотами, в большинстве случаев прекрасно кристаллизуются и легко поддаются очистке и характеристике по температуре плавления. В качестве примеров реакции ацилирования ниже дается описание получения фенолбензоата и гиппуровой кислоты.

#### Фенилбензоат

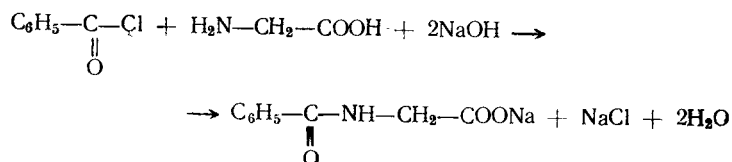


В пробирке растворяют около 0,5 г фенола в 5 мл воды, прибавляют около 0,5 мл хлористого бензоила и 10%-ный раствор едкого натра до щелочной реакции. Смесь слабо подогревают при постоянном перемешивании. Выделившееся масло при охлаждении и потирании стеклянной палочкой закристалливается. Кристаллы отсасывают на маленьком фильтре и перекристаллизовывают из спирта.

Темп. пл. 68—69°.

#### Гиппуровая кислота

Гиппуровая кислота, или бензоилгликоколь, легко образуется при действии хлористого бензоила на гликоколь в присутствии щелочи

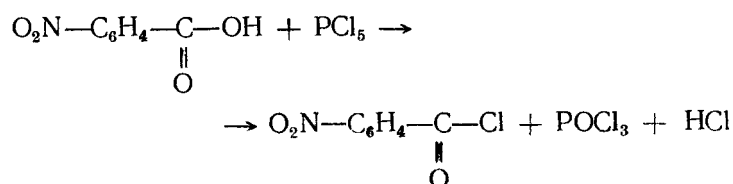


В пробирке растворяют в 5 мл воды 1 г гликоколя и прибавляют 1,5 мл хлористого бензоила и 10%-ный раствор едкого натра до щелочной реакции. Смесь энергично перемешивают, добавляя периодически щелочь для поддержания щелочной реакции. Полное исчезновение запаха хлористого бензоила является признаком конца реакции. Содержимое пробирки переливают в небольшую коническую колбочку, охлаждают льдом и подкисляют концентрированной соляной кислотой. Выпавшую гиппуровую кислоту, содержащую примесь бензойной кислоты, отсасывают, тщательно отжимают и для удаления бензойной кислоты промывают несколько раз малыми порциями эфира. Затем перекристаллизовывают из воды, кристаллы отсасывают, отжимают и сушат.

Темп. пл. 187,5°.

11. Хлористый *n*-нитробензоил

Образование хлористого *n*-нитробензоила протекает согласно уравнению



## Реактивы

|                                            |                   |
|--------------------------------------------|-------------------|
| <i>n</i> -Нитробензойная кислота . . . . . | 16,7 г (0,1 моля) |
| Пятихлористый фосфор . . . . .             | 21 г (0,1 моля)   |

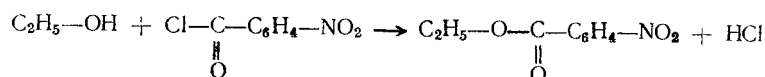
Работу проводят в хорошо действующем **вытяжном шкафу**. В колбе Кляйзена емкостью 100 мл смешивают *n*-нитробензойную кислоту с пятихлористым фосфором; оба горла колбы закрывают резиновыми пробками, а к отводной трубке присоединяют изогнутую стеклянную трубку, конец которой опускают в колбу с водой для поглощения выделяющегося хлористого водорода. Надо следить, чтобы конец трубки находился над поверхностью воды,—в противном случае вода будет втянута в реакционную колбу.

Колбу помещают на водяную баню и нагревают до начала реакции. Примерно через 15—20 мин. реакция заканчивается и содержимое колбы превращается в однородную жидкость. Образовавшуюся смесь хлористого *n*-нитробензоила и хлорокиси фосфора разделяют перегонкой, применяя воздушный холодильник. Сначала отгоняют хлорокись фосфора на масляной бане\*, нагретой до температуры 200—220° (термометр должен быть погружен в масло). Оставшуюся жидкость перегоняют в вакууме; сначала отгоняется небольшое количество хлорокиси фосфора, после чего меняют приемник и продолжают перегонку. При 155° и 20 мм остаточного давления перегоняется хлористый *n*-нитробензоил, застывающий в желтую кристаллическую массу, плавящуюся при 71°.

Выход около 16 г.

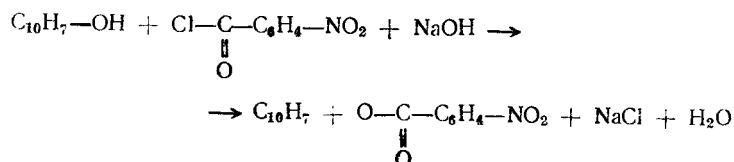
Так же как и хлористый бензоил, хлористый *n*-нитробензоил применяется для характеристики спиртов и аминов, особенно в тех случаях, когда исследуемое вещество дает некристаллизующееся бензоильное производное. В качестве примеров использования хлористого *n*-нитробензоила для идентификации спиртов и фенолов ниже приводятся описания получения этил-*n*-нитробензоата и β-нафтил-*n*-нитробензоата.

\* Нагревать на голом огне нельзя, так как перегрев вызывает разложение хлористого *n*-нитробензоила, иногда очень бурное.

Этил-*p*-нитробензоат

В пробирке к 1 мл этилового спирта прибавляют 1 г хлористого *p*-нитробензоила и нагревают в течение некоторого времени на водяной бане. По охлаждении кристаллическую массу размешивают с разбавленным раствором соды, отсасывают и промывают водой. После перекристаллизации из петролейного эфира или легкого бензина получают чистый *p*-нитробензоат с темп. пл. 57°.

Аналогичным образом могут быть получены сложные эфиры *p*-нитробензойной кислоты с другими спиртами. Метилловый эфир плавится при 96°, пропиловый—при 35°.

 $\beta$ -Нафтил-*p*-нитробензоат

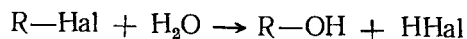
В пробирке к смеси 0,3 г  $\beta$ -нафтола и 0,5 г хлористого *p*-нитробензоила прибавляют 25 мл 4%-ного раствора едкого натра и 4 мл воды и нагревают при перемешивании. Примерно через 15 мин. выпадают кристаллы *p*-нитробензоата в виде желтых игл. По охлаждении кристаллы отсасывают, промывают водой и перекристаллизовывают из горячего 95%-ного спирта или, лучше, из ледяной уксусной кислоты. Темп. пл. 166°.

Во многих случаях для получения *p*-нитробензоатов удобно применять раствор хлористого *p*-нитробензоила в сухом ацетоне. К этому раствору прибавляют ацилируемое вещество, нагревают некоторое время, а затем прибавляют разбавленный раствор соды до щелочной реакции (по лакмусу). Выпавшие кристаллы отсасывают, промывают водой и перекристаллизовывают из легкого бензина, спирта или из другого подходящего растворителя.

Сложный эфир *p*-нитробензойной кислоты и бензилового спирта плавится при 84°, сложный эфир фенола—при 91°, *m*-крезола—при 51°, *o*-крезола—при 96°, *p*-крезола—при 88°.

## II. ГИДРОЛИЗ ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ

При нагревании с водой органические галоидопроизводные, содержащие не более одного атома галоида у одного атома углерода, подвергаются гидролизу с образованием спиртов\*



Скорость, с которой проходит гидролиз различных галоидопроизводных, неодинакова. Из соединений жирного ряда легче всего гидролизуются третичные галоидные алкилы; из ароматических соединений очень легко гидролизуются галоидопроиз-

\* В уравнении реакции знак Hal обозначает атом галоида.

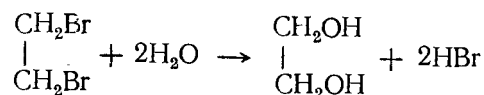
водные с атомом галоида в боковой цепи при атоме углерода, ближайшем к ядру. Напротив, галогид в ароматическом ядре очень трудно заместить на гидроксильную группу.

Гидролиз галогидопроизводных проходит значительно легче в присутствии оснований, связывающих образующуюся кислоту и создающих слабощелочную реакцию. Применение растворов едких щелочей приводит к усилению побочной реакции—образованию олефина с выделением галогидоводорода (за исключением, конечно, тех случаев, когда галогидосодержащая группа связана с третичным атомом углерода). К образованию непредельных соединений особенно склонны третичные галогидные алкилы.

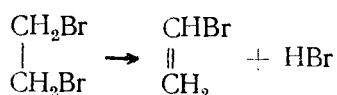
Если гидролизу подвергается дигалогидопроизводное, в котором оба атома галоида находятся при одном атоме углерода, реакция приводит к образованию соответствующего альдегида или кетона. Гидролиз тригалогидопроизводных, содержащих 3 атома галоида при одном атоме углерода, приводит к образованию кислот.

## 12. Этиленгликоль

Этиленгликоль образуется при гидролизе бромистого этилена согласно уравнению



Гидролиз ведут в присутствии углекислого калия, нейтрализующего бромистоводородную кислоту и создающего слабощелочную реакцию раствора, способствующую ускорению процесса. В качестве побочного продукта реакции получается легколетучий (темп. кип. 16°) бромистый винил



### Реактивы

|                                  |                             |
|----------------------------------|-----------------------------|
| Бромистый этил . . . . .         | 26 мл или 56,5 г (0,3 моля) |
| Углекислый калий безводный . . . | 41,5 г (0,3 моля)           |
| Абсолютный спирт                 |                             |

В круглодонную колбу емкостью 750 мл вливают 300 мл воды, прибавляют углекислый калий и бромистый этилен, присоединяют обратный холодильник и кипятят смесь в течение 20—30 час., нагревая колбу на воздушной или на песочной бане. Для уменьшения толчков при кипении в колбу бросают

длинные, тонкие деревянные палочки, которые должны стоять в колбе вертикально.

Когда реакция закончится (о чем можно судить по исчезновению маслянистого слоя бромистого этилена), раствор упаривают в вакууме. Упаривание ведут в колбе Кляйзена емкостью 200 мл; взамен термометра присоединяют капельную воронку, через которую, по мере испарения жидкости в колбе, понемногу прибавляют новые порции раствора. Колбу погружают в водяную баню, нагретую до 50°.

Отогнав воду, дважды экстрагируют почти сухой остаток абсолютным спиртом (порциями по 25 мл). Спиртовые вытяжки соединяют и отгоняют спирт в вакууме из небольшой снабженной капилляром перегонной колбы (без термометра); отгонку спирта ведут на водяной бане, нагретой до 50°.

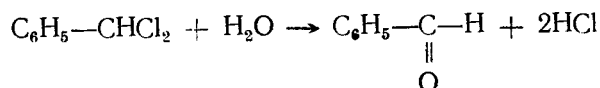
Остаток в перегонной колбе перегоняют при обыкновенном давлении, собирая три фракции: I—до 110°, II—от 110 до 170° и III—от 170 до 210°. Фракцию I отбрасывают, фракцию II перегоняют еще раз и дестиллат, переходящий в пределах 170—210°, присоединяют к фракции III, которую перегоняют вторично, собирая продукт, кипящий в пределах 190—200°.

Выход около 6 г.

Чистый этиленгликоль представляет собой густую жидкость с темп. кип. 197°; уд. вес 1,109.

### 13. Бензойный альдегид

Гидролиз хлористого бензилидена является обычным техническим способом получения бензойного альдегида



Хлористый бензилиден обычно содержит примесь хлористого бензила и бензотрихлорида, дающих при гидролизе бензиловый спирт и бензойную кислоту. Особенно нежелательна примесь хлористого бензила, так как образующийся из него бензиловый спирт трудно отделить от альдегида. От бензойной кислоты освобождаются перегонкой альдегида с водяным паром из щелочной среды; для освобождения от других примесей переводят альдегид в бисульфитное производное.

#### Реактивы

Хлористый бензилиден . . . . . 32,2 г (0,2 моля)  
Железо (в порошке)  
Углекислый натрий; бисульфит натрия; хлористый кальций; соляная кислота

В колбе емкостью 250 мл смешивают хлористый бензилиден, свободный от хлористого бензила (тщательной перегонкой должна быть удалена фракция, кипящая ниже 180°), с 0,1 г порошка железа и при перемешивании нагревают в течение получаса при 30°. Затем добавляют 5 мл воды и осторожно нагревают на водяной бане приблизительно до 100°, пока не начнется выделение хлористого водорода. В дальнейшем реакция продолжается сама собой, без подогревания. Реакцию заканчивают кратковременным нагреванием колбы на водяной бане.

По окончании реакции прибавляют около 4 г углекислого натрия до ясно щелочной реакции по лакмусу и отгоняют бензойный альдегид с водяным паром. К отгону прибавляют 50—60 г бисульфита натрия, перемешивают и оставляют стоять на ночь. Маслянистый слой отделяют при помощи делительной воронки, а к прозрачной жидкости прибавляют растертый в порошок углекислый натрий в количестве, достаточном для полного разложения бисульфитного производного. Выделившийся альдегид отделяют при помощи делительной воронки, сушат небольшим количеством хлористого кальция и перегоняют.

Выход около 15 г.

Темп. кип. 178,1°; уд. вес  $d_{15}^{15}$  1,050; показатель преломления  $n_D^{19,5}$  1,5456.

Так как бензойный альдегид легко окисляется кислородом воздуха, все операции должны производиться быстро одна за другой.

К остатку в колбе после перегонки с водяным паром прибавляют при нагревании соляную кислоту до кислой реакции (по конго-рот) и фильтруют. Из фильтрата по охлаждению выпадает чистая бензойная кислота. Ее отсасывают, промывают небольшим количеством холодной воды и высушивают между листами фильтровальной бумаги.

Выход 2—2,5 г.

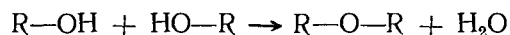
Темп. пл. 121,5°.

### III. РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ

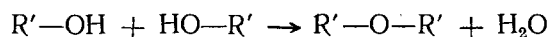
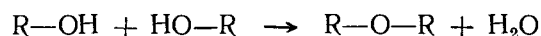
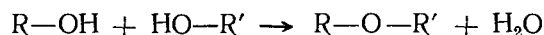
Алкилированием называют реакции, приводящие к замещению водорода гидроксильной, карбоксильной или аминогруппы на алкильную группу.

В настоящем разделе рассматриваются лишь реакции алкилирования гидроксильной группы, приводящие к образованию простых эфиров. Реакции алкилирования карбоксильной группы, приводящие к образованию сложных эфиров, даны в разделе «Реакции ацилирования».

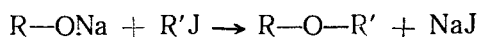
Простые эфиры могут быть получены в результате отщепления молекулы воды от двух молекул спирта путем нагревания его с концентрированной серной кислотой



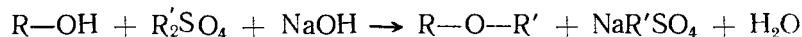
Данный способ не является, однако, общеприменимым. Концентрированная серная кислота при нагревании может разрушать многие органические вещества или вступать с ними в реакцию с образованием сульфокислот и других продуктов. Кроме того, этот способ мало пригоден для получения смешанных эфиров, так как при нагревании с серной кислотой смеси двух спиртов образуется смесь трех эфиров



Более общим способом превращения гидроксильных соединений в простые эфиры является взаимодействие алколюлятов с галоидными алкилами

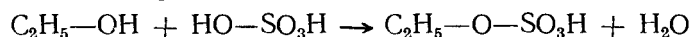


Замещение водорода гидроксильной группы на алкильную группу легко может быть произведено также действием диалкилсульфата в присутствии щелочи

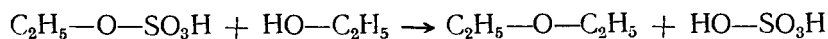


#### 14. Диэтиловый эфир

При взаимодействии этилового спирта с серной кислотой образуется этилсерная кислота и вода

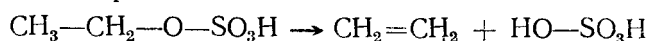


При температуре 140—150° этилсерная кислота вступает в реакцию с избытком спирта, в результате чего образуются диэтиловый эфир и серная кислота



Легколетучий диэтиловый эфир отгоняется, увлекая с собой и воду, выделяющуюся при образовании этилсерной кислоты. Поэтому серная кислота не разбавляется водой и сохраняет способность вступать во взаимодействие с новыми количествами спирта, выполняя роль катализатора.

При более высокой температуре ( $170^{\circ}$ ) этилсерная кислота разлагается с образованием этилена



Теоретически, при соблюдении надлежащей температуры реакции, можно было бы данным количеством серной кислоты превратить в эфир неограниченно большое количество спирта.

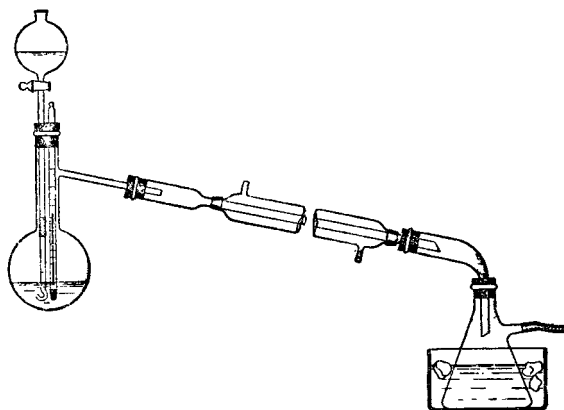


Рис. 33. Прибор для получения этилового эфира.

Однако на практике невозможно избежать небольшой затраты серной кислоты на окислительные процессы, сопровождающиеся образованием сернистого газа.

#### Реактивы

Спирт 95%-ный . . . . . 150 мл (около 2,5 моля)  
Серная кислота; едкий натр; хлористый кальций

В перегонную колбу емкостью 200 мл берут 30 мл спирта и осторожно, хорошо перемешивая, приливают 30 мл концентрированной серной кислоты. Колбу закрывают пробкой, в которую вставлены капельная воронка и термометр, шарик термометра должен быть погружен в жидкость. К ножке капельной воронки при помощи кусочка резиновой трубки присоединяют стеклянную трубку с оттянутым и загнутым кверху концом, также погруженным в жидкость. Колбу соединяют с длинным, хорошо действующим холодильником, к которому в качестве приемника присоединяют колбу для отсасывания. На боковой трубе последней надевают длинную резиновую трубку для отвода в сторону (под тягу) легко воспламеняющихся паров эфира. Приемник охлаждают водой со льдом (рис. 33).

В капельную воронку наливают спирт (120 мл) и нагревают колбу горелкой через асбестовую сетку. Когда температура смеси достигнет 140°, начинают понемногу приливать спирт, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 150°. Спирт приливают с той же скоростью, с какой отгоняется эфир. Через 45—60 мин. прибавление спирта заканчивают, нагревают смесь еще 5 мин., затем гасят горелку и отъединяют приемник.

Дестиллат, кроме эфира, содержит воду, спирт и сернистую кислоту. Его взбалтывают в делительной воронке с 10%-ным раствором едкого натра, взятым в количестве  $\frac{1}{3}$  объема полученного дестиллата (для удаления сернистой кислоты). Отделив раствор едкого натра, эфир (для удаления спирта) обрабатывают насыщенным раствором хлористого кальция; раствор последнего берут в количестве, равном половине объема дестиллата.

Тщательно отделив водный слой, переливают эфир в сухую склянку и сушат хлористым кальцием (около 10 г), оставляя стоять не менее 4—5 час. Затем перегоняют эфир из перегонной колбы, собирая фракцию, кипящую в пределах 33—38°.

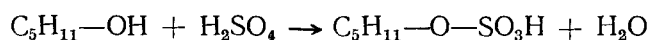
Выход около 40 г.

Темп. кип. чистого эфира 35,6°; уд. вес  $d_4^{15}$  0,7197; показатель преломления  $n_D^{20}$  1,3538.

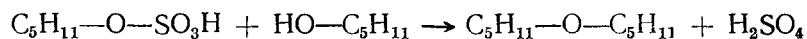
При работе с **эфиром** нужно соблюдать **большую осторожность**, помня, что эфир сильно летуч и легко воспламеняется. При перегонке эфира следует пользоваться баней с горячей водой; баню нагревают в стороне от прибора и горелку под колбой не зажигают; для поддержания нужной температуры в баню добавляют горячую воду.

### 15. Изоамиловый эфир

Реакция образования изоамилового эфира при нагревании изоамилового спирта с концентрированной серной кислотой идет аналогично описанной выше реакции получения этилового эфира. Сначала образуется изоамилсерная кислота

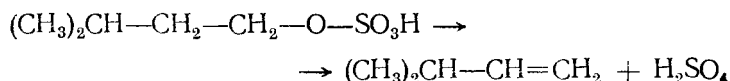


Изоамилсерная кислота реагирует с другой молекулой спирта, образуя эфир



Изоамиловый эфир кипит при температуре, значительно превышающей ту, которая необходима для нормального хода реакции. Таким образом, удастся избежать разбавления серной кислоты водой и добиться вступления в реакцию большей части взятого спирта. Довести реакцию до конца все же не удастся, так как

по мере накопления изоамилового эфира температура кипения смеси повышается и усиливаются побочные реакции, в частности разложение изоамилсерной кислоты с образованием изоамилена



#### Реактивы

Изоамиловый спирт . . . . . 100 г (1,13 моля)  
Серная кислота; углекислый калий; амид натрия; хлористый кальций; металлический натрий

В круглодонной колбе (с не слишком длинным горлом) емкостью 200—250 мл смешивают свежеперегнанный изоамиловый спирт, кипящий в пределах 128—132°, с 4 мл концентрированной серной кислоты. При помощи корковых пробок колбу соединяют с насадкой для отделения воды и обратным холодильником (рис. 34). Смесь нагревают до кипения и слабо кипятят в течение нескольких часов до тех пор, пока в водоотделителе не соберется 9 мл (0,5 моля) воды.

Реакционной смеси дают охладиться приблизительно до 100° и перегоняют ее с водяным паром до тех пор, пока в дистиллат не перестанут переходить маслянистые капли. Отогнанный эфир отделяют от водного слоя при помощи делительной воронки и сушат небольшим количеством прокаленного углекислого калия. Эфир перегоняют из перегонной колбы с высоко расположенной отводной трубкой, применяя воздушный холодильник.

Вначале перегонку ведут медленно. После отгонки небольшого количества амилена (кипящего при 21°) температура повышается и при 128° начинает отгоняться не вошедший в реакцию изоамиловый спирт. Когда термометр покажет 165°, меняют приемник, усиливают нагревание и в пределах 165—172° отгоняют изоамиловый эфир.

Выход около 50 г.

Продукт получается не вполне чистым. Для получения чистого эфира его кипятят с 1 г амида натрия, отгоняют, взбалтывают с разбавленной серной кислотой, сушат хлористым кальцием и перегоняют над металлическим натрием.

Темп. кип. 172°; уд. вес  $d_{15}^{15}$  0.7807.

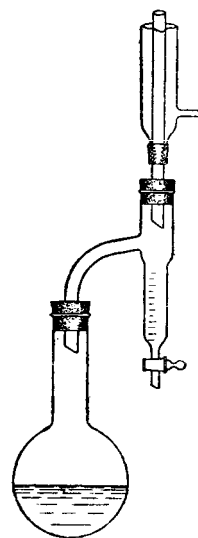
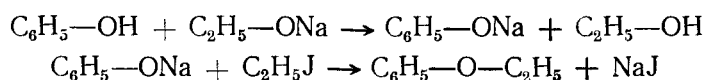


Рис. 34. Прибор для получения изоамилового эфира.

## 16. Фенетол

Примером реакции получения простого эфира при действии галогидных алкилов на алкоголяты или феноляты может служить получение фенетола (фенилэтилового эфира)



Реакцию ведут в спиртовом растворе; спирт хорошо растворяет и фенолят натрия и иодистый этил, обеспечивая тем самым однородность среды и легкое протекание реакции.

## Реактивы

|                                            |                    |
|--------------------------------------------|--------------------|
| Фенол . . . . .                            | 9,4 г (0,1 моля)   |
| Натрий металлический . . . . .             | 2,3 г (0,1 грамма) |
| Иодистый этил . . . . .                    | 20 г (0,13 моля)   |
| Спирт; эфир; едкий натр; хлористый кальций |                    |

В круглодонной колбе емкостью 100 мл, снабженной двурогой насадкой и обратным холодильником, растворяют 2,3 г натрия в 30 мл спирта. Натрий вносят небольшими кусочками.

По охлаждению раствора к нему прибавляют фенол и иодистый этил и смесь нагревают на водяной бане до тех пор, пока спиртовой раствор не перестанет показывать щелочную реакцию. Затем колбу соединяют с нисходящим холодильником, отгоняют возможно полно спирт и прибавляют к остатку небольшое количество воды для растворения образовавшегося при реакции иодистого натрия.

Фенетол извлекают эфиром, эфирный раствор отделяют при помощи делительной воронки, взбалтывают с разбавленным раствором едкого натра для удаления не вступившего в реакцию фенола и сушат хлористым кальцием. Отгоняют эфир, заменяют водяной холодильник небольшим воздушным и при 167—172° перегоняют фенетол.

Выход около 9 г.

Фенетол—бесцветная жидкость с характерным запахом; темп. кип. 172°; уд. вес  $d_{15}^{15}$  0,9702.

## IV. РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ

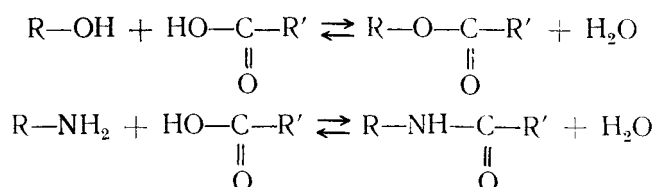
Ацилированием называют реакции замещения водорода спиртовой или аминогруппы на остаток карбоновой кислоты, или ацил R—C—.



эфиры, при ацилировании аминов—одно- и двузамещенные амиды.

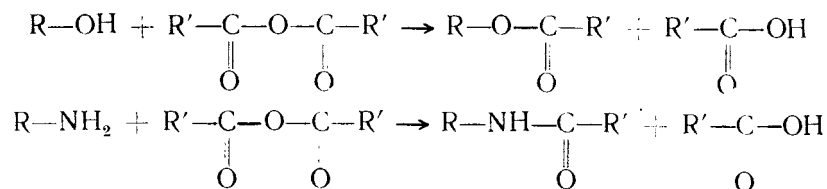
Ацилирование можно проводить различными методами; наиболее часто применяют следующие:

1. Непосредственное нагревание спирта или амина с органической кислотой



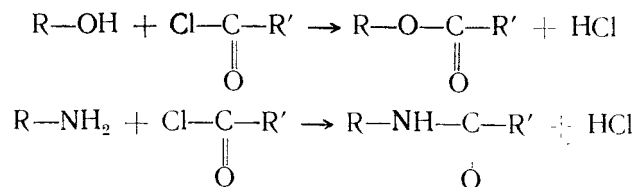
Реакция обратима и не доходит до конца, если не принять меры к связыванию или удалению образующейся при реакции воды. Ацилирование спиртов может быть значительно облегчено прибавлением концентрированной серной кислоты или введением безводного хлористого водорода, которые не только связывают выделяющуюся при реакции воду, но также каталитически ускоряют процесс. Однако многие органические вещества претерпевают глубокие изменения в присутствии концентрированных минеральных кислот, и поэтому данный способ имеет лишь ограниченное применение.

2. Нагревание спирта или амина с ангидридом кислоты



Образования воды в этом случае не происходит и реакция идет в отсутствие водуотнимающих средств, вроде серной кислоты. Поэтому данный способ является более общеприменимым.

3. Действие на спирт или амин хлорангидрида кислоты



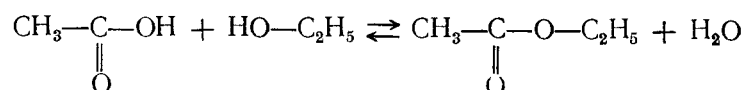
Вследствие большой реакционной способности хлорангидридов реакция протекает весьма энергично; она широко применяется

как в лабораторной практике, так и в технике. Прибавляя щелочь, можно связать выделяющуюся соляную кислоту и тем самым избежать, если это необходимо, нежелательного воздействия минеральной кислоты.

### Ацилирование посредством кислоты

#### 17. Уксусноэтиловый эфир

Уксусноэтиловый эфир получается при нагревании уксусной кислоты с этиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты



Серная кислота (точнее—ионы водорода, образующиеся при ее диссоциации) каталигически ускоряет процесс, а кроме того, являясь водуотнимающим средством, она способствует более полному протеканию реакции. (Серная кислота как катализатор этого процесса впервые предложена В. В. Марковниковым в 1873 г.)

Реакция этерификации обратима\*; поэтому при проведении ее обычно приходится принимать меры к тому, чтобы сместить равновесие в нужном направлении. В данном случае, так как уксусноэтиловый эфир легколетуч, то отгонка его из реакционной смеси по мере его образования обуславливает смещение равновесия рассматриваемой реакции вправо и практически полное его протекание.

Вместе с уксусноэтиловым эфиром отгоняется некоторое количество спирта; поэтому спирт приходится брать в избытке и выход продукта рассчитывать на взятое количество уксусной кислоты. Вследствие неизбежных потерь эфира в процессе его очистки (в силу его летучести и хорошей растворимости в воде) практический выход обычно не превышает 70% от теоретического.

#### Реактивы

|                                                                        |                         |
|------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| Уксусная кислота ледяная . . . . .                                     | 30 мл (0,5 моля)        |
| Спирт 95%-ный . . . . .                                                | 45 мл (около 0,75 моля) |
| Серная кислота; углекислый натрий; хлористый кальций; сернистый натрий |                         |

\* Равновесный характер и кинетика реакции этерификации изучены Н. А. Меншуткиным. Установлено, что с наибольшей скоростью протекают реакции этерификации первичных спиртов, с наименьшей—третичных. Аналогичные соотношения скоростей реакции этерификации наблюдаются у кислот, содержащих карбоксильную группу при различных атомах углерода (первичном, вторичном или третичном).

В перегонную колбу емкостью 100 мл помещают 15 мл спирта и затем осторожно при перемешивании приливают такой же объем концентрированной серной кислоты. Колбу закрывают пробкой, в которую вставлена капельная воронка, соединяют с длинным холодильником и нагревают на масляной бане до 140°. Нагревание можно вести и на сетке, но в этом случае в пробку нужно вставить термометр, опустив шарик его в жидкость; нагревать следует до 110—120°.

В нагретую смесь постепенно приливают из капельной воронки смесь 30 мл спирта и 30 мл ледяной уксусной кислоты. Приливание ведут с такой же скоростью, с какой отгоняется образующийся эфир. По окончании реакции дестиллат (для удаления уксусной кислоты) взбалтывают с насыщенным раствором углекислого натрия до тех пор, пока синяя лакмусовая бумажка, опущенная в верхний слой эфира, не перестанет краснеть. Раствор углекислого натрия нужно прибавлять постепенно, так как жидкость сильно вспенивается выделяющимся углекислым газом. Смесь переливают в делительную воронку, отделяют эфир от нижнего водного слоя и для освобождения от примеси спирта взбалтывают его с 15 мл 50%-ного раствора хлористого кальция. Отделив эфир, его сушат безводным сернокислым натрием и перегоняют на водяной бане из маленькой перегонной колбы.

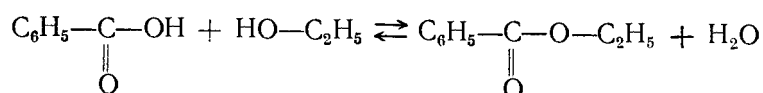
Выход около 30 г.

Темп. кип. 77,2°.

Препарат может быть использован для синтеза ацетоуксусного эфира.

### 18. Бензойноэтиловый эфир

Образование бензойноэтилового эфира протекает согласно уравнению



Как и в случае получения уксусноэтилового эфира, для ускорения реакции прибавляют серную кислоту. Так как бензойноэтиловый эфир труднолетуч, то для смещения равновесия вправо приходится прибавлять большой избыток спирта.

#### Реактивы

|                                                            |                        |
|------------------------------------------------------------|------------------------|
| Бензойная кислота . . . . .                                | 12,2 г (0,1 моль)      |
| Спирт 95%-ный . . . . .                                    | 35 мл (около 0,6 моль) |
| Серная кислота; углекислый натрий; эфир; хлористый кальций |                        |

В круглодонную колбу емкостью 100—150 мл помещают смесь исходных продуктов, прибавляют 4 мл концентрированной

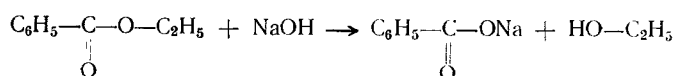
серной кислоты и бросают несколько кусочков пористой глиняной тарелки. Смесь нагревают в течение 3 час. на водяной бане с обратным холодильником. Затем заменяют обратный холодильник нисходящим и по возможности полно отгоняют избыток спирта. Остаток после охлаждения выливают в 80 мл холодной воды и нейтрализуют твердым углекислым натрием.

Выделившееся масло извлекают эфиром, отделяют при помощи делительной воронки эфирный слой и сушат его в течение нескольких часов хлористым кальцием. Затем переливают раствор в небольшую перегонную колбу, бросают в нее несколько стеклянных капилляров и отгоняют эфир на водяной бане. Оставшийся в колбе бензойноэтиловый эфир перегоняют на небольшом пламени (без сетки) с воздушным холодильником.

Выход 10—12 г.

Темп. кип. 212,9°; уд. вес  $d_4^{15}$  1,0509; показатель преломления  $n_D^{15}$  1,5079.

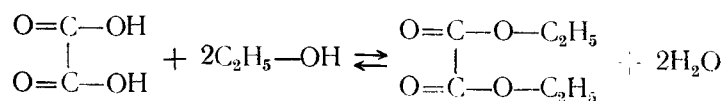
Для бензойноэтилового эфира, как и для всех сложных эфиров, характерна реакция омыления.



Реакцию омыления проводят следующим образом: 1 мл эфира помещают в небольшую круглодонную колбу, приливают 20 мл 10%-ного раствора едкого натра, бросают кусочек пористой глиняной тарелки и слабо кипятят до тех пор, пока маслянистый слой эфира не исчезнет (около 30 мин.). При подкислении раствора разбавленной соляной кислотой выделяется бензойная кислота.

### 19. Диэтиловый эфир щавелевой кислоты

Образование щавелевоэтилового эфира протекает согласно уравнению



Щавелевая кислота при нагревании с серной кислотой разлагается, образуя в числе продуктов разложения углекислый газ, окись углерода и муравьиную кислоту. Поэтому при получении щавелевоэтилового эфира путем нагревания щавелевой кислоты со спиртом и серной кислотой выходы получаются недостаточно хорошие. Лучшие результаты получают, проводя

реакцию при низких температурах и заменяя серную кислоту безводным хлористым водородом.

#### Реактивы

Щавелевая кислота безводная . . . . . 36 г (0,4 моля)  
Абсолютный спирт . . . . . 60 мл (около 1 моля)  
Газообразный хлористый водород (из аппарата Киппа); углекислый натрий; хлористый кальций

Продажная кристаллическая щавелевая кислота содержит две молекулы кристаллизационной воды. Для обезвоживания ее растирают в порошок, рассыпают тонким слоем на листах фильтровальной бумаги и высушивают в течение нескольких часов в сушильном шкафу при 95°.

Отвешенное количество безводной щавелевой кислоты помещают в круглодонную колбу емкостью 150—200 мл, приливают спирт и при помощи двурогой насадки присоединяют обратный холодильник, как показано на рис. 29 (стр. 57). Верхний конец холодильника закрывают хлоркальциевой трубкой (см. рис. 41, стр. 168).

Через стеклянную трубку, доходящую почти до дна колбы, пропускают сильную струю хлористого водорода. Реакционная смесь при этом разогревается, и после 10-минутного пропускания хлористого водорода ее охлаждают до 0°; хлористый водород продолжают пропускать до тех пор, пока он не перестанет поглощаться и не начнет выходить через хлоркальциевую трубку. Тогда постепенно, при перемешивании, выливают продукт реакции в смесь 300 г толченого льда и 200 г измельченного кристаллического углекислого натрия. Выделившийся эфир отделяют при помощи делительной воронки, промывают небольшим количеством воды, сушат хлористым кальцием и перегоняют из небольшой перегонной колбы с воздушным холодильником.

Выход 26—28 г.

Темп. кип. 186°.

Полученный препарат может быть использован для синтеза щавелевоуксусного эфира.

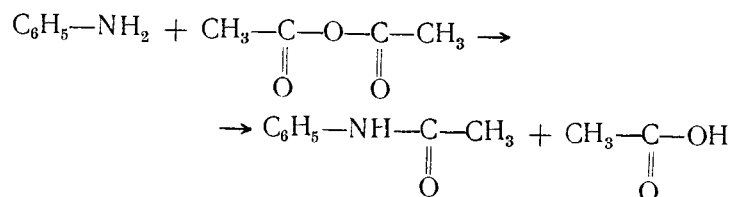
**Получение хлористого водорода.** Хлористый водород может быть получен в аппарате Киппа действием концентрированной серной кислоты на крупные куски сплавленного нашатыря. Удобно также получать хлористый водород, приливая из капельной воронки по каплям концентрированную серную кислоту к концентрированной (37%) соляной кислоте.

Хлористый водород высушивают, пропуская через промывную склянку с концентрированной серной кислотой. Вслед за промывной склянкой надо обязательно ставить пустую предохранительную склянку для устранения опасности перетягивания насыщаемой жидкости в промывную склянку с серной кислотой.

## Ацилирование посредством ангидрида кислоты

### 20. Ацетанилид

Ацетилирование (т. е. замещение водорода на остаток уксусной кислоты—ацетил) анилина производят или нагревая его с избытком ледяной уксусной кислоты, или (что более удобно) путем взаимодействия анилина с уксусным ангидридом



#### Реактивы

|                                             |                         |
|---------------------------------------------|-------------------------|
| Анилин . . . . .                            | 18,6 г (0,2 моля)       |
| Соляная кислота конц. . . . .               | 17 мл (0,2 моля)        |
| Уксусный ангидрид . . . . .                 | 25 мл (около 0,25 моля) |
| Активный уголь; уксуснокислый натрий крист. |                         |

В литровом стакане к 500 мл воды приливают 17 мл концентрированной соляной кислоты и при помешивании прибавляют анилин. Если раствор получается окрашенным, то прибавляют 3—4 г активного угля, перемешивают в течение 5 мин. и фильтруют. Бесцветный раствор нагревают до 50°, приливают уксусный ангидрид и перемешивают до полного его растворения. Затем немедленно приливают раствор 30 г уксуснокислого натрия в 100 мл воды, хорошо перемешивают и охлаждают льдом. Выпавшие кристаллы ацетанилида отфильтровывают на воронке Бюхнера, отсасывают и промывают небольшим количеством ледяной воды. Продукт получается достаточно чистым; в случае необходимости его можно перекристаллизовать из воды.

Выход 21—22 г.

Темп. пл. 115°.

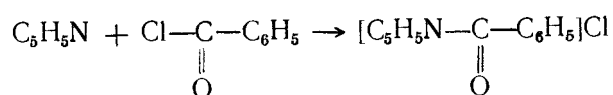
Препарат может быть использован для получения *n*-нитроанилина.

## Ацилирование посредством хлорангидрида кислоты

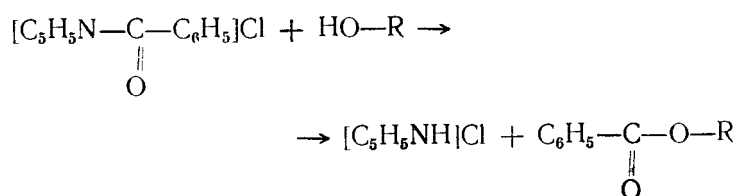
Примеры ацилирования посредством хлорангидрида кислоты в присутствии щелочи были приведены на стр. 70 и 72.

В некоторых случаях бензоилирование протекает более гладко, если водный раствор щелочи заменить пиридином, который является хорошим растворителем для большинства органических соединений. В качестве промежуточного продукта при

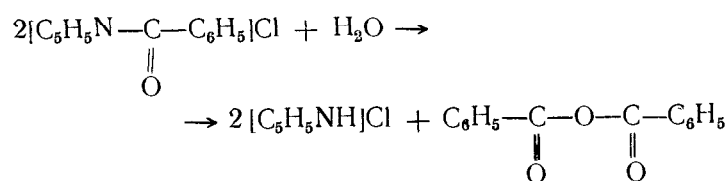
этом образуется бензоилпиридинийхлорид, отличающийся большой реакционной способностью



Бензоилпиридинийхлорид при взаимодействии со спиртами образует солянокислый пиридин и соответствующий бензойный эфир

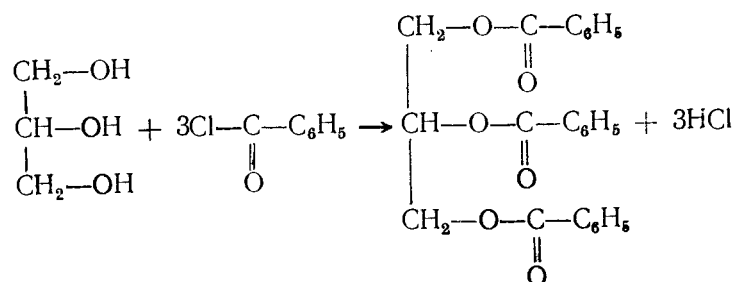


В присутствии воды бензилпиридинийхлорид образует бензойный ангидрид, который может загрязнять основной продукт реакции



## 21. Глицеринтрибензоат

Примером бензоилирования в присутствии пиридина может служить получение глицеринтрибензоата:



## Реактивы

Глицерин . . . . . 1,8 г (0,02 моля)  
 Хлористый бензоил . . . . . 7 мл или 8,4 г (0,06 моля)  
 Пиридин; серная кислота; спирт

В конической колбе смешивают глицерин с 9 мл чистого пиридина и к охлаждаемому льдом раствору понемногу прибавляют хлористый бензоил.

Из раствора, принимающего красную окраску, выпадает обильный осадок солянокислого пиридина. Смесь оставляют стоять несколько часов и затем прибавляют холодную разбавленную (10%) серную кислоту. Солянокислый пиридин при этом растворяется, а трибензоат глицерина выпадает в виде осадка, который отсасывают, хорошо промывают водой, высушивают и перекристаллизовывают из спирта.

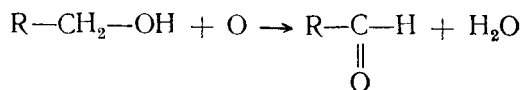
Выход около 6 г.

Темп. пл. 76°.

## V. ОКИСЛЕНИЕ ПЕРВИЧНЫХ СПИРТОВ

## Получение альдегидов

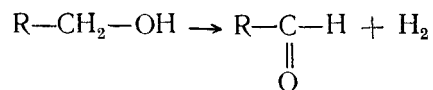
Общей и одной из наиболее часто используемых для получения альдегидов реакцией является окисление первичных спиртов



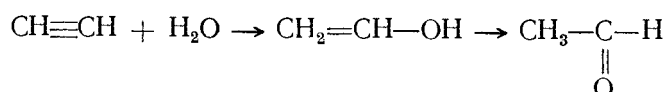
В качестве окислителя обычно применяют хромовую кислоту, образующуюся при взаимодействии двуххромовокислого калия или натрия с серной кислотой.

При получении формальдегида из метилового спирта пользуются в качестве окислителя кислородом воздуха в присутствии катализатора—металлической меди. Действие меди как катализатора этого процесса впервые наблюдалось И. А. Каблуковым.

Альдегиды получают также путем отщепления водорода от первичных спиртов при пропускании их паров над нагретыми до 600° латунными или цинковыми стружками, играющими роль катализатора

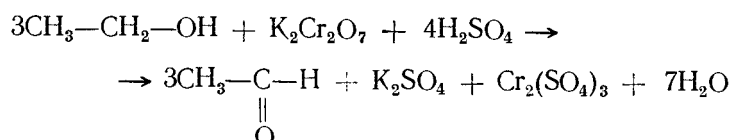


Чрезвычайно важное техническое значение для получения альдегидов имеет также реакция М. Г. Кучерова—присоединение воды к ацетилену и его гомологам в присутствии солей ртути (играющих роль катализатора)



## 22. Уксусный альдегид

Уксусный альдегид, или ацетальдегид, получается при окислении этилового спирта хромовой смесью



Образующийся альдегид легко окисляется дальше в уксусную кислоту; поэтому для реакции должны быть созданы такие условия, чтобы полученный альдегид возможно быстрее удалялся из реакционной смеси. Этого достигают, во-первых, постепенным приливанием окислителя и, во-вторых, пропусканием через реакционную смесь тока углекислого газа. Легколетучий ацетальдегид по мере своего образования увлекается струей углекислого газа вместе с некоторым количеством паров спирта, воды и ацетата. Большая часть этих примесей успевает сконденсироваться в обратном холодильнике, а прошедшие через холодильник пары альдегида поглощаются эфиром, охлаждаемым смесью льда и соли. Так как отделить альдегид от растворителя перегонкой невозможно, то переводят альдегид в хорошо кристаллизующийся альдегидаммиак; чистый альдегид получают, разлагая альдегидаммиак серной кислотой.

### Р е а к т и в ы

Спирт 95%-ный . . . . . 30 мл (около 0,5 моля)  
 Двуххромовокислый натрий (или калий) . . 48 г (0,16 моля)  
 Серная кислота; эфир; углекислый газ (из баллона); аммиак (из баллона)

Полулитровую круглодонную колбу закрывают резиновой пробкой с тремя отверстиями (рис. 35). В одно из этих отверстий вставляют изогнутую насадку, соединенную с обратным холодильником, в другое—капельную воронку и в третье—доходящую почти до дна колбы трубку для пропускания углекислого газа.

Холодильник через небольшую U-образную трубку, наполненную прокаленным хлористым кальцием, соединяют с промывной склянкой, содержащей 100 мл эфира. Промывную склянку охлаждают до 10—15° в смеси толченого льда и соли.

В колбу вливают спирт и смесь из 10 мл концентрированной серной кислоты и 20 мл воды и нагревают до кипения; нагревание колбы следует вести на электрическом колбонагревателе с закрытой спиралью. Затем готовят смесь из 85 мл воды и 25 мл

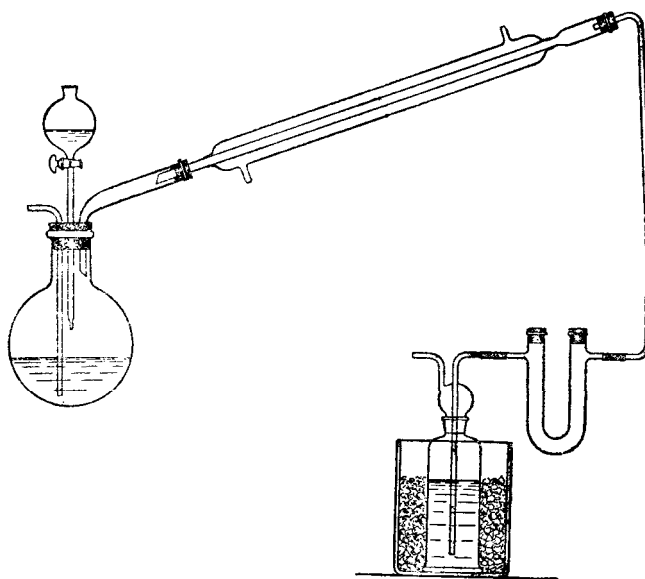


Рис. 35. Прибор для получения уксусного альдегида.

концентрированной серной кислоты, растворяют в этой смеси двуххромовокислый натрий и еще теплый раствор вливают в капельную воронку, следя за тем, чтобы вся трубка воронки была наполнена жидкостью. Постепенно приливают хромовую смесь к кипящему спирту, одновременно пропуская через жидкость струю углекислого газа (с такой скоростью, чтобы можно было считать проходящие пузырьки газа).

Так как реакция идет с выделением тепла, то смесь продолжает кипеть без подогревания извне. Примерно через 20 мин. приливание хромовой смеси заканчивают. После этого, поддерживая слабое кипение реакционной смеси, продолжают пропускать углекислый газ еще около 10 мин., чтобы полностью удалить альдегид из колбы.

Для выделения полученного альдегида из раствора в эфире (находящегося в промывной склянке) его переводят в альдегидаммиак. С этой целью в эфирный раствор альдегида, охлаждаемый смесью льда и соли, через широкую трубку (узкая трубка быстро забивается кристаллами) пропускают сухой аммиак до тех пор, пока раствор не станет сильно пахнуть им. Во время пропускания аммиака часть эфира испаряется, поэтому работа должна производиться вдали от зажженных горелок.

Эфирный раствор альдегида, насыщенный аммиаком, оставляют стоять в охлаждающей смеси в течение 1 часа; выделившиеся за это время кристаллы альдегидаммиака соскабливают со стенок сосуда, отсасывают на воронке Бюхнера и промывают небольшим количеством эфира. Их высушивают сначала на фильтровальной бумаге на воздухе, а затем в эксикаторе над серной кислотой без вакуума.

Выход 10—12 г.

Полученный препарат можно хранить в хорошо закупоренной склянке в течение нескольких дней.

Выход может быть увеличен до 15—17 г, если при получении альдегида пропускать более сильную струю углекислого газа, пропускать через обратный холодильник воду с температурой не выше 10° и применять для поглощения паров альдегида две промывные склянки с эфиром, охлажденным до —15°.

Для разложения альдегидаммиака 10 г его растворяют в 10 мл воды и прибавляют хорошо охлажденную смесь 7 мл концентрированной серной кислоты и 20 мл воды. Из раствора альдегид отгоняют на водяной бане. В качестве приемника берут небольшую перегонную колбу; ее присоединяют к холодильнику при помощи резиновых пробок и изогнутой насадки так, чтобы конец насадки входил в баллон колбы. Приемник охлаждают смесью льда и соли.

Темп. кип. альдегида 21°; уд. вес  $d_{16}^{16}$  0,7876.

**Получение газообразного аммиака.** Если в лаборатории нет баллона с аммиаком, то сухой аммиак получают кипячением концентрированного раствора аммиака в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником. Выделяющийся аммиак для высушивания пропускают через колонку, наполненную твердым едким кали и натронной известью (рис. 36).

Альдегиды легко окисляются и поэтому являются хорошими восстановителями. Это свойство их может быть использовано для восстановления солей серебра до металла; при соблюдении определенных условий серебро может выделяться на стенках пробирки, образуя зеркало. Эта реакция является одной из характерных для альдегидов.

В тщательно вымытую раствором щелочи и сполоснутую дистиллированной водой пробирку берут 3 мл 5%-ного раствора азотнокислого серебра и прибавляют по каплям разбавленный раствор аммиака (1 мл концентрированного раствора аммиака разбавляют 10 мл воды) до растворения первоначально появившегося осадка. К полученному аммиачному раствору окиси серебра прибавляют одну каплю альдегида (или несколько капель водного раствора альде-

гидаммиака), перемешивают и оставляют стоять. Если выделение серебра идет слишком медленно, пробирку осторожно подогревают в стакане с водой.

Окисление альдегида аммиачным раствором окиси серебра значительно ускоряется в присутствии щелочи. Для приготовления быстро действующего реактива к полученному описанным выше образом аммиачному раствору окиси серебра прибавляют 1 каплю 10%-ного раствора едкого натра и в случае выпадения осадка растворяют его добавлением аммиака. Этим реактивом формальдегид и ацетальдегид быстро окисляются при комнатной температуре.

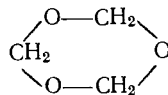
Характерной качественной реакцией на альдегиды является взаимодействие с фуксиносернистой кислотой (фуксин, обесцвеченный сернистой кислотой). Фуксин с сернистой кислотой дает бесцветные соединения. Последние при прибавлении альдегида частично переходят в краситель хиноидного типа (окрашенный в красный цвет).

Небольшое количество фуксина растворяют в таком количестве горячей воды, чтобы получился приблизительно 0,2%-ный раствор. К охлажденному раствору прибавляют насыщенный водный раствор сернистой кислоты до полного обесцвечивания. Несколько миллилитров полученного реактива наливают в пробирку и прибавляют несколько капель водного раствора альдегида. При этом получается красное окрашивание.

Если альдегид трудно растворим в воде, как, например, бензойный альдегид, то к реактиву добавляют немного свободного от альдегидов спирта.

Для уксусного альдегида весьма характерна также его конденсация в альдоль, открытая А. П. Бородиным.

Развитию наших знаний о природе альдегидов много способствовали работы А. М. Бутлерова. Полимеризацией формальдегида он в 1859 г. впервые получил триоксиметилен, представляющий собой кристаллическое вещество, перегоняющееся без разложения и не обладающее восстановительными свойствами; молекулярный вес триоксиметилена отвечает формуле  $(\text{CH}_2\text{O})_3$ . В соответствии с этим ему приписывают циклическое строение



А. М. Бутлеров в 1861 г., исследуя реакцию конденсации формальдегида в присутствии известковой или баритовой воды, впервые получил вещество, названное им метилениланом, относящееся к классу углеводов (сахаров).

Позднее Э. Фишер из этого продукта выделил гексозу, названную им акрозой. Акроза представляет собой рацемическую смесь *d*- и *l*-фруктозы.

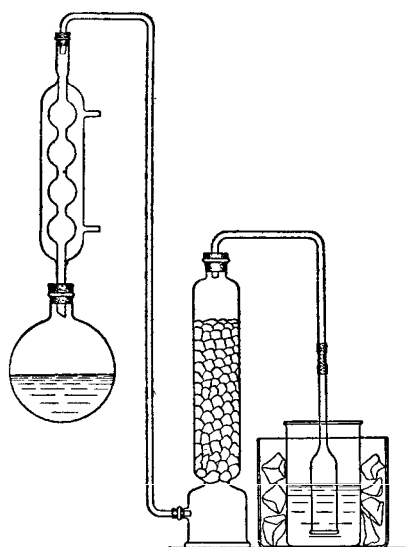
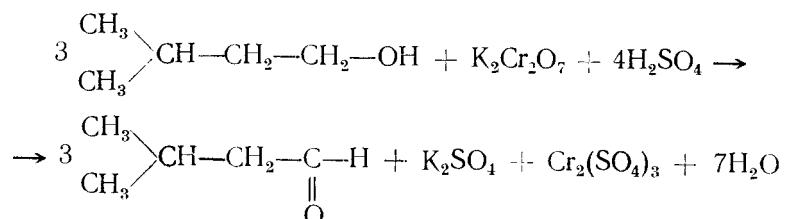


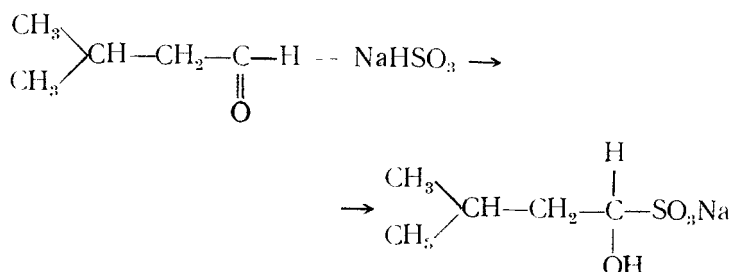
Рис. 36. Прибор для насыщения аммиаком эфирного раствора ацетальдегида.

## 23. Изовалериановый альдегид

Изовалериановый альдегид получается аналогично уксусному альдегиду окислением изоамилового спирта хромовой смесью



Меньшая растворимость изовалерианового альдегида в воде несколько снижает скорость дальнейшего его окисления в изовалериановую кислоту, но более высокая температура кипения альдегида (92°) затрудняет достаточно быстрое его удаление из реакционной смеси. Поэтому в продуктах реакции наряду с альдегидом и некоторым количеством непрореагировавшего спирта присутствуют также изовалериановая кислота и ее сложный эфир с изоамиловым спиртом. Для удаления кислоты продукт реакции обрабатывают содой, а для отделения альдегида от других примесей его переводят в кристаллическое бисульфитное производное



В настоящее время бисульфитные соединения альдегидов рассматриваются как соли  $\alpha$ -оксисульфокислот, у которых сульфогруппа под влиянием соседнего гидроксила связана непрочной.

Разлагая бисульфитное производное раствором соды, получают чистый альдегид.

## Реактивы

Изоамиловый спирт . . . . . 13,2 г (0,15 моля)  
 Двухромовокислый калий . . . . . 16,5 г (около 0,06 моля)  
 Серная кислота; углекислый натрий; бисульфит натрия; эфир; хлористый кальций

В полулитровую перегонную колбу, соединенную с нисходящим холодильником, помещают смесь 16,5 г двуххромовокислого калия, 160 мл воды и 16 мл концентрированной серной кислоты. Смесь нагревают до 90° и по каплям из капельной воронки приливают изоамиловый спирт, все время легким покачиванием перемешивая содержимое колбы. Так как окисление спирта сопровождается большим выделением тепла, реакцию следует вести медленно, с осторожностью, во избежание бурного вскипания и выбрасывания содержимого колбы. После того как весь спирт прилит, колбу нагревают еще минут 15—20 на кипящей водяной бане; при этом альдегид частично отгоняется. Затем убирают баню, обтирают колбу снаружи, подставляют асбестовую сетку и, нагревая смесь на горелке до кипения, отгоняют альдегид.

Дестиллат, разделяющийся на два слоя, обрабатывают раствором углекислого натрия до появления щелочной реакции (по лакмусу); верхний слой, состоящий из альдегида и непрореагировавшего спирта, отделяют при помощи делительной воронки и взбалтывают с равным объемом насыщенного раствора бисульфита натрия. Выпавшие кристаллы бисульфитного производного отсасывают на воронке Бюхнера, промывают эфиром, отжимают между листами фильтровальной бумаги и высушивают в эксикаторе над хлористым кальцием.

Выход около 15 г.

Для выделения альдегида в свободном состоянии бисульфитное производное разлагают раствором углекислого натрия, альдегид отделяют при помощи делительной воронки, сушат небольшим количеством хлористого кальция и перегоняют.

Темп. кип. 92°; уд. вес 0,803.

Изовалериановый альдегид может быть охарактеризован путем перевода его в *п*-нитрофенилгидразон, плавящийся при 109°. Получение *п*-нитрофенилгидразонов описано на стр. 141.

Изовалериановый альдегид дает те же реакции, что и уксусный альдегид.

### Получение карбоновых кислот

При окислении первичного спирта (или альдегида) получается карбоновая кислота с тем же числом атомов углерода. При окислении кетона (или вторичного спирта) нельзя получить кислоту с тем же числом атомов углерода: связь между карбонильной группой и одним из алкильных остатков разрывается и образуется кислота, содержащая меньшее число атомов углерода, чем подвергнутый окислению кетон (правило окисления кетонов А. Н. Попова).

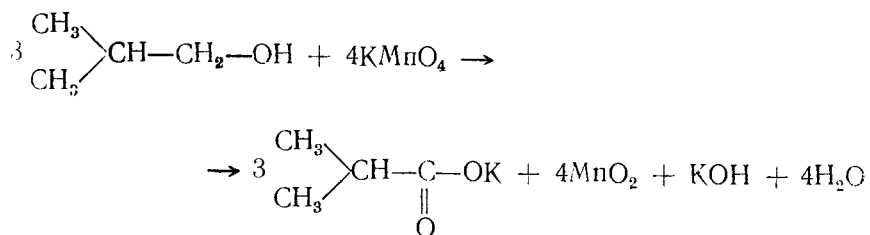
При получении кислот путем окисления соединений, содержащих первичную спиртовую, альдегидную или метильную группу, в качестве окислителей в большинстве случаев приме-

няют марганцевокислый калий в щелочной среде, хромовую смесь или азотную кислоту. Обычно наиболее гладко образование соответствующих кислот идет при окислении марганцевокислым калием. К недостаткам этого способа следует отнести большой расход сравнительно дорогого марганцевокислого калия и в некоторых случаях слишком энергичное действие этого окислителя, в результате чего основной продукт реакции подвергается дальнейшему окислению.

При окислении первичных спиртов смесью хромовой и серной кислот наблюдается образование значительного количества побочных продуктов—альдегидов, сложных эфиров, ацеталей. При более жестких условиях окисления перечисленные побочные продукты получают в меньших количествах, но зато образующаяся кислота частично подвергается более глубокому окислению. В некоторых случаях хорошие результаты получаются при применении азотной кислоты.

#### 24. Изомасляная кислота

Окисление изобутилового спирта в изомасляную кислоту может быть осуществлено как обработкой щелочным раствором марганцевокислого калия на холоду



так и путем нагревания с хромовой смесью. Первый способ дает значительно лучший выход кислоты.

##### Реактивы

|                                                             |                   |
|-------------------------------------------------------------|-------------------|
| Изобутиловый спирт . . . . .                                | 14,8 г (0,2 моля) |
| Марганцевокислый калий . . . . .                            | 42 г (0,27 моля)  |
| Углекислый натрий; серная кислота; эфир; сернокислый натрий |                   |

В литровой колбе смешивают изобутиловый спирт с 45 мл воды и прибавляют 12 г кристаллического углекислого натрия. Смесь охлаждают в ледяной воде и при непрерывном перемешивании и охлаждении водой постепенно приливают охлажденный раствор марганцевокислого калия в 800 мл воды; температура при этом не должна подниматься выше 5°.

Реакционную смесь оставляют стоять в течение 12 час. при комнатной температуре, после чего отфильтровывают выпавшую двуокись марганца, промывают ее водой (присоединяя промывные воды к фильтрату) и упаривают фильтрат на водяной бане до объема 40—50 мл.

По охлаждении раствор переливают в делительную воронку, прибавляют 10%-ную серную кислоту до кислой реакции (конго красный), вводят еще небольшой избыток ее и затем добавляют 20 мл эфира. Смесь встряхивают, отделяют водный слой и обрабатывают его еще два раза эфиром (по 10 мл). Соединенные эфирные вытяжки сушат безводным сернокислым натрием.

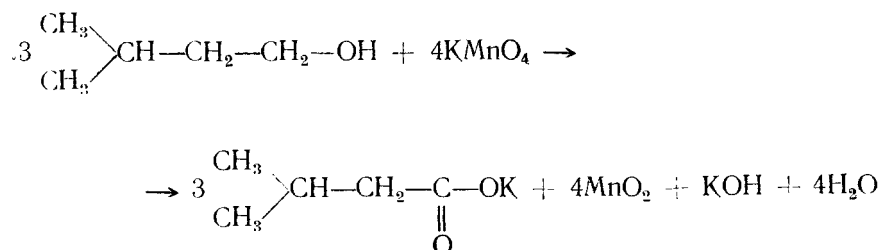
После достаточного стояния над сернокислым натрием эфирный раствор отфильтровывают, промывают осадок небольшим количеством сухого эфира и переливают раствор в перегонную колбу. Эфир отгоняют на водяной бане, затем заменяют водяной холодильник воздушным и, нагревая колбу небольшим пламенем горелки, перегоняют изомасляную кислоту.

Выход около 14 г.

Темп. кип. 154,4°.

## 25. Изовалериановая кислота

Реакция окисления изоамилового спирта, приводящая к образованию изовалериановой кислоты, протекает согласно уравнению



### Реактивы

Изоамиловый спирт . . . . . 22 мл или 17,6 г (0,21 моля)  
 Марганцевокислый калий . . . . . 42 г (0,27 моля)  
 Углекислый натрий; серная кислота; эфир; сернокислый натрий

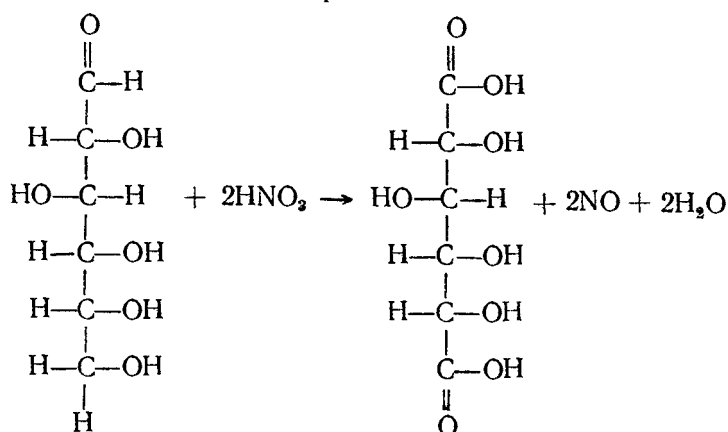
Работа выполняется аналогично получению изомасляной кислоты.

Выход около 16 г.

Темп. кип. изовалериановой кислоты 176,7°.

## 26. Сахарная кислота

При окислении глюкозы азотной кислотой окислению подвергаются альдегидная и первичная спиртовая группы с образованием двухосновной сахарной кислоты



Этой реакцией часто пользуются для обнаружения глюкозы в сахарах, извлеченных из природных продуктов, так как ни одна из моноз, кроме глюкозы, не дает при окислении сахарной кислоты. Для выделения сахарной кислоты из реакционной смеси используют относительно малую растворимость ее кислой калиевой соли.

## Реактивы

Глюкоза . . . . . 5,4 г (0,03 моля)  
 Азотная кислота 25%-ная (уд. вес 1,15) . . . 32 мл (0,15 моля)  
 Углекислый калий; уксусная кислота; активный уголь

Работу ведут под тягой.

В фарфоровой чашке смешивают глюкозу с азотной кислотой и нагревают раствор на слабо кипящей водяной бане, непрерывно перемешивая жидкость стеклянной палочкой. Нагревание ведут до тех пор, пока не перестанут выделяться окислы азота, а жидкость, упаренная до консистенции сиропа, не начнет окрашиваться в желтый цвет.

Полученную сиропообразную массу растворяют в небольшом количестве воды (6—8 мл) и, нагревая на водяной бане, постепенно нейтрализуют (до щелочной реакции по лакмусу) растертым в порошок углекислым калием. Полученную таким образом хорошо растворимую среднюю калиевую соль сахарной кислоты переводят в кислую соль при помощи уксусной кислоты. Для этого к охлажденному раствору при помешивании стеклянной

палочкой прибавляют по каплям ледяную уксусную кислоту до тех пор, пока раствор не начнет пахнуть уксусной кислотой.

Смесь оставляют стоять на ночь, а на следующий день отфильтровывают на маленькой воронке Бюхнера выпавшие кристаллы кислой калиевой соли сахарной кислоты. Кристаллы промывают несколькими каплями ледяной воды и перекристаллизовывают их из возможно малого количества горячей воды, предварительно прокипятив раствор с активным углем и отфильтровав его на воронке Бюхнера. Из фильтрата по охлаждении выпадают чистые кристаллы кислого сахарнокислого калия. Их отсасывают и сушат между листами фильтровальной бумаги.

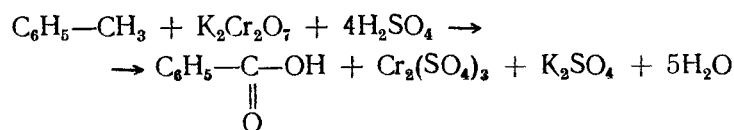
Выход около 2 г.

Для характеристики сахарной кислоты ее переводят в серебряную соль и определяют содержание серебра в последней. Для этого кислый сахарнокислый калий растворяют в небольшом количестве воды, нейтрализуют аммиаком, удаляют избыток аммиака кипячением и по охлаждению осаждают раствором азотнокислого серебра (азотнокислое серебро берут в полуторном количестве по отношению к весу калиевой соли сахарной кислоты). Выпавшую серебряную соль отсасывают на небольшом фильтре, отжимают между листами фильтровальной бумаги и сушат в вакуум-эксикаторе над серной кислотой в темноте, так как от действия света серебряная соль постепенно разлагается.

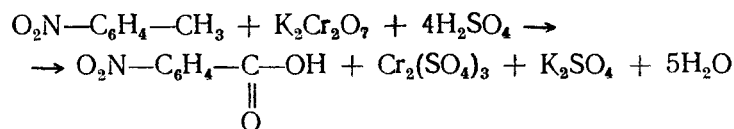
Навеску сухой серебряной соли помещают в тигель и прокалывают. Серебряная соль сахарной кислоты должна содержать 50,90% серебра, что соответствует формуле  $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_8$ .

## 27. *n*-Нитробензойная кислота

Бензольное ядро отличается большой устойчивостью к воздействию окислителей; поэтому, например, при действии хромовой кислоты окислению подвергаются боковые цепи с образованием карбоксильных производных бензола. Так, из толуола получается бензойная кислота



В качестве примера окисления боковой цепи ароматического соединения в карбоксильную группу ниже приводится описание получения *n*-нитробензойной кислоты из *n*-нитротолуола, окисляющегося легче, чем толуол



## Реактивы

|                                                |                        |
|------------------------------------------------|------------------------|
| <i>n</i> -Нитротолуол . . . . .                | 13,7 г (0,1 моля)      |
| Двуххромовокислый натрий (или калий) . . . . . | 42 г (около 0,14 моля) |
| Серная кислота; едкий натр; бензол             |                        |

В круглодонную колбу емкостью 250—300 мл, снабженную механической мешалкой\*, вливают 90 мл воды и прибавляют двуххромовокислый натрий и нитротолуол. Пускают в ход мешалку и в продолжение 15—20 мин. приливают 55 мл концентрированной серной кислоты. Вследствие взаимодействия серной кислоты с водой температура смеси повышается, нитротолуол плавится и начинается энергичная реакция окисления. После прибавления половинного количества взятой кислоты остальную кислоту следует прибавлять с такой скоростью, чтобы избежать слишком бурного течения реакции. Так как при этом небольшое количество нитротолуола улетучивается, то работу следует проводить в вытяжном шкафу.

После того как будет прибавлена вся серная кислота и само-разогревание реакционной смеси прекратится, колбу закрывают пробкой, в которую вставлена широкая стеклянная трубка (играющая роль обратного воздушного холодильника), нагревают смесь на сетке до слабого кипения и кипятят еще в течение полу-часа.

По охлаждении в реакционную смесь вливают 120 мл воды и вновь охлаждают; выделившуюся нитробензойную кислоту отфильтровывают, отсасывая через бумажный или, лучше, полотняный фильтр, и промывают 60 мл воды. Для того чтобы полнее удалить хромовые соли, сырую нитробензойную кислоту нагревают на водяной бане с 60 мл 5%-ной серной кислоты, хорошо взбалтывая смесь. По охлаждении кристаллы отсасывают, растворяют в 5%-ном растворе едкого натра, отфильтровывают от примесей (гидрат окиси хрома, непрореагировавший нитротолуол) и фильтрат при перемешивании вливают тонкой струей в 5%-ный раствор серной кислоты; последнюю берут в некотором избытке по отношению к количеству, необходимому для нейтрализации всего едкого натра. Выпавший осадок отсасывают, промывают сначала небольшим количеством разбавленной серной кислоты, затем чистой водой и высушивают.

Выход около 10 г.

Темп. пл. чистого продукта 240°.

\* При отсутствии механической мешалки можно ограничиться энергичным перемешиванием реакционной смеси от руки. При работе с большими количествами следует обязательно пользоваться мешалкой, соединяя колбу с обратным холодильником и пропуская ось мешалки через холодильник. Серную кислоту приливают из капельной воронки. Выход продукта при этом равен весу взятого нитротолуола.

Если полученный препарат недостаточно чист и не плавится при надлежащей температуре, его следует перекристаллизовать из бензола.

Полученная *n*-нитробензойная кислота может быть использована для получения хлористого *n*-нитробензоила.

## VI. ВОССТАНОВЛЕНИЕ

В зависимости от характера исходных веществ и требуемой глубины восстановления применяют весьма разнообразные восстанавливающие агенты.

Ненасыщенные соединения чаще всего восстанавливают или металлическим натрием в присутствии спирта, или амальгамой натрия в присутствии воды. Метод восстановления металлическим натрием в присутствии спирта был открыт А. Н. Вышнеградским, а затем применен и развит в различных направлениях рядом ученых. В. В. Лонгинов сделал весьма интересное наблюдение, что для реакции восстановления необходимо пользоваться очень чистым металлическим натрием; малейшая примесь металлического калия сильно снижает выход продукта восстановления. Это положение в недавнее время убедительно подтверждено А. П. Терентьевым и его сотрудниками.

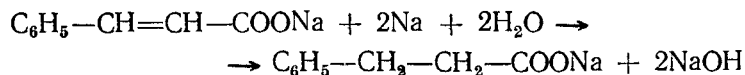
Исключительно большое значение имеет процесс восстановления газообразным водородом в присутствии различных катализаторов—металлической платины, палладия или никеля.

Для восстановления кислородсодержащих соединений применяют металлический натрий в присутствии спирта или амальгамированный цинк и кислоту. В зависимости от условий реакции удается восстанавливать кетоны и альдегиды до спиртов, кислоты (обычно в форме их эфиров или амидов)—до альдегидов или первичных спиртов. При достаточно энергичном воздействии можно восстановить кислородные соединения до углеводов.

Некоторые примеры реакций восстановления приведены также в других разделах этой книги (например, восстановление нитробензола в анилин, хинона—в гидрохинон, восстановление кетона с образованием пинакона).

### 28. Гидрокоричная ( $\beta$ -фенилпропионовая) кислота

Гидрокоричная кислота получается в результате восстановления коричнеокислого натрия амальгамой натрия в присутствии воды



Применение амальгамы натрия имеет значительное преимущество перед применением металлического натрия, реагирующего с водой слишком бурно.

#### Реактивы

Коричная кислота . . . . . 7,4 г (0,05 моля)  
Натрий металлический . . . . . 3,45 г (0,15 граммотома)  
Едкий натр; соляная кислота; углекислый натрий; толуол; металлическая ртуть

Растворяют в 35 мл воды 2 г едкого натра и при нагревании вносят коричную кислоту, смешанную с небольшим количеством воды. Полученный раствор переливают в толстостенную банку, дают охладиться до комнатной температуры и постепенно при энергичном перемешивании вносят амальгаму натрия. К концу реакции наблюдается слабое выделение водорода. Если восстановление закончено, то проба раствора, подкисленная соляной кислотой\* и вновь подщелоченная углекислым натрием, не должна обесцвечивать раствор перманганата.

По окончании реакции водный раствор отделяют в делительной воронке от ртути, нейтрализуют соляной кислотой (по лакмусу), фильтруют и добавляют еще 8 мл концентрированной соляной кислоты; при этом выделяется гидрокоричная кислота. В случае выпадения ее в виде масла смесь охлаждают в воде со льдом и, протирая стеклянной палочкой, вызывают кристаллизацию. Кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из воды.

Выход 5—6 г.

Темп. пл. 48°.

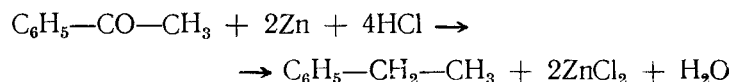
**Получение амальгамы натрия.** В коническую колбу емкостью 150—200 мл помещают 3,45 г металлического натрия, приливают 10 мл толуола и осторожно нагревают до плавления натрия. Затем осторожно (поблизости не должно быть огня), при перемешивании, по каплям прибавляют 170 г металлической ртути. После того как прибавлено 4 мл ртути, реакция начинает идти менее бурно и дальнейшее прибавление ртути можно вести более быстро, так, чтобы толуол не переставал кипеть. По окончании реакции, когда вся ртуть будет прибавлена, остатки толуола (если он не испарился полностью) сливают с застывшей амальгамы. Амальгаму плавят, подогревая колбу на сетке или на электрической плитке, выливают в фарфоровую ступку, измельчают еще в теплом состоянии и пересыпают в банку, которую плотно закрывают пробкой.

### 29. Этилбензол (из ацетофенона)

При достаточно энергичном восстановлении кетонная группа может быть восстановлена до метиленовой. Так, ацетофенон при

\* Для нейтрализации присутствующей в растворе едкой щелочи.

действии на него амальгмированного цинка и соляной кислоты (способ, предложенный Клеменсеном) переходит в этилбензол



#### Р е а к т и в ы

Ацетофенон . . . . . 6 г (0,05 моля)  
 Цинк гранулированный . . . . . 15 г (около 0,23 грамматома)  
 Хлорная ртуть (сулема); соляная кислота конц.; хлористый кальций

К амальгмированному цинку, находящемуся в круглодонной колбе емкостью 250 мл, прибавляют ацетофенон и приливают 30 мл разбавленной соляной кислоты, полученной смешением 10 мл концентрированной соляной кислоты с 20 мл воды. Колбу соединяют с обратным холодильником, нагревают на сетке до энергичного кипения жидкости и кипятят в течение 5 час., добавляя каждый час по 7—8 мл кислоты. По окончании реакции образовавшийся этилбензол (плавающий на поверхности жидкости в виде бесцветного масла) быстро отгоняют с водяным паром, отделяют от воды при помощи делительной воронки, сушат хлористым кальцием и перегоняют из маленькой перегонной колбы с воздушным холодильником.

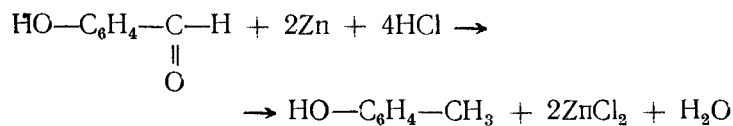
Выход около 4 г.

Темп. кип. 136,3°.

**Получение амальгмированного цинка.** В круглодонную колбу емкостью 250 мл помещают 15 г цинка, приливают раствор 2,5 г хлорной ртути в 50 мл воды и оставляют стоять в течение 1 часа при частом перемешивании. Затем жидкость сливают, а цинк промывают несколько раз чистой водой.

### 30. *o*-Крезол

*o*-Крезол может быть получен восстановлением салицилового альдегида под действием амальгмированного цинка и соляной кислоты



#### Р е а к т и в ы

Салициловый альдегид . . . . . 6,1 г (0,05 моля)  
 Цинк гранулированный . . . . . 30 г (0,46 грамматома)  
 Хлорная ртуть (сулема); соляная кислота конц.; хлористый натрий;  
 эфир; сернокислый натрий

В полулитровую круглодонную колбу, соединенную с обратным холодильником, помещают амальгамированный цинк\*, приливают 20 мл воды и 40 мл соляной кислоты и нагревают на сетке до тех пор, пока не начнется энергичное выделение водорода. Тогда, продолжая нагревание, прибавляют по каплям (через обратный холодильник) свежеперегнанный салициловый альдегид. Приливание альдегида удобно производить из маленькой капельной воронки, укрепленной в холодильнике при помощи пробки с прорезанным сбоку желобком (чтобы прибор имел свободное сообщение с атмосферой).

После того как весь альдегид прибавлен, приливают еще 40 мл соляной кислоты. Смесь кипятят еще в течение 1 часа, а затем отгоняют образовавшийся *o*-крезол с водяным паром. Погон насыщают хлористым натрием и дважды извлекают эфиром. Эфирную вытяжку сушат безводным сернокислым натрием, эфир отгоняют на водяной бане и затем перегоняют *o*-крезол из небольшой перегонной колбы с воздушным холодильником; погон по охлаждению застывает в крупные бесцветные кристаллы.

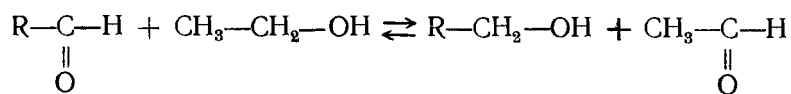
Выход 3—4 г.

Темп. пл. 30,8°; темп. кип. 190,5°.

Для испытания полученного препарата на присутствие салицилового альдегида небольшое количество его растворяют в 10%-ном растворе едкого натра. Раствор чистого *o*-крезола должен оставаться бесцветным, появление же желтого окрашивания указывает на присутствие салицилового альдегида и, следовательно, на то, что реакция восстановления не дошла до конца. Вследствие близости температур кипения салицилового альдегида (193°) и *o*-крезола (190,5°) разделить их перегонкой не удастся.

### 31. Фурфуриловый спирт

Альдегиды и кетоны могут быть восстановлены в соответствующие спирты при взаимодействии с этиловым спиртом в присутствии этилата алюминия. Течение этой обратимой реакции может быть выражено следующим уравнением:



Для того чтобы сместить равновесие реакции вправо и достигнуть более полного восстановления альдегида, спирт берут в значительном избытке. Кроме того, под влиянием этилата алюминия часть образовавшегося уксусного альдегида превращается

\* Амальгамированный цинк получают обработкой гранулированного цинка раствором 3 г хлорной ртути в 60 мл воды, как указано на стр. 102.

в уксусноэтиловый эфир (реакция Тищенко); удаление уксусного альдегида из сферы реакции также способствует смещению равновесия реакции вправо.

Ниже в качестве примера приведено описание получения фурфурилового спирта путем восстановления фурфурола.

#### Реактивы

|                                         |                        |
|-----------------------------------------|------------------------|
| Фурфурол . . . . .                      | 19,2 г (0,2 моля)      |
| Абсолютный спирт . . . . .              | 40 мл (около 0,7 моля) |
| Этилат алюминия; углекислый калий; эфир |                        |

В круглодонную колбу емкостью 100—150 мл помещают 5 г этилата алюминия, приливают 40 мл абсолютного спирта и, после того как этилат растворится, прибавляют указанное количество свежеперегнанного фурфурола. Смесь, постепенно мутнеющую и выделяющую осадок, оставляют стоять при 25° в течение нескольких дней, до тех пор, пока не прореагирует весь фурфурол (капля раствора, нанесенная на фильтровальную бумажку, смоченную уксуснокислым анилином, не должна давать красного окрашивания). После этого колбу соединяют с нисходящим холодильником и при нагревании на водяной бане отгоняют растворитель; последние следы его удаляют на масляной бане при 120°. Из остатка отгоняют с водяным паром фурфуриловый спирт. Перегонку ведут до тех пор, пока проба дистиллата при насыщении углекислым калием не будет больше выделять маслянистого слоя.

Для выделения фурфурилового спирта дистиллат насыщают углекислым калием и несколько раз экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные вытяжки сушат сплавленным углекислым калием, эфир отгоняют на водяной бане и затем перегоняют фурфуриловый спирт, пользуясь воздушным холодильником.

Выход около 15 г.

Темп. кип. 171°.

**Получение этилата алюминия.** В круглодонную колбу емкостью 100 мл, соединенную с обратным холодильником, помещают 1,3 г алюминиевых опилок и 10 мл сухого ксилола\*. Ксилол нагревают до кипения и к нему по каплям (через капельную воронку) прибавляют 5,5 мл абсолютного спирта, содержащего 0,006 г хлорной ртути и такое же количество иода.

Реакция протекает с выделением тепла; поэтому горелку на некоторое время убирают (особенно при приготовлении больших количеств этилата алюминия) и снова возобновляют нагревание, как только кипение ксилола начнет ослабевать. После того как весь спирт будет прибавлен и при дальнейшем нагревании не будет наблюдаться выделения водорода, реакцию можно считать законченной.

Для удаления взятого в избытке алюминия еще горячий раствор фильтруют через маленький фильтр, вложенный в предварительно нагретую воронку.

\* Для получения сухого ксилола продажный ксилол перегоняют, и первые порции погона, содержащие всю влагу, отбрасывают.

Профильтрованный раствор снова помещают в круглодонную колбу емкостью 100—150 мл и в вакууме отгоняют растворитель, нагревая колбу в масляной бане. В остатке получают бесцветную сплавленную массу этилата алюминия в количестве 5 г.

### 32. Циклогексанол (каталитическое восстановление)

Методы каталитического восстановления имеют в настоящее время исключительное значение как в лабораторной, так и в заводской практике. Метод каталитического восстановления в присутствии никеля был открыт Сабатье и Сендереном в 1897 г. Почти одновременно Н. Д. Зелинским было опубликовано (1898 г.) описание метода каталитического восстановления в присутствии родия. В дальнейшем эти методы изучались рядом исследователей как у нас, так и за рубежом.

Примером реакции каталитического восстановления может служить получение циклогексанола из фенола (восстановление водородом в присутствии никеля)



Особое внимание должно быть обращено на чистоту водорода. Если водород получают в аппарате Киппа при действии разбавленной серной кислоты на цинк, то его следует пропустить через три промывные склянки с раствором уксуснокислого свинца, насыщенным раствором марганцевокислого калия и концентрированной серной кислотой. Следует пользоваться цинком, свободным от мышьяка.

Лучше всего применять водород, полученный при электролизе подщелоченной углекислым натрием воды с применением платинового или никелевого катода.

#### Реактивы

Фенол . . . . . 18,8 г (0,2 моля)  
Водород  
Пемза; азотная кислота; азотнокислый никель; серная кислота;  
эфир; едкий натр; бисульфат натрия; углекислый калий

Никелевый катализатор, в присутствии которого проводят восстановление фенола, готовят следующим способом. Измельчают пемзу до кусочков величиной с горошину, отсеивают от мелких частиц и кипятят с 10%-ной азотной кислотой. Кислоту сливают, а кусочки пемзы дважды нагревают до кипения со свежими порциями дистиллированной воды. Затем пересыпают пемзу в фарфоровую чашку, обливают раствором 40 г чистого азотнокислого никеля в 20 мл воды и при постоянном помешивании подсушивают досуха на водяной бане. Пропитанные раствором азотнокислого никеля кусочки пемзы помещают в муфельную печь и

прокаливают при темнокрасном калении до тех пор, пока не прекратится выделение окислов азота.

Покрытые окисью никеля кусочки пемзы насыпают в длинную стеклянную трубку так, чтобы с обоих концов ее оставались незаполненные участки длиной в 10 см.

Трубку помещают в установленную в слегка наклонном положении электрическую трубчатую печь. Один конец трубки соединяют с источником водорода, на другой надевают насадку, конец которой опускают в колбочку с концентрированной серной кислотой (чтобы исключить возможность попадания воздуха в трубку). Пропуская водород, вытесняют воздух из трубки. Когда воздух будет полностью вытеснен, продолжают непрерывно пропускать струю водорода и нагревают трубку до 300—310° до тех пор, пока в насадке не перестанут появляться капли воды; после этого дают трубке остыть в слабой струе водорода.

Приготовив катализатор, приступают к проведению реакции восстановления фенола. Для этого указанное выше количество свежеперегнанного фенола помещают в маленькую перегонную колбу и закрывают ее плотной корковой пробкой, сквозь которую пропущена стеклянная трубка, доходящая почти до дна. Из трубки с катализатором вынимают трубку, подводящую водород, и быстро закрывают отверстие заранее подобранной пробкой. После этого пропускают водород через колбу с фенолом до полного вытеснения воздуха и затем быстро вставляют отводную трубку колбы (на плотной корковой пробке) в отверстие трубки с катализатором. Некоторое время продолжают пропускать водород и, лишь убедившись в *полном* вытеснении воздуха, нагревают печь до 185—195°.

Колбу с фенолом возможно глубже погружают в масляную баню и нагревают до 140°, все время пропуская сильную струю водорода (около 1 л в минуту). Образующийся циклогексанол улавливают в охлаждаемом льдом приемнике—маленькой колбе для отсасывания. Для улавливания увлекаемых водородом паров циклогексанола вслед за приемником ставят промывную склянку (также охлаждаемую льдом) с небольшим количеством эфира.

Примерно за 2 часа весь фенол успевает пройти через катализатор. Тогда приемники отъединяют, а трубке дают остыть в слабой струе водорода. Переливают эфир из промывной склянки в приемник с циклогексанолом, добавляют, если нужно, еще немного эфира и переносят эфирный раствор в делительную воронку.

Для удаления непрореагировавшего фенола эфирный раствор взбалтывают с 10 мл 50%-ного раствора едкого натра и отделенный от щелочи эфирный раствор тщательно взбалтывают с 40%-ным раствором бисульфита натрия для связывания небольших количеств образовавшегося (в результате побочной реакции)

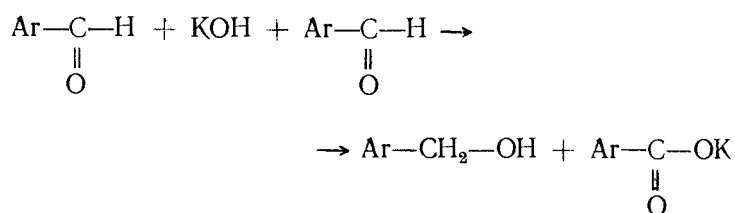
циклогексанона. Эфирную вытяжку сушат безводным углекислым калием, эфир отгоняют, а остаток перегоняют из маленькой перегонной колбы, применяя воздушный холодильник. Сначала отгоняются остатки эфира с небольшим количеством циклогексана, а при 160—161° переходит чистый циклогексанол.

Выход около 13 г.

Чистый препарат имеет уд. вес  $d_4^{22}$  0,9471; показатель преломления  $n_D^{22}$  1,4650.

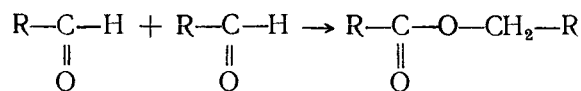
## VII. РЕАКЦИИ КАННИЦАРО И ТИЩЕНКО

Ароматические альдегиды при действии концентрированного раствора щелочи, как это было установлено Канниццаро, претерпевают своеобразное превращение: одна молекула альдегида восстанавливается до спирта за счет окисления другой молекулы в карбоновую кислоту; последняя, взаимодействуя со щелочью, дает соответствующую соль\*



В жирном ряду к подобному превращению способны лишь муравьиный альдегид и те альдегиды, у которых карбонильная группа связана с третичным атомом углерода. Прочие альдегиды при действии раствора щелочи вступают в реакцию альдольной конденсации или же осмоляются.

Реакция Канниццаро родственна реакции, открытой Тищенко, состоящей в том, что под влиянием алкоголята алюминия две молекулы альдегида образуют молекулу сложного эфира

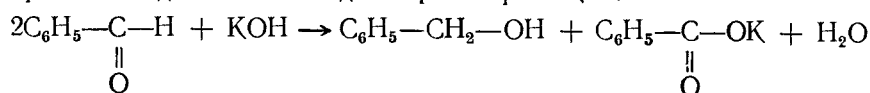


В реакцию Тищенко могут вступать альдегиды как жирного, так и ароматического ряда.

\* Знак Ag обозначает ароматический радикал.

### 33. Бензиловый спирт и бензойная кислота (из бензальдегида)

Примером реакции Канниццаро может служить превращение бензойного альдегида в бензиловый спирт и бензойную кислоту при взаимодействии с водным раствором щелочи



#### Реактивы

Бензойный альдегид . . . . . 21,2 г (0,2 моля)  
Едкое кали; эфир; бисульфит натрия; углекислый натрий; сернокислый натрий; соляная кислота

Растворяют 19 г едкого кали в 13 мл воды; по охлаждении раствор переливают в склянку емкостью 150—200 мл, прибавляют бензальдегид, плотно закрывают склянку резиновой пробкой и энергично встряхивают до тех пор, пока не образуется стойкая эмульсия. Смесь оставляют стоять в течение ночи.

На следующий день к смеси прибавляют воду в количестве, необходимом для полного растворения выделившихся кристаллов бензойнокислого калия, и переливают раствор в делительную воронку. Труднорастворимый в воде бензиловый спирт извлекают эфиром, встряхивая раствор последовательно с 25 и 15 мл эфира.

Соединенные эфирные вытяжки для удаления незначительного количества непрореагировавшего бензальдегида встряхивают два раза с концентрированным раствором бисульфита натрия, беря каждый раз по 5 мл раствора. Для освобождения от сернистого ангидрида эфирный раствор промывают небольшим количеством концентрированного раствора углекислого натрия и затем, перелив его из делительной воронки в колбу, сушат безводным сернокислым натрием (или углекислым калием).

Высушенный эфирный раствор переливают в перегонную колбу и отгоняют эфир на водяной бане. Заменяв водяной холодильник коротким воздушным, перегоняют бензиловый спирт, нагревая колбу горелкой через асбестовую сетку. Собирают фракцию, перегоняющуюся в пределах 204—206°.

Темп. кип. чистого бензинового спирта 205,5°.

Выход 7—8 г.

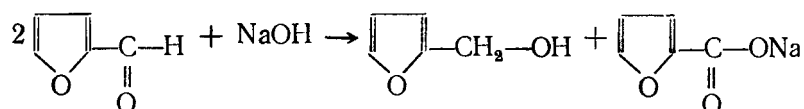
Водный раствор, слитый из делительной воронки после экстрагирования эфиром, подкисляют соляной кислотой (концентрированную кислоту разбавляют равным объемом воды), выделившуюся бензойную кислоту отфильтровывают и перекристаллизовывают из горячей воды.

Выход около 8 г.

Темп. пл. чистой бензойной кислоты 121,5°.

## 34. Фурфуриловый спирт и пироглизиновая кислота (из фурфурола)

Фурфурол, подобно бензойному альдегиду, легко вступает в реакцию Канниццаро, образуя при действии щелочи фурфуриловый спирт и пироглизиновую кислоту



## Реактивы

Фурфурол . . . . . 19,2 г (0,2 моля)  
Едкий натр; углекислый газ (из баллона); эфир; углекислый калий;  
соляная кислота; активный уголь

Свежеперегнанный фурфурол вносят в колбу емкостью 200 мл, охлаждают ее холодной водой и при перемешивании приливают раствор 8 г едкого натра в 16 мл воды.

Очень скоро начинается энергичная реакция, сопровождающаяся разогреванием и потемнением раствора. Реакция считается законченной, когда капля раствора, нанесенная на бумажку, смоченную уксуснокислым анилином, не будет давать красного окрашивания (реакция на фурфурол).

Для выделения фурфурилового спирта к реакционной смеси прибавляют 10 мл воды и пропускают через нее углекислый газ до насыщения. После этого раствор переливают в делительную воронку и несколько раз экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные вытяжки сушат прокаленным углекислым калием, отгоняют эфир и перегоняют фурфуриловый спирт из небольшой перегонной колбы, применяя воздушный холодильник и собирая фракцию, кипящую в пределах 169—172°.

Выход около 8 г.

Темп. кип. чистого фурфурилового спирта 171°.

Для получения пироглизиновой кислоты водный раствор подкисляют 25%-ной соляной кислотой (до кислой реакции по конго красному). Кислоту следует прибавлять осторожно, так как жидкость сильно вспенивается вследствие выделения углекислого газа. Из кислого раствора пироглизиновую кислоту извлекают эфиром, причем трехкратная обработка эфиром обеспечивает практически полное извлечение пироглизиновой кислоты. Эфирные вытяжки помещают в колбу и отгоняют эфир на водяной бане.

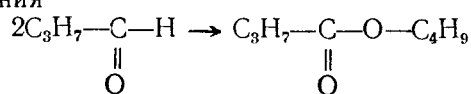
Остающаяся после отгонки эфира пироглизиновая кислота окрашена в желтый цвет и не вполне чиста. Для получения чистого препарата кислоту растворяют в небольшом количестве горячей воды, раствор кипятят несколько минут с небольшим количеством активного угля, фильтруют и упаривают на водяной бане до

кристаллизации. По охлаждении кристаллы отсасывают и высушивают на воздухе.

Выход около 8 г. Темп. пл. пироксизеовой кислоты 130°.

### 35. Маслянобутиловый эфир (из масляного альдегида)

Примером реакции Тищенко может служить получение маслянобутилового эфира из масляного альдегида под действием алкоголяата алюминия



В присутствии хлористого цинка (а также некоторых других хлоридов) превращение альдегида в сложный эфир заметно ускоряется.

#### Реактивы

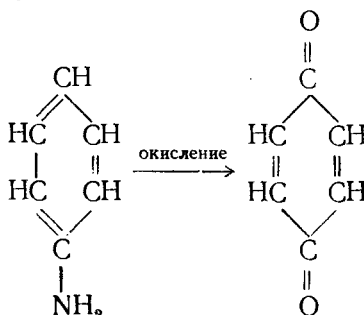
Масляный альдегид . . . . . 18 мл или 14,5 г (0,2 моля)  
Этилат алюминия (получение см. стр. 104); абсолютный эфир (получение см. стр. 167); хлористый цинк

В полулитровой колбе растворяют 1,8 г этилата алюминия в 200 мл абсолютного эфира, прибавляют 0,6 г растертого в порошок безводного хлористого цинка (см. стр. 193) и приливают альдегид. Колбу закрывают корковой пробкой с хлоркальциевой трубкой и оставляют стоять в течение ночи.

На следующий день раствор отделяют от осадка, отгоняют эфир на водяной бане и затем перегоняют продукт реакции с воздушным холодильником. Сначала (при 75°) переходит небольшое количество непрореагировавшего масляного альдегида, затем температура быстро повышается и при 165° перегоняется сложный эфир. Выход около 10 г.

## VIII. ПОЛУЧЕНИЕ ХИНОНА И ГИДРОХИНОНА

Хинон\* легко получается при окислении анилина хромовой кислотой на холоду



\* Хинон был впервые получен А. А. Воскресенским в 1838 г.

При действии восстановителей, например сернистой кислоты, хинон переходит в гидрохинон, который при окислении легко превращается снова в хинон.

В качестве промежуточного продукта при окислении гидрохинона получается хингидрон—молекулярное соединение хинона с гидрохиноном  $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ .

### 36. Хинон

#### Реактивы

Анилин . . . . . 9,3 г (0,1 моля)  
Двухромовокислый калий (или натрий). . . 28 г (около 0,1 моля)  
Серная кислота; бензол; хлористый кальций

В полулитровой колбе растворяют анилин в смеси 250 мл воды и 50 мл концентрированной серной кислоты. Колбу помещают в воду со льдом, охлаждают раствор до  $5^\circ$  и при постоянном помешивании вносят небольшими порциями тонко измельченный двухромовокислый калий\*; наблюдают, чтобы температура не поднималась выше  $10^\circ$ . Если температура поднимается выше указанной, прекращают на короткое время прибавление двухромовокислого калия и бросают в колбу несколько кусочков льда. После того как внесено 10 г двухромовокислого калия, реакционную смесь оставляют стоять в течение ночи в холодном месте.

На другой день, при охлаждении и перемешивании, вносят еще 18 г двухромовокислого калия и оставляют стоять в течение нескольких часов.

Для выделения образовавшегося хинона раствор переносят в делительную воронку и экстрагируют его сперва 30 мл бензола, а затем три раза порциями по 15 мл бензола. Соединенные бензольные вытяжки сушат небольшим количеством хлористого кальция, фильтруют через маленький фильтр в перегонную колбу и отгоняют бензол на водяной бане. Как только в холодильнике начнут появляться кристаллы хинона, перегонку прекращают, содержимое колбы выливают в стакан и высушивают хинон сначала между листами фильтровальной бумаги, а затем в эксикаторе над хлористым кальцием.

Выход около 5 г.

Хинон образует золотисто-желтые кристаллы с темп. пл.  $116^\circ$ .

\* Если для работы применяют двухромовокислый натрий, то его прибавляют в виде 20%-ного водного раствора (при помощи делительной воронки).

## 37. Гидрохинон

Для получения гидрохинона окисляют анилин в хинон и, не выделяя последний из раствора, восстанавливают его в гидрохинон при помощи сернистой кислоты.

## Реактивы

Анилин . . . . . 18,6 г (0,2 моля)  
Двухромовокислый натрий (или калий). . . 56 г (около 0,2 моля)  
Серная кислота; сернистый газ (из баллона); эфир; сернокислый натрий; активный уголь

Получают хинон, как описано в предыдущей работе, и, не извлекая его бензолом, пропускают в полученный раствор сернистый газ до тех пор, пока раствор не станет им сильно пахнуть; оставляют стоять 1—2 часа. Если запах сернистого газа исчезнет, то пропускают газ повторно и оставляют раствор снова стоять в течение некоторого времени.

Образовавшийся гидрохинон извлекают эфиром, взбалтывая раствор три раза со свежими порциями эфира. Соединенные эфирные вытяжки сушат безводным сернокислым натрием, фильтруют и отгоняют эфир на водяной бане, наполненной горячей водой (при перегонке поблизости **не должно быть огня**).

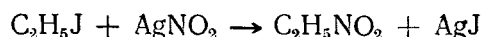
В остатке получается гидрохинон в виде слабо окрашенной кристаллической массы. Ее перекристаллизовывают из небольшого количества воды, добавив немного сернистой кислоты (пропуская непродолжительное время сернистый газ) и активного угля и профильтровав горячий раствор на воронке Бюхнера.

Выход около 12 г.

Темп. пл. 170,3°.

## IX. ПОЛУЧЕНИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Нитросоединения жирного ряда могут быть получены при непосредственном действии азотной кислоты или окислов азота на предельные углеводороды. Прямое нитрование углеводородов жирного ряда и нафтеновых углеводородов изучено М. И. Коноваловым (реакция Коновалова). С. С. Наметкин объяснил механизм этой реакции и широко использовал ее для установления строения терпеновых углеводородов. Однако метод прямого нитрования мало пригоден для препаративных целей, так как он не дает возможности получить достаточно однородный продукт. Лучшие результаты получаются при действии азотистокислых солей на галоидопроизводные углеводородов, например



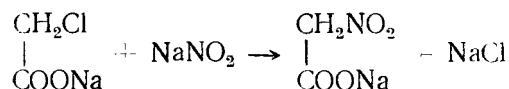
В качестве побочного продукта при этом образуется некоторое количество сложного эфира азотистой кислоты  $C_2H_5-O-NO$ , который легко отделить от нитросоединения ввиду значительно более низкой температуры его кипения.

Нитросоединения ароматического ряда, напротив, легко получают при непосредственном нитровании углеводов и других ароматических соединений—фенолов, кислот и пр. В случае легко нитрующихся соединений реакция идет при применении разбавленной азотной кислоты; трудно вступающие в реакцию вещества нитруют смесью концентрированных азотной и серной кислот. Серная кислота связывает образующуюся при реакции воду и тем самым поддерживает необходимую для реакции концентрацию азотной кислоты. Непосредственное нитрование является единственным практически применяемым методом получения нитросоединений ароматического ряда.

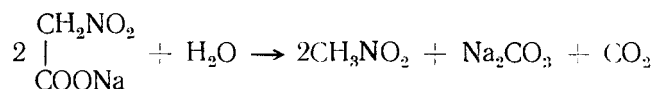
## Нитросоединения жирного ряда

### 38. Нитрометан

Примером получения нитросоединений жирного ряда действием азотистокислых солей на галоидные производные может служить синтез нитрометана. В качестве исходного вещества берут монохлоруксусную кислоту, в которой хлор обладает значительной подвижностью. При взаимодействии натриевой соли хлоруксусной кислоты с азотистокислым натрием образуется натриевая соль нитроуксусной кислоты



При нагревании нитроуксусная кислота легко декарбоксилируется (т. е. отщепляет  $\text{CO}_2$ ), образуя нитрометан



#### Реактивы

|                                 |                   |
|---------------------------------|-------------------|
| Хлоруксусная кислота . . . . .  | 18,9 г (0,2 моля) |
| Азотистокислый натрий . . . . . | 14 г (0,2 моля)   |
| Едкий натр; хлористый кальций   |                   |

К смеси указанного количества хлоруксусной кислоты и 20 г толченого льда прибавляют при помешивании 14 мл охлажденного во льду 40%-ного раствора едкого натра до щелочной реакции (по фенолфталеину). При нейтрализации температура смеси

не должна подниматься выше 20°. Полученный раствор хлоруксуснокислого натрия приливают к раствору азотистокислого натрия в 18 мл воды, находящемуся в перегонной колбе емкостью 200 мл. Колбу соединяют с холодильником и закрывают пробкой с термометром, шарик которого должен быть погружен в жидкость.

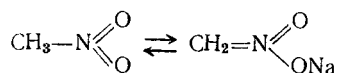
Смесь медленно нагревают до начала выделения пузырьков углекислого газа, что происходит при температуре около 80°. После этого прекращают нагревание, так как реакция продолжается самостоятельно, без подогрева извне. Если температура смеси начнет понижаться, то вновь осторожно подогревают до 85°. Когда реакция в основном закончится, реакционную смесь осторожно подогревают, доводя температуру ее к концу реакции до 110°. Нитрометан начинает перегоняться при температуре около 90°. При отгонке получают не менее 5 мл нитрометана и около 15 мл воды.

Прекратив перегонку, отделяют при помощи делительной воронки нитрометан, находящийся в нижнем слое, сушат его небольшим количеством хлористого кальция и перегоняют из маленькой перегонной колбы, собирая фракцию, кипящую в пределах 98—102°.

Выход 4—4,5 г.

Темп. кип. чистого нитрометана 101,2°; уд. вес  $d_{20}^{20}$  1,1382; показатель преломления  $n_D^{20}$  1,3935.

Нитрометан является нейтральным соединением, но в присутствии щелочей изомеризуется в аци-форму, взаимодействующую со щелочью с образованием соли



При подкислении раствора соль разлагается и выделившаяся в свободном виде аци-форма постепенно переходит в нейтральный нитрометан. Присутствие аци-формы нитрометана может быть обнаружено по характерному окрашиванию с хлорным железом.

Растворяют 0,5 мл нитрометана при нагревании в 1 мл 1 н. раствора едкого натра и прибавляют несколько капель раствора хлорного железа. По охлаждении в пробирку осторожно по каплям прибавляют разбавленный раствор соляной кислоты. Появляется кровавокрасное окрашивание.

## Нитросоединения ароматического ряда

### 39. Нитробензол

Нитробензол получается при действии на бензол смеси азотной и серной кислот



Обязательным условием успешного протекания реакции является хорошее перемешивание реагирующих веществ.

Наряду с нитробензолом образуется небольшое количество динитробензола. Повышение температуры во время нитрования приводит к образованию значительных количеств динитропродукта.

#### Реактивы

|                                        |                             |
|----------------------------------------|-----------------------------|
| Бензол . . . . .                       | 18 мл или 15,6 г (0,2 моля) |
| Азотная кислота уд. веса 1,4 . . . . . | 20 мл (0,28 моля)           |
| Серная кислота конц. . . . .           | 25 мл (0,45 моля)           |
| Углекислый натрий: хлористый кальций   |                             |

В колбе емкостью 260 мл осторожно, при охлаждении, смешивают азотную кислоту с серной. К охлажденной до комнатной температуры смеси постепенно, небольшими порциями, прибавляют бензол, каждый раз хорошо перемешивая содержимое колбы и наблюдая за тем, чтобы температура смеси не превышала 50—60°. В случае необходимости колбу охлаждают водой. (Для уменьшения потерь бензола за счет испарения к колбе присоединяют воздушный холодильник.) Когда весь бензол прибавлен, колбу помещают на водяную баню, нагретую до 60°, и ведут реакцию при этой температуре в течение получаса, часто и энергично перемешивая жидкость.

Затем реакционную смесь переливают в литровую колбу, содержащую 300 мл воды, перемешивают жидкость, охлаждают и при помощи делительной воронки отделяют находящийся в нижнем слое нитробензол\*. Его промывают в делительной воронке сначала разбавленным раствором углекислого натрия, а затем чистой водой.

Промытый нитробензол переливают в небольшую колбу и прибавляют прокаленный хлористый кальций. Колбу закрывают пробкой, в которую вставлена стеклянная трубка (в качестве обратного воздушного холодильника), и нагревают на водяной бане. Когда жидкость станет прозрачной, переливают нитробензол в перегонную колбу и перегоняют с воздушным холодильником. После отгонки небольшого количества непрореагировавшего бензола перегоняется нитробензол при температуре 204—207°. Отгонять продукт досуха не следует во избежание разложения остающегося в колбе динитробензола\*\*.

Выход около 22 г.

\* Остающийся в делительной воронке водный слой, содержащий серную и азотную кислоты (а также аналогичные ему растворы), нельзя непосредственно выливать в канализационную раковину; предварительно его необходимо нейтрализовать известковым молоком или известью.

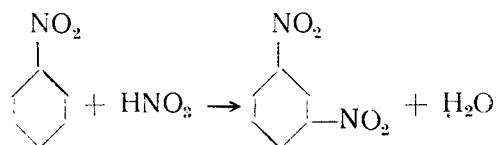
\*\* Лучше перегонять в вакууме.

Темп. кип. чистого нитробензола 210,9°; уд. вес  $d_{20}^{20}$  1,2055; показатель преломления  $n_D^{20}$  1,5532.

Препарат может быть использован для получения анилина или динитробензола.

#### 40. *м*-Динитробензол

Согласно правилу замещения в бензольном ядре, вторая нитрогруппа вступает в мета-положение по отношению к первой



Так как замещение второго водородного атома бензольного ядра на нитрогруппу идет значительно труднее, чем замещение первого, то при получении динитробензола приходится создавать более жесткие условия нитрования (повышенная концентрация кислот, более высокая температура).

При реакции, кроме основного продукта *м*-динитробензола, получаются небольшие количества *п*-динитробензола (около 3%) и *о*-динитробензола (около 1%), которые можно удалить путем перекристаллизации препарата из спирта.

Динитробензол **очень ядовит** и может проникать в кровь через кожу; поэтому при работе с ним необходимо соблюдать осторожность.

##### Реактивы

|                                        |                   |
|----------------------------------------|-------------------|
| Нитробензол . . . . .                  | 12,3 г (0,1 моля) |
| Азотная кислота уд. веса 1,4 . . . . . | 10 мл (0,14 моля) |
| Серная кислота конц. . . . .           | 30 мл (0,55 моля) |
| Углекислый натрий; спирт               |                   |

В колбу емкостью 200 мл вливают нитробензол и нагревают **под тягой** на кипящей водяной бане. К горячему нитробензолу при энергичном перемешивании небольшими порциями прибавляют нитрующую смесь. Температура реакционной смеси во время нитрования не должна подниматься выше 115°.

После внесения всего количества нитрующей смеси нагревание и перемешивание продолжают еще в течение 30—40 мин. Конец реакции устанавливают на основании следующей пробы: каплю раствора вносят в пробирку с водой; динитробензол должен при этом выпадать в виде бледножелтых кристаллов; если этого не происходит, нагревание необходимо продолжить.

По окончании реакции смесь охлаждают до 70° и при энергичном перемешивании (**под тягой**) выливают в 100 мл холодной воды. Сырой динитробензол выпадает в виде аморфной массы.

По охлаждении кислый раствор декантацией сливают с осадка\*, добавляют к последнему 50 мл воды и нагревают до кипения; динитробензол при этом плавится. По охлаждении воду сливают и повторяют ту же операцию, добавляя к воде углекислый натрий до резко щелочной реакции (по лакмусу). Охладив раствор, сливают воду через фильтр, а оставшийся на дне стакана динитробензол (в виде твердой лепешки) еще два раза плавят в чистой воде, беря каждый раз по 50 мл воды и сливая охлажденный раствор через тот же фильтр. Небольшое количество задержанных фильтром кристаллов промывают холодной водой, отжимают между листами фильтровальной бумаги, присоединяют к основной массе динитробензола, который вынимают из стакана, и высушивают на воздухе.

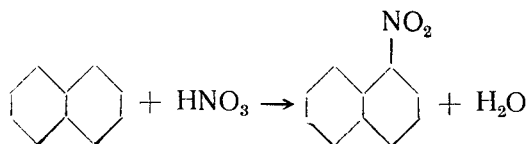
Выход около 15 г.

Полученный продукт плавится около 80°. Для получения вполне чистого *м*-динитробензола его перекристаллизовывают из спирта. Он образует бесцветные длинные иглы с темп. пл. 90°.

*м*-Динитробензол может быть использован для получения *м*-нитроанилина.

#### 41. $\alpha$ -Нитронафталин

При нитровании нафталина нитрогруппа вступает всегда в  $\alpha$ -положение



Нафталин нитруется значительно легче по сравнению с бензолом, и при несоблюдении надлежащих условий реакции наряду с моонитропродуктом могут получиться в значительном количестве 1,5- и 1,8-динитронафталин. Так как нафталин нитруется при температуре, лежащей ниже температуры его плавления, перед реакцией следует тщательно измельчить его; в противном случае выход продукта окажется пониженным.

##### Реактивы

|                                        |                   |
|----------------------------------------|-------------------|
| Нафталин . . . . .                     | 12,8 г (0,1 моля) |
| Азотная кислота уд. веса 1,4 . . . . . | 7,2 мл (0,1 моля) |
| Серная кислота конц. . . . .           | 13 мл (0,23 моля) |
| Метиловый спирт                        |                   |

\* См. первую сноску на стр. 115.

Серную кислоту смешивают с 7 мл воды и с указанным количеством азотной кислоты. К смеси, нагретой до 50°, прибавляют тонко растертый нафталин и, поддерживая указанную температуру, ведут реакцию в течение 1 часа при постоянном перемешивании. (Целесообразно применить механическую мешалку.) Затем повышают температуру до 60° и в течение часа продолжают перемешивание смеси.

По охлаждении нитронафталин застывает в виде лепешки, плавающей на поверхности раствора. Кислую жидкость сливают, а сырой нитронафталин плавят в кипящей воде. По охлаждении воду сливают и повторяют эту операцию еще два раза. При такой обработке большая часть непрореагировавшего нафталина улетучивается с парами воды. Расплавленный продукт при энергичном перемешивании выливают в холодную воду, в которой он застывает в виде маленьких шариков. Осадок отфильтровывают, отжимают между листами фильтровальной бумаги и сушат на воздухе.

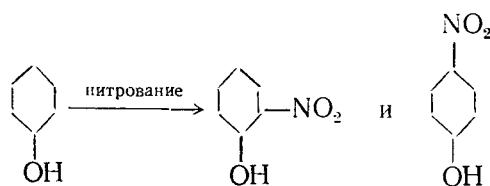
Выход около 15 г.

Полученный продукт не вполне чист и содержит небольшие количества динитронафталина и непрореагировавшего нафталина. Для получения чистого препарата его кристаллизуют из метилового спирта: он выпадает в виде желтых игл с темп. пл. 61,5°.

Для получения нафтиламина можно применять полученный препарат непосредственно, без кристаллизации.

#### 42. Нитрофенол (орто- и пара-)

Фенол нитруется очень легко уже на холоду под действием разбавленной азотной кислоты. В соответствии с ориентирующим влиянием OH-группы как заместителя 1-го рода при этом получается *o*- и *p*-нитрофенол



Разделение этих изомеров основано на том, что *o*-нитрофенол, в отличие от *p*-нитрофенола, перегоняется с водяным паром.

При нитровании фенола нужно избегать повышения температуры реакционной смеси во избежание образования ди- и тринитрофенола.

## Р е а к т и в ы

|                                                              |                   |
|--------------------------------------------------------------|-------------------|
| Фенол . . . . .                                              | 28,2 г (0,3 моля) |
| Азотная кислота уд. веса 1,11 . . . . .                      | 185 мл (0,6 моля) |
| Метиловый спирт; едкий натр; активный уголь; соляная кислота |                   |

К фенолу прибавляют 5 мл воды, нагревают до плавления, и смесь постепенно при перемешивании вносят в азотную кислоту. Колбу с азотной кислотой охлаждают водой, наблюдая за тем, чтобы температура реакционной смеси все время была ниже 20°. Смесь, принимающую темную окраску, оставляют стоять в течение нескольких часов в холодной воде, периодически взбалтывая.

По окончании реакции тщательно сливают кислоту, промывают несколько раз водой оставшуюся в колбе маслянистую, частично осмолившуюся массу и подвергают ее перегонке с водяным паром (прибор собирают, как показано на рис. 18, стр. 34). В приемник в виде желтого быстро кристаллизующегося масла переходит *о*-нитрофенол. Если *о*-нитрофенол начнет кристаллизоваться в холодильнике, то на некоторое время прекращают подачу в него воды; горячий конденсат расплавляет кристаллы *о*-нитрофенола, и он переходит в приемник.

Выпавший в приемнике *о*-нитрофенол отфильтровывают на воронке Бюхнера, отжимают между листами фильтровальной бумаги и высушивают на воздухе.

Выход около 9 г.

Темп. пл. чистого *о*-нитрофенола 45°.

Если полученный продукт плавится при более низкой температуре, его перекристаллизовывают из метилового спирта.

Для выделения *п*-нитрофенола оставшуюся в колбе смолистую массу кипятят с 170 мл 10%-ного раствора едкого натра и небольшим количеством активного угля и фильтруют.

Еще горячий темный фильтрат упаривают до тех пор, пока капля раствора по охлаждению не будет застывать. Раствор охлаждают, выделившийся *п*-нитрофенолят натрия отсасывают, промывают несколько раз небольшими порциями 10%-ного раствора едкого натра и хорошо отжимают на фильтре.

Полученную соль переносят в стакан и при нагревании разлагают 10%-ной соляной кислотой. Выделившийся нитрофенол по охлаждению застывает. Водный слой сливают и перекристаллизовывают нитрофенол из горячей 1—2%-ной соляной кислоты.

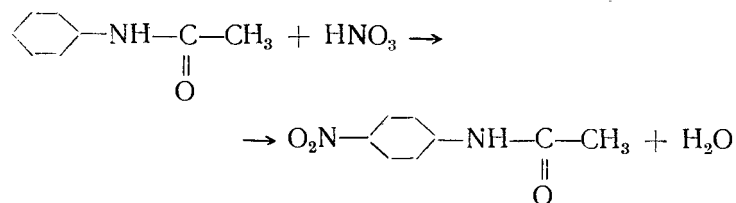
При охлаждении раствора *п*-нитрофенол выделяется в виде длинных бесцветных игл.

Выход 3,5—4 г.

Темп. пл. 114°.

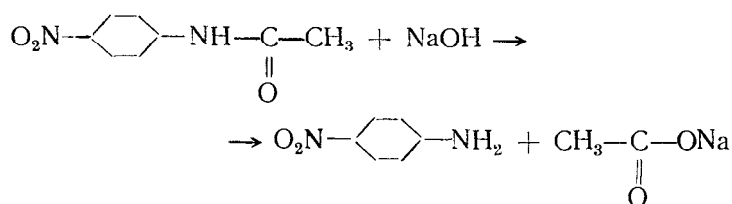
43. *n*-Нитроацетанилид и *n*-нитроанилин

Свободный анилин при нитровании легко подвергается окислению и осмолению. Для предохранения аминогруппы от окисления анилин сначала подвергают ацетилированию. Полученный ацетанилид легко нитруется с образованием преимущественно *n*-нитроацетанилида



Если нитрование ведется при низкой температуре, то изомерный *o*-нитроацетанилид образуется лишь в весьма небольших количествах; повышенная же температура благоприятствует его образованию.

При нагревании со щелочью *n*-нитроацетанилид подвергается омылению и дает *n*-нитроанилин



## Р е а к т и в ы

|                                                            |                   |
|------------------------------------------------------------|-------------------|
| Ацетанилид . . . . .                                       | 13,5 г (0,1 моля) |
| Азотная кислота уд. веса 1,38 . . . . .                    | 8 мл (0,11 моля)  |
| Серная кислота конц.; углекислый натрий; спирт; едкий натр |                   |

Тонко измельченный сухой ацетанилид вносят в 30 мл концентрированной серной кислоты и перемешивают до тех пор, пока не получится вполне прозрачный раствор. Температура при этом не должна подниматься выше 25° во избежание омыления ацетанилида.

Раствор охлаждают до 0° в смеси льда и соли, и постепенно приливают смесь 8 мл азотной кислоты и 5 мл концентрированной серной кислоты. Температура во время нитрования не должна превышать 2—3° во избежание образования значительных количеств *o*-нитросоединения. После того как прибавлена вся кислота, продолжают перемешивание еще в течение полчаса и смесь оставляют стоять на холоду в течение ночи.

На следующий день вливают раствор в смесь 35 мл воды и 35 г толченого льда; тотчас выпадает нитроацетанилид. Через полчаса осадок отфильтровывают, хорошо промывают водой, переносят в стакан с 50 мл воды, прибавляют углекислый натрий до щелочной реакции (по лакмусу) и нагревают до кипения. При этой обработке *o*-нитроацетанилид омыляется, а *n*-нитроацетанилид остается без изменения. Охлаждают раствор до 50°, отфильтровывают кристаллы *n*-нитроацетанилида, хорошо промывают водой и высушивают на воздухе.

Выход около 16 г.

Темп. пл. 207°.

Если полученный препарат недостаточно чист, его можно перекристаллизовать из спирта.

Для получения *n*-нитроанилина сырой *n*-нитроацетанилид смешивают с 20 мл воды, приливают 12 мл 35%-ного раствора едкого натра и кипятят до тех пор, пока капля раствора, внесенная в 10%-ную соляную кислоту, не будет растворяться без остатка.

Обычно омыление заканчивается через 2,5—3 часа. Нужно следить, чтобы во время кипячения реакция все время оставалась щелочной. Смеси дают охладиться до 40°, отфильтровывают осадок, тщательно промывают холодной водой и высушивают.

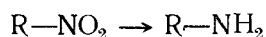
Выход 12—13 г.

Темп. пл. 148°.

Препарат может быть использован для получения *n*-нитрофенилгидразина.

## Х. ПОЛУЧЕНИЕ АМИНОВ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

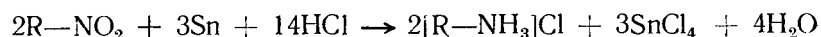
При действии восстановителей нитрогруппа превращается в первичную аминогруппу



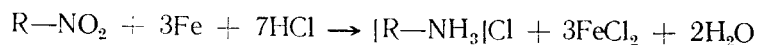
Эта реакция проходит с соединениями как жирного, так и ароматического ряда. Особенно большое практическое значение этот метод имеет в ароматическом ряду, так как сами ароматические нитропроизводные получаются очень легко и являются поэтому вполне доступными продуктами.

В качестве восстановителей в большинстве случаев пользуются металлами: оловом, цинком или железом в присутствии соляной кислоты.

Наиболее быстро и полно восстановление происходит при действии олова

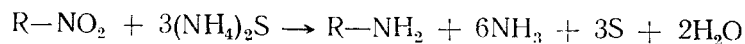


В технике для восстановления нитросоединений пользуются железом, которое значительно дешевле олова



Опытным путем было установлено, что для проведения этой реакции можно взять в 40 раз меньше кислоты, чем это требуется приведенным уравнением, что объясняется окислением двухвалентного железа в трехвалентное.

В качестве восстановителей могут быть также использованы сернистый аммоний или сернистый натрий



Именно этим путем Н. Н. Зинин в 1841 г. впервые получил анилин из нитробензола и доказал общность этой реакции для нитросоединений ряда бензола и нафталина, а также для полинитросоединений.

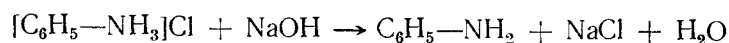
Применяя сернистый аммоний, возможно провести частичное восстановление полинитросоединений, например получить нитроанилин из динитробензола.

Восстановление нитросоединений может быть произведено и в газовой фазе водородом в присутствии металлической меди как катализатора.

#### 44. Анилин

Анилин получают восстановлением нитробензола оловом или железом в присутствии соляной кислоты.

Анилин является основанием (хотя и слабым) и поэтому образует с кислотами соли. По окончании реакции восстановления эти соли разлагают прибавлением щелочи



и выделившийся анилин отгоняют с водяным паром.

##### а) Восстановление нитробензола оловом

###### Реактивы

|                                                |                      |
|------------------------------------------------|----------------------|
| Нитробензол . . . . .                          | 18,5 г (0,15 моля)   |
| Олово гранулированное . . . . .                | 36 г (0,35 граммота) |
| Соляная кислота конц. . . . .                  | 80 мл (около 1 моля) |
| Едкий натр; хлористый натрий; эфир; едкое кали |                      |

В круглодонную полулитровую колбу вносят олово и нитробензол, прибавляют 10 мл соляной кислоты и закрывают колбу

пробкой с вставленной в нее широкой стеклянной трубкой, которая служит обратным воздушным холодильником. Содержимое колбы хорошо перемешивают. Через некоторое время начинается энергичная реакция, сопровождающаяся сильным разогреванием смеси. Если реакция пойдет слишком бурно, то следует на некоторое время погрузить колбу в холодную воду.

Постепенно вносят в колбу остальное количество соляной кислоты, поддерживая все время энергичное течение реакции. После того как вся кислота прибавлена, колбу нагревают 1 час на водяной бане.

К еще теплomu раствору прибавляют 30 мл воды и постепенно приливают (до сильно щелочной реакции) раствор 45 г едкого натра в 60 мл воды. Из горячей жидкости отгоняют анилин с водяным паром (прибор изображен на рис. 18, стр. 34). В приемнике собирается водная эмульсия анилина, которая постепенно расслаивается. После того как из холодильника начнет стекать вполне прозрачный дистиллат, отгоняют еще около 100 мл жидкости.

Анилин заметно растворим в воде (100 г воды растворяют 3 г анилина) и поэтому для более полного выделения его из водного раствора полученный погон насыщают хлористым натрием, в концентрированных растворах которого анилин практически нерастворим. На каждые 100 мл погона прибавляют 20—25 г хорошо измельченного хлористого натрия. Соль растворяют при перемешивании и извлекают анилин эфиром, взбалтывая раствор в делительной воронке последовательно с 50, 30 и еще раз с 30 мл эфира.

Соединенные эфирные вытяжки сушат несколькими кусочками твердого едкого кали, отгоняют эфир на водяной бане и перегоняют анилин из маленькой перегонной колбы, применяя воздушный холодильник.

Выход около 12 г.

Темп. кип. 184,4°; уд. вес 1,022.

#### б) Восстановление нитробензола железом

##### Реактивы

|                                                |                    |
|------------------------------------------------|--------------------|
| Нитробензол . . . . .                          | 18,5 г (0,15 моля) |
| Железо (мелкие опилки) . . . . .               | 30 г (0,55 грамма) |
| Соляная кислота конц. . . . .                  | 90 мл (1,1 моля)   |
| Едкий натр; хлористый натрий; эфир; едкое кали |                    |

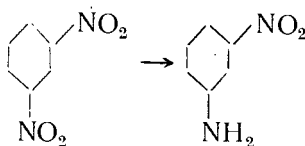
Работу следует проводить под тягой.

В полулитровую колбу вносят нитробензол и железные опилки и затем прибавляют небольшими порциями (примерно по 1—2 мл) соляную кислоту. После каждого прибавления кислоты колбу закрывают резиновой пробкой, в которую вставлена

стеклянная трубка длиной 25—30 см, и хорошо перемешивают содержимое колбы. Когда будет прибавлено 30 мл соляной кислоты, остальное количество ее можно прибавлять более крупными порциями, по 10—20 мл. Если реакция пойдет слишком бурно, колбу следует охладить водой. После прибавления всей кислоты колбу нагревают еще полчаса на кипящей водяной бане. Отсутствие запаха нитробензола служит признаком конца реакции. Далее добавляют раствор щелочи до сильно щелочной реакции, отгоняют анилин с водяным паром и извлекают его эфиром, как было описано в предыдущей работе.

#### 45. *m*-Нитроанилин

*m*-Нитроанилин получают в результате частичного восстановления *m*-динитробензола сернистым натреем



##### Реактивы

|                                 |                  |
|---------------------------------|------------------|
| Динитробензол . . . . .         | 10 г (0,06 моля) |
| Сернистый натрий крист. . . . . | 25 г (0,1 моля)  |

Работу проводят **под тягой**.

В колбе емкостью 250 мл нагревают 50 мл воды до 85° и всыпают тонко измельченный динитробензол. Энергично перемешивая, получают тонкую взвесь динитробензола, после чего постепенно приливают раствор сернистого натрия в 20 мл воды.

Конец реакции узнают, помещая каплю раствора на фильтровальную бумажку, смоченную раствором сернокислой меди. Если образующееся черное пятно сернистой меди не исчезает в течение 20 сек., реакцию можно считать оконченной.

Раствор охлаждают и оставляют стоять в течение ночи. На следующий день отсасывают образовавшиеся кристаллы нитроанилина и кристаллизуют их из воды.

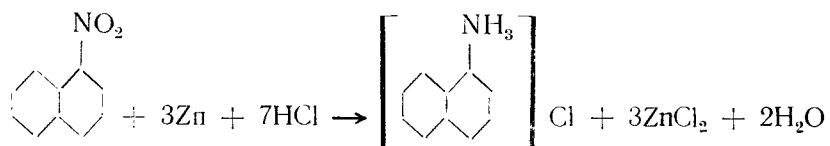
Выход около 5 г.

Темп. пл. 114°.

#### 46. $\alpha$ -Нафтиламин

Восстановление нитронафталина в нафтиламин в технике производят при помощи железа и соляной кислоты. В лабора-

торных условиях в целях ускорения процесса предпочитают пользоваться цинком



$\alpha$ -Нитронафталин нерастворим в воде, и потому реакцию проводят в спиртовом растворе.

#### Реактивы

|                                   |                        |
|-----------------------------------|------------------------|
| $\alpha$ -Нитронафталин . . . . . | 10,5 г (0,06 моля)     |
| Цинк гранулированный . . . . .    | 15 г (около 0,25 моля) |
| Соляная кислота конц. . . . .     | 45 мл (0,55 моля)      |
| Спирт                             |                        |

В колбе емкостью 200 мл растворяют  $\alpha$ -нитронафталин в 50 мл спирта, прибавляют соляную кислоту и слегка подогревают. В полученный раствор постепенно вносят цинк.

По окончании реакции еще горячий раствор фильтруют на воронке Бюхнера. Из фильтрата по охлаждению выпадают кристаллы хлористоводородной соли  $\alpha$ -нафтиламина. Их отсасывают, промывают небольшим количеством спирта и высушивают.

Выход около 8 г.

Для идентификации  $\alpha$ -нафтиламина получают соль его с *n*-толуолсульфокислотой и определяют температуру ее плавления.

Около 1 г *n*-толуолсульфокислого натрия растворяют в небольшом количестве кипящей воды и приливают к горячему раствору 1 г хлористоводородной соли нафтиламина в небольшом количестве воды. По охлаждении выпавшие кристаллы *n*-толуолсульфоната отсасывают, кристаллизуют из горячей воды и сушат при 110°.

Темп. пл. 246°.

### XI. ДИАЗОТИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ И РЕАКЦИИ ДИАЗСОЕДИНЕНИЙ

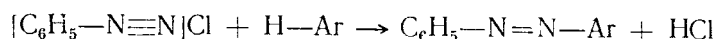
В водном растворе соли первичных ароматических аминов реагируют на холоду с азотистой кислотой с образованием солей диазония



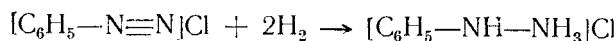
Соли диазония весьма неустойчивы и уже при комнатной температуре разлагаются с выделением азота. Эта неустойчивость и связанная с ней большая химическая активность позволяют использовать диазониевые соли для разнообразных синтезов. Из реакций солей диазония отметим следующие:

1. Реакции, сопровождающиеся выделением азота и замещением диазогруппы на гидроксил, галоид или циан (а также и на водород при действии энергичных восстановителей).

2. Реакции сочетания с ароматическими соединениями, содержащими подвижный атом водорода. При этом отщепляется хлористый водород и образуется устойчивое окрашенное азосоединение

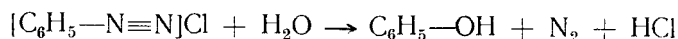


3. Реакции восстановления, приводящие к образованию ароматических гидразинов

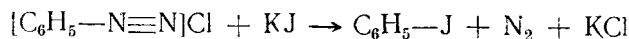


#### Замещение диазогруппы на гидроксил, галоид или циан

Замещение диазогруппы на гидроксил происходит при нагревании водного раствора соли диазония



Замещение диазогруппы на иод происходит при нагревании раствора соли диазония с раствором иодистого калия

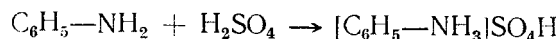


С бромистыми и хлористыми солями осуществить подобным образом замену диазогруппы на бром или хлор не удастся. Такое замещение, однако, возможно в присутствии солей закиси меди, действующих каталитически.

#### 47. Фенол

Фенол может быть получен из анилина путем превращения его в диазосоединение и кипячением последнего с водой.

Для этого анилин сначала переводят в сернокислую соль

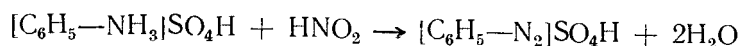


Серную кислоту берут в количестве, достаточном не только для образования кислого сернокислого анилина, но также для вытеснения свободной азотистой кислоты из ее соли, добавляемой в дальнейшем к реакционной смеси



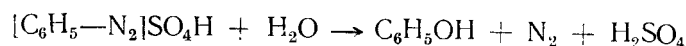
и для создания кислой среды при диазотировании.

Азотистая кислота реагирует с сернокислым анилином с образованием сернокислого фенилдиазония



Реакцию диазотирования проводят при низкой температуре, постепенно прибавляя малыми порциями раствор азотистокислой соли и хорошо охлаждая реакционную смесь; для охлаждения обычно вносят лед непосредственно в раствор с реагирующими веществами. Конец реакции устанавливают при помощи иодкрахмальной бумажки\*, посинение которой указывает на присутствие свободной азотистой кислоты и, следовательно, на окончание процесса диазотирования.

Полученное диазосоединение при нагревании разлагается с выделением азота и образованием фенола



От побочных продуктов реакции и других примесей фенол отделяют перегонкой с водяным паром.

#### Реактивы

|                                           |                   |
|-------------------------------------------|-------------------|
| Анилин . . . . .                          | 9,3 г (0,1 моля)  |
| Серная кислота конц. . . . .              | 10 мл (0,18 моля) |
| Азотистокислый натрий . . . . .           | 7,5 г (0,11 моля) |
| Хлористый натрий; эфир; хлористый кальций |                   |

В стакан емкостью 300—500 мл наливают 50 мл воды и при перемешивании прибавляют серную кислоту. К еще горячей жидкости медленно при перемешивании приливают свежеперегнанный анилин. Раствор охлаждают до комнатной температуры и затем прибавляют 70 г толченого льда. При охлаждении из раствора выпадает труднорастворимый сернокислый анилин; выпадение его не мешает дальнейшей работе.

К охлажденному таким образом до температуры около 0° раствору постепенно при энергичном перемешивании приливают раствор азотистокислого натрия в 30 мл воды. После того как большая часть раствора соли будет прибавлена, проверяют конец реакции при помощи иодкрахмальной бумажки. Если спустя несколько минут после прибавления последней порции азотистокислого натрия капля раствора, нанесенная на иодкрахмаль-

\* Для приготовления иодкрахмальной бумажки нагревают при перемешивании 0,5 г крахмала со 100 мл воды до образования клейстера и прибавляют 1 г иодистого калия. Полученным раствором пропитывают полоски фильтровальной бумаги шириной 4—5 см. После высушивания фильтровальную бумагу режут на полоски шириной около 8 мм и длиной 4—5 см и хранят в банке, плотно закрытой пробкой.

ную бумажку, вызовет ее посинение, то реакцию можно считать оконченной. В противном случае добавляют еще некоторое количество раствора азотистокислого натрия. Реакция среды должна быть кислой (по конго красному).

Полученный раствор соли фенилдиазония переливают в круглодонную колбу емкостью 500 мл и нагревают при 40—50° (на слабо кипящей водяной бане) до почти полного прекращения выделения азота. Образовавшийся фенол перегоняют с водяным паром; перегонку заканчивают, когда проба дистиллата при прибавлении бромной воды будет давать лишь слабую муть трибромфенола.

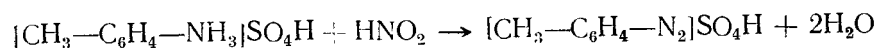
Дистиллат насыщают растертым в порошок хлористым натрием, переливают в делительную воронку и несколько раз извлекают фенол эфиром. Соединенные эфирные вытяжки сушат хлористым кальцием и эфир отгоняют на водяной бане. Заменяв водяной холодильник коротким воздушным, перегоняют фенол, нагревая перегонную колбу на сетке. В приемнике фенол быстро застывает в бесцветную кристаллическую массу.

Выход 6—7 г.

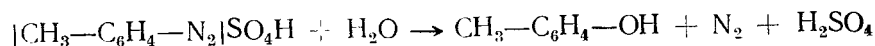
Темп. пл. 42,3°; темп. кип. 182,1°.

#### 48. *n*-Крезол

Получение *n*-крезола из *n*-толуидина аналогично получению фенола из анилина. При взаимодействии кислого сернокислого *n*-толуидина с азотистой кислотой образуется соль диазония



которая при нагревании разлагается с образованием *n*-крезола



##### Реактивы

|                                           |                   |
|-------------------------------------------|-------------------|
| <i>n</i> -Толуидин . . . . .              | 10,8 г (0,1 моля) |
| Серная кислота конц. . . . .              | 10 мл 0,18 моля   |
| Азотистокислый натрий . . . . .           | 7,5 г (0,11 моля) |
| Хлористый натрий; эфир; хлористый кальций |                   |

В полулитровом стакане смешивают серную кислоту с 75 мл воды, постепенно вносят при помешивании толуидин, охлаждают, прибавляют 120 г льда, диазотируют и далее поступают, как при получении фенола. Полученный *n*-крезол перегоняют, собирая фракцию, кипящую в пределах 195—200°.

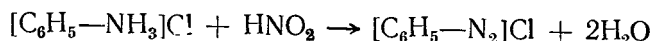
Выход 5—6 г.

Темп. пл. чистого *n*-крезола 33,8°; темп. кип. 202,1°.

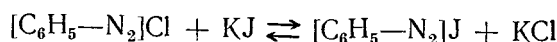
## 49. Иодбензол

Иодбензол получают из анилина.

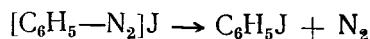
Диазотированием солянокислого анилина получают хлористый фенилдиазоний



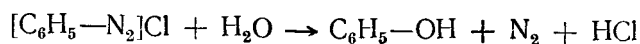
При взаимодействии последнего с иодистым калием образуется иодистый фенилдиазоний



Иодистый фенилдиазоний при нагревании разлагается с выделением азота и образованием иодбензола



В качестве побочного продукта реакции получается фенол согласно уравнению



Присутствие избытка иодистого калия препятствует последней реакции.

## Реактивы

|                                 |                   |
|---------------------------------|-------------------|
| Анилин . . . . .                | 9,3 г (0,1 моля)  |
| Соляная кислота конц. . . . .   | 25 мл (0,30 моля) |
| Азотистокислый натрий . . . . . | 8 г (0,12 моля)   |
| Иодистый калий . . . . .        | 20 г (0,12 моля)  |
| Едкий натр; хлористый кальций   |                   |

В стакане емкостью 300 мл смешивают соляную кислоту с 50 мл воды и прибавляют свежеперегнанный анилин. К раствору, охлажденному льдом до температуры 1—2°, постепенно при перемешивании приливают раствор азотистокислого натрия в 40 мл воды до посинения иодкрахмальной бумажки. Во время диазотирования стакан должен постоянно находиться в смеси льда с водой; в случае повышения температуры в раствор бросают кусочки льда.

Полученный раствор соли диазония смешивают в полулитровой колбе с раствором иодистого калия в 25 мл воды и оставляют стоять в течение нескольких часов при охлаждении. Затем соединяют колбу с обратным холодильником и нагревают на умеренно кипящей водяной бане до прекращения выделения азота.

Иодбензол перегоняют с водяным паром, предварительно прибавив к жидкости концентрированный раствор едкого натра до резко щелочной реакции, чтобы связать образовавшийся в качестве побочного продукта фенол. При сборке прибора надо обра-

тить внимание на то, чтобы подводящая пар трубка доходила почти до самого дна колбы.

Перегнанный иодбензол при помощи делительной воронки отделяют от воды, сушат хлористым кальцием и перегоняют из маленькой перегонной колбы с воздушным холодильником.

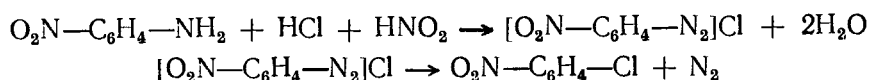
Выход около 18 г.

Темп. кип. 188,7°.

Препарат может быть использован для синтеза этилбензола и для синтеза бензойной кислоты.

### 50. *m*-Нитрохлорбензол

При получении *m*-нитрохлорбензола исходят из *m*-нитроанилина. Последний диазотируют и полученное диазосоединение переводят в *m*-нитрохлорбензол, нагревая его в присутствии хлористой меди



#### Реактивы

|                                                                                                  |                   |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| <i>m</i> -Нитроанилин . . . . .                                                                  | 13,8 г (0,1 моля) |
| Соляная кислота конц. . . . .                                                                    | 40 мл (0,5 моля)  |
| Азогистокислый натрий . . . . .                                                                  | 7,5 г (0,11 моля) |
| Хлористая медь (готовят непосредственно перед работой); бензол;<br>едкий натр; хлористый кальций |                   |

Соляную кислоту разбавляют 25 мл воды, нагревают и растворяют в ней *m*-нитроанилин; раствор хорошо охлаждают льдом и, поддерживая температуру около 1°, постепенно при перемешивании прибавляют раствор азотистокислого натрия в 20 мл воды; конец реакции устанавливают посредством иодкрахмальной бумажки.

Выделившийся осадок отфильтровывают, а фильтрат при перемешивании приливают к суспензии хлористой меди (получение ее см. ниже), помещенной в полулитровую колбу. Дают смеси стоять один час при периодическом перемешивании, присоединяют к колбе обратный холодильник и нагревают на слабо кипящей водяной бане до прекращения выделения азота.

По охлаждении сливают жидкость с осадка нитрохлорбензола и обрабатывают его 50 мл бензола. Бензольный раствор промывают водой, разбавленным раствором едкого натра, снова водой и сушат хлористым кальцием. Отогнав бензол, остаток перегоняют в вакууме.

Выход около 10 г.

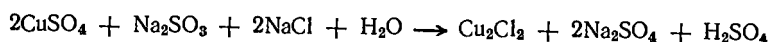
Темп. кип. 124—125° при 18 мм давления; 116—117° при 12 мм давления.

Аналогичным образом может быть получен хлорбензол из анилина. Хлорбензол отгоняют с водяным паром, отделяют от воды, сушат хлористым кальцием и перегоняют.

Из 0,1 моля анилина получают около 6 г хлорбензола.

Темп. кип. 130°.

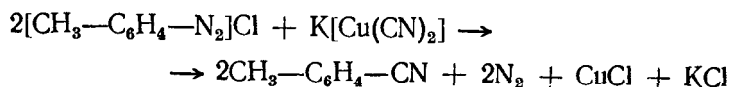
**Получение хлористой меди.** Хлористую медь получают непосредственно перед опытом в результате следующей реакции:



Растворяют 30 г медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и 10 г хлористого натрия в 100 мл воды и к нагретому до 60—70° раствору прибавляют раствор 5 г бисульфита натрия и 2,5 г едкого натра в 25 мл воды. Выпавший белый осадок хлористой меди отсасывают и возможно быстро размешивают в 35 мл концентрированной соляной кислоты и 50 мл воды.

### 51. *n*-Толунитрил

Для получения *n*-толунитрила диазотируют *n*-толуидин и на полученное диазосоединение действуют нагретым раствором цианистой меди в цианистом калии



#### Реактивы

*n*-Толуидин . . . . . 10, 8 г (0,1 моля)  
Соляная кислота конц. . . . . 25 мл (0,3 моля)  
Азотистокислый натрий . . . . . 8 г (0,12 моля)  
Комплексная цианистомедная соль (приготовление ее см. ниже);  
эфир; едкий натр; хлористое олово

В стакане емкостью 250—300 мл растворяют *n*-толуидин в смеси 25 мл соляной кислоты и 75 мл воды. Раствор хорошо охлаждают льдом до 1° и диазотируют раствором азотистокислого натрия в 20 мл воды; конец реакции определяют при помощи иодкрахмальной бумажки.

Полученный раствор соли диазония прибавляют небольшими порциями при перемешивании (под тягой) к нагретому до 50—60° раствору комплексной цианистомедной соли. Последний готовят заранее непосредственно перед работой. Реакцию, сопровождающуюся выделением азота и синильной кислоты, заканчивают при нагревании на водяной бане.

Выделившийся на дне колбы в виде густой массы толунитрил перегоняют с водяным паром. Перегонку производят в вытяжном шкафу. Нитрил переходит в дистиллат в виде желтоватого масла. Его извлекают эфиром и эфирный раствор взбалтывают с разбав-

ленным раствором едкого натра для удаления *n*-крезола, образующегося при реакции в качестве побочного продукта.

Для устранения желтого окрашивания эфирной вытяжки, зависящего от присутствия азотолуола, ее обрабатывают раствором 2 г хлористого олова в 5 мл концентрированной соляной кислоты; после этого эфирный раствор еще раз промывают разбавленным раствором едкого натра. Упаривая эфир, получают бесцветные кристаллы *n*-толунитрила.

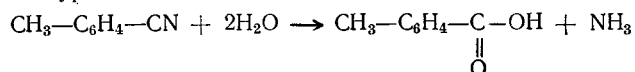
Выход 6—7 г.

Темп. пл. 29°; темп. кип. 218°.

Если продукт недостаточно чист, его перегоняют из небольшой перегонной колбы, применяя короткий воздушный холодильник.

Аналогичным образом из анилина можно получить бензонитрил, представляющий собой жидкость с темп. кип. 186°.

*n*-Толунитрил легко омыляется в *n*-толуиловую кислоту. Реакция протекает согласно уравнению

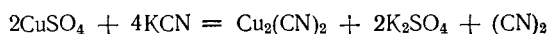


В колбочке, снабженной обратным холодильником, кипятят 3 г толунитрила со смесью 10 мл концентрированной серной кислоты и 6 мл воды. После нагревания в течение 1 часа жидкость охлаждают и разбавляют 10 мл воды. Выделившуюся в виде кристаллической массы кислоту отсасывают; для удаления частично образующегося амида сырую кислоту растворяют в разбавленном растворе щелочи, фильтруют и осаждают прибавлением 10%-ной соляной кислоты. Полученный продукт перекристаллизовывают из горячей воды или из небольшого количества спирта, прибавив для обесцвечивания активный уголь.

Получают около 2 г *n*-толуиловой кислоты.

Темп. пл. 177°.

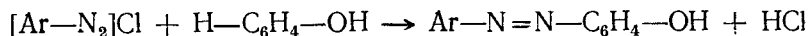
**Приготовление раствора комплексной цианистомедной соли.** Цианистая медь  $\text{CuCN}$  в воде нерастворима, но она растворяется в цианисте калия, образуя комплексное соединение  $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ . Для получения последнего растворяют 25 г медного купороса в 100 мл воды при нагревании на водяной бане; не прерывая нагревания, к раствору постепенно приливают раствор 28 г цианистого калия в 50 мл воды



Так как при этой реакции выделяется очень ядовитый газ—дициан, работу необходимо проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу.

### Азосочетание (получение красителей)

Как уже указывалось выше, диазосоединения способны вступать в реакцию сочетания с ароматическими соединениями, содержащими подвижный атом водорода, например с фенолами и аминами

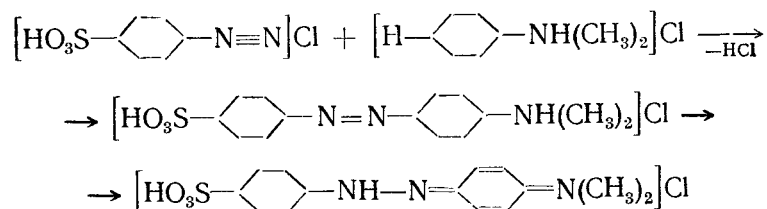


Наиболее легко в реакцию вступает атом водорода, находящийся в пара-положении к фенольному гидроксилу или к аминогруппе. Если пара-положение занято, то азогруппа вступает в орто-положение по отношению к гидроксилу или аминогруппе.

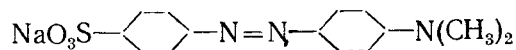
Группировка  $—N=N—$ , соединенная с двумя ароматическими ядрами, является хромофорной, т. е. обуславливает окраску вещества, в молекуле которого она содержится. Однако не всякое окрашенное вещество представляет собой краситель; последний помимо окраски должен обладать еще способностью поглощаться окрашиваемым волокном и прочно на нем закрепляться. Эту способность придают красителю так называемые ауксохромные группы, например гидроксильная группа, аминогруппа и некоторые другие.

## 52. Гелиантин (метиловый оранжевый, метилоранж)

Одним из простейших примеров получения азокрасителя может служить получение гелиантина. В качестве исходного вещества берут сульфаниловую кислоту; ее диазотируют и полученное диазосоединение сочетают с диметиланилином. Реакция сочетания протекает в кислой среде



Полученная соль, окрашенная в красный цвет и имеющая хиноидное строение, переходит в щелочной среде в соль бензоидного строения, окрашенную в оранжевый цвет



### Реактивы

|                                             |                    |
|---------------------------------------------|--------------------|
| Сульфаниловая кислота (двухводная)          | 10,5 г (0,05 моля) |
| Азотистокислый натрий                       | 4 г (0,06 моля)    |
| Диметиланилин                               | 6 г (0,05 моля)    |
| Едкий натр; серная кислота; соляная кислота |                    |

Растворяют 2 г едкого натра в 25 мл воды и при нагревании в полученный раствор вносят сульфаниловую кислоту. После

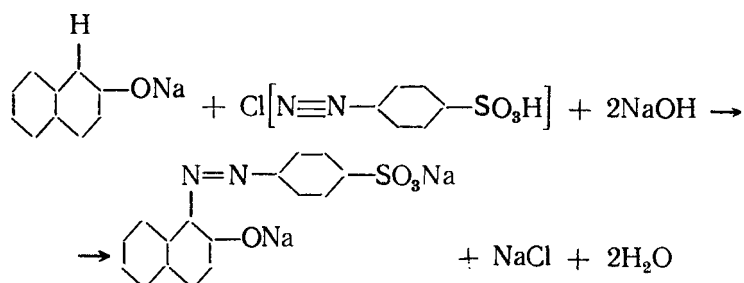
растворения всей кислоты жидкость должна иметь щелочную реакцию (по лакмусу). К полученному раствору прибавляют азотистокислый натрий, охлаждают до  $10^{\circ}$  и приливают его при перемешивании к смеси 6 мл концентрированной серной кислоты, 40 мл воды и 50 г толченого льда. Полученную диазобензолсульфокислоту сочетают с диметиланилином следующим образом.

Растворяют свежеперегнанный диметиланилин в 5 мл 1 н. соляной кислоты, охлаждают льдом и к полученному раствору приливают раствор диазобензолсульфокислоты. К смеси прибавляют до ясно щелочной реакции раствор 4 г едкого натра в 40 мл воды. Через несколько часов выделившуюся в виде красивых оранжево-красных листочков натриевую соль красителя отфильтровывают на воронке Бюхнера и перекристаллизовывают из небольшого количества воды.

Выход около 14 г.

### 53. $\beta$ -Нафтоловый оранжевый (нафтолоранж)

Для получения этого красителя диазотируют сульфаниловую кислоту и сочетают с  $\beta$ -нафтолом. Азогруппа при этом становится в  $\alpha$ -положение



#### Реактивы

|                                              |                    |
|----------------------------------------------|--------------------|
| Сульфаниловая кислота (двухводная)           | 10,5 г (0,05 моля) |
| Азотистокислый натрий                        | 4 г (0,06 моля)    |
| $\beta$ -Нафтол                              | 7,2 г (0,05 моля)  |
| Едкий натр; серная кислота; хлористый натрий |                    |

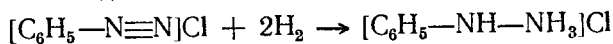
Диазотирование сульфаниловой кислоты проводят так же, как при получении гелиантина. Сочетание диазобензолсульфокислоты с  $\beta$ -нафтолом ведут следующим образом. Растворяют 3 г едкого натра в 40 мл воды и в полученный раствор вносят  $\beta$ -нафтол. Щелочной раствор  $\beta$ -нафтола хорошо охлаждают льдом и быстро перемешивают с раствором диазобензолсульфокислоты. Для уменьшения растворимости красителя прибавляют 50 г хло-

ристого натрия, оставляют стоять в течение 1 часа на льду (при периодическом перемешивании), после чего выделившийся краситель отсасывают, отжимают между листами фильтровальной бумаги и высушивают на воздухе.

Выход 16—17 г.

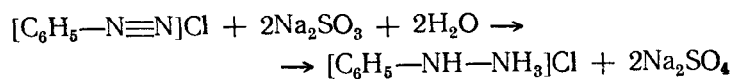
### Восстановление солей диазония (получение ароматических гидразинов)

Однозамещенные гидразины (фенилгидразин, *n*-нитрофенилгидразин и др.) могут быть получены восстановлением соответствующих солей диазония

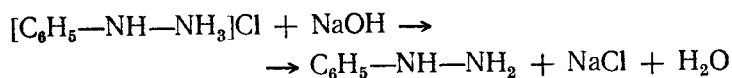


В качестве восстановителей применяют или хлористое олово, или сернистокислый натрий. При получении небольших количеств удобнее применять хлористое олово, при приготовлении больших количеств гидразина пользуются более дешевым сернистокислым натрием.

При восстановлении сернистокислым натрием образуется солянокислый фенилгидразин



Свободное основание выделяют из соли, обрабатывая ее едким натром



Фенилгидразин и его производные, нитрофенилгидразины, находят широкое применение для идентификации альдегидов и кетонов, с которыми они образуют хорошо кристаллизующиеся гидразоны. С ацетоуксусным эфиром фенилгидразин конденсируется с образованием фенилметилпиразолона, применяемого при приготовлении ряда лекарственных и красящих веществ.

## 54. Фенилгидразин

### а) Восстановление соли диазония хлористым оловом

#### Реактивы

|                                                     |                        |
|-----------------------------------------------------|------------------------|
| Анилин . . . . .                                    | 9,3 г (0,1 моля)       |
| Азотистокислый натрий . . . . .                     | 7,3 г (около 0,1 моля) |
| Хлористое олово . . . . .                           | 56 г (0,4 моля)        |
| Соляная кислота; едкий натр; эфир; углекислый калий |                        |

Фенилгидразин **ядовит**; хранить его следует в плотно закупоренной банке из темного стекла.

В стакане емкостью 250 *мл* к 90 *мл* концентрированной соляной кислоты прибавляют при перемешивании анилин. Раствор охлаждают в охлаждающей смеси до 0° и при энергичном перемешивании постепенно приливают охлажденный до 0° раствор азотистокислого натрия в 40 *мл* воды, проверяя конец реакции при помощи иодкрахмальной бумажки.

К полученному раствору соли диазония при помешивании приливают охлажденный до 0° раствор хлористого олова в 47 *мл* концентрированной соляной кислоты. В результате восстановления диазосоединения происходит выделение кристаллов солянокислого фенилгидразина. Смесь оставляют стоять в течение нескольких часов на холоду, после чего кристаллы отсасывают и отжимают на фильтре стеклянной пробкой.

Кристаллический осадок переносят в маленькую колбу и обрабатывают избытком 25%-ного раствора едкого натра. Выделившийся в виде маслянистого слоя свободный фенилгидразин извлекают эфиром, эфирный раствор сушат прокаленным углекислым калием или кусочками едкого натра и отгоняют эфир. Оставшийся в колбе фенилгидразин перегоняют в вакууме.

Выход около 9 г.

Фенилгидразин—бледножелтая жидкость, застывающая при охлаждении льдом в кристаллы; темп. пл. 19,6°; темп. кип. 137—138° при 18 *мм*.

#### б) Восстановление соли диазония сернистокислым натрием

##### Реактивы

|                                                     |                   |
|-----------------------------------------------------|-------------------|
| Анилин . . . . .                                    | 9,3 г (0,1 моля)  |
| Азотистокислый натрий . . . . .                     | 7,5 г (0,11 моля) |
| Сернистый газ (из баллона)                          |                   |
| Соляная кислота; едкий натр; эфир; углекислый калий |                   |

В колбу емкостью 200 *мл* вливают 26 *мл* концентрированной соляной кислоты и помещают в охлаждающую смесь из льда и соли. По охлаждении до 0° добавляют 25 г толченого льда и приливают анилин. К смеси постепенно при энергичном перемешивании приливают охлажденный до 0° раствор азотистокислого натрия в 15 *мл* воды. Температуру смеси все время поддерживают около 0°, периодически добавляя в колбу кусочки льда. Полученный раствор соли фенилдиазония быстро при перемешивании приливают к свежеприготовленному и охлажденному до 5° раствору сернистокислого натрия.

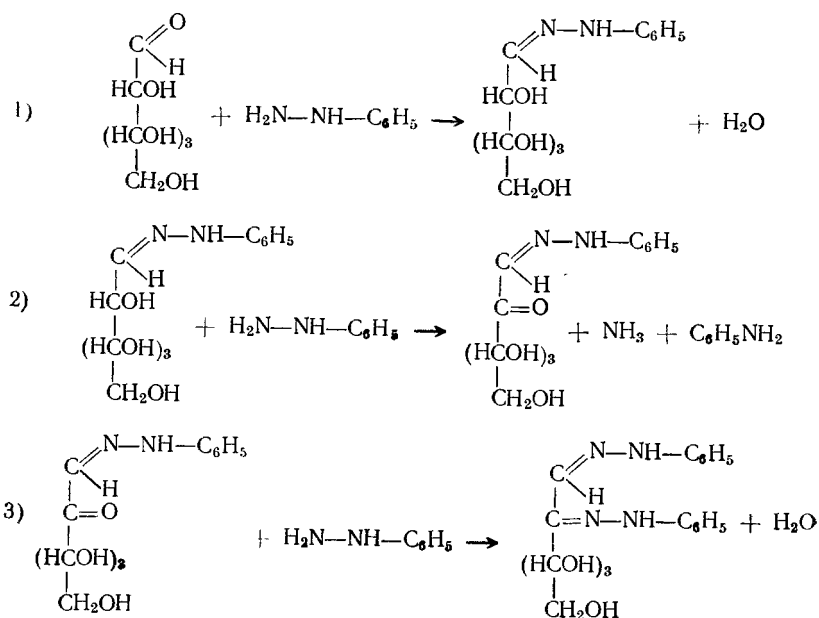
Раствор сернистокислого натрия готовят следующим образом. 22 г едкого натра растворяют в 150 *мл* воды, добавляют 1—2 кап-

ли фенолфталеина и в раствор пропускают сернистый газ до исчезновения красной окраски; после этого продолжают пропускать сернистый газ еще в течение 2—3 мин., охлаждая раствор водой.

Смесь, полученную при прибавлении соли диазония к раствору сернистокислого натрия, окрашенную в яркооранжевый цвет, слабо подогревают на водяной бане (не выше 20°) для растворения выпавшего сернокислого натрия; затем повышают температуру водяной бани до 60—70° и нагревают при этой температуре в течение 0,5—1 часа; по окончании нагревания раствор должен иметь очень темную окраску. Прибавляют 15—20 мл концентрированной соляной кислоты до кислой реакции (по лакмусу) и продолжают нагревать еще 3—6 час. до почти полного обесцвечивания раствора. После этого в горячий раствор вливают приблизительно  $\frac{1}{3}$  объема концентрированной соляной кислоты и охлаждают сперва проточной водой, а затем смесью льда и соли до 0°. Выделившийся солянокислый фенилгидразин отсасывают, отжимают на фильтре и выделяют свободное основание, как описано в предыдущей работе.

Выход около 8 г.

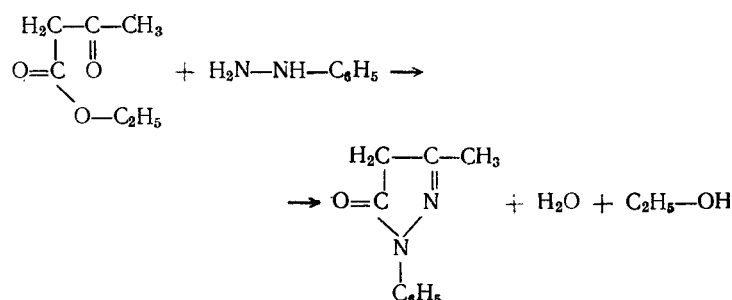
Фенилгидразин находит большое применение для характеристики карбонильных соединений—альдегидов и кетонов. Особенно большое значение имеет применение фенилгидразина при исследовании сахаров, с которыми он реагирует с образованием труднорастворимых и хорошо кристаллизующихся озазонов. Озозон глюкозы получается в результате следующих реакций:



Для получения озона глюкозы растворяют в небольшой колбе 0,3 г глюкозы в 20 мл воды. К полученному раствору прибавляют 1 мл ледяной уксусной кислоты и 1 мл фенилгидразина и нагревают смесь на кипящей водяной бане. Через 10—15 мин. начинают выпадать кристаллы озона. Нагревание продолжают около часа, затем раствор охлаждают, кристаллы отсасывают, промывают водой и перекристаллизовывают из 70%-ного спирта.

Темп. пл. озона 210°.

При конденсации фенилгидразина с ацетоуксусным эфиром за счет отщепления молекулы воды и молекулы спирта образуется фенилметилпиразолон



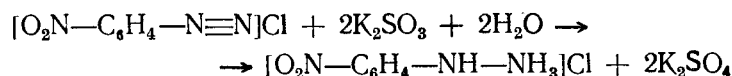
Для получения фенилметилпиразолон смешивают в пробирке 2,5 г фенилгидразина и 3 г ацетоуксусного эфира и оставляют стоять в течение 2 час. При помощи пипетки удаляют выделившуюся воду и нагревают продукт конденсации 2 часа на кипящей водяной бане. Горячий продукт выливают в фарфоровую чашку, перемешивают и после охлаждения отсасывают выпавшие кристаллы; их промывают небольшим количеством эфира для удаления окрашенных примесей и перекристаллизовывают из спирта, добавляя в случае надобности немного активного угля.

Темп. пл. фенилметилпиразолон 210°.

Выход около 3 г.

### 55. *n*-Нитрофенилгидразин

Для получения *n*-нитрофенилгидразина диазотируют *n*-нитроанилин и полученное диазосоединение восстанавливают сернистокислым калием



#### Реактивы

*n*-Нитроанилин . . . . . 10 г (0,065 моля)  
 Азотистокислый натрий . . . . . 6 г (0,09 моля)  
 Сернистый газ (из баллона)  
 Соляная кислота; углекислый натрий; едкое кали; углекислый калий; уксуснокислый натрий

В колбу емкостью 100 мл вносят растертый в порошок *n*-нитроанилин, смачивают его водой и приливают 18 мл концентрирован-

ной соляной кислоты; добавив небольшое количество льда, приливают раствор азотистокислого натрия в 10 мл воды, поддерживая температуру реакционной смеси около 0°.

Раствор соли диазония фильтруют на воронке Бюхнера, нейтрализуют концентрированным раствором углекислого натрия и разбавляют водой до объема 100 мл. Полученный раствор, охлажденный до 0°, постепенно приливают при перемешивании к 50 мл свежеприготовленного раствора сернистокислого калия (приготовление его описано ниже), также охлажденного до 0°.

В процессе восстановления соли диазония необходимо все время держать реакционный сосуд в воде со льдом.

Выпавший осадок отсасывают на воронке Бюхнера и промывают небольшим количеством воды; осадок во влажном состоянии переносят в колбу емкостью 100 мл, приливают к нему смесь 40 мл концентрированной соляной кислоты с 40 мл воды и нагревают на кипящей водяной бане в течение 5 мин.

Полученный раствор солянокислого *p*-нитрофенилгидразина охлаждают, отфильтровывают от небольшого количества смолы, собирают фильтрат в коническую колбу емкостью 250 мл и на холоду (при охлаждении сосуда водой со льдом) нейтрализуют безводным углекислым натрием (по конго красному). Прибавляя насыщенный раствор уксуснокислого натрия, осаждают свободное основание *p*-нитрофенилгидразина (проба на полноту осаждения), отфильтровывают его на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат.

Выход около 6 г.

*p*-Нитрофенилгидразин кристаллизуется из водного спирта в табличках оранжево-красного цвета.

Темп. пл. 157° (с разложением).

**Приготовление раствора сернистокислого калия.** Растворяют 10 г едкого кали в 50 мл воды и насыщают сернистым газом; после этого к раствору прибавляют 18 г твердого углекислого калия (реакция раствора должна быть сильно щелочной). Полученный раствор содержит сернистокислый калий в количестве, достаточном для восстановления полученной соли диазония.

*p*-Нитрофенилгидразин (а также 2,4-динитрофенилгидразин) дает кристаллические гидразоны с альдегидами и кетонами жирного ряда, с большинством из которых фенилгидразин дает жидкие продукты.

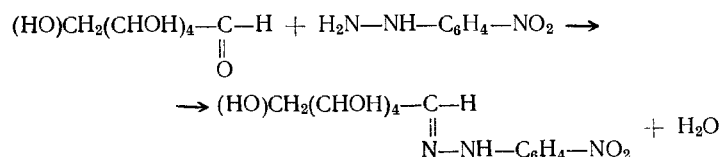
В качестве реактива применяют 1—2%-ный раствор *p*-нитрофенилгидразина в 95%-ном спирте. Для ускорения реакции полезно к спирту прибавить незначительное количество (не более 1%) концентрированной соляной кислоты.

К 5 мл этого реактива прибавляют несколько капель альдегида или кетона. Если карбонильное соединение—твердое вещество, то около 0,05 г его растворяют в небольшом количестве спирта и прибавляют к раствору гидразина. Если осадок гидразона не выпадает после непродолжительного стояния, смесь подогревают на водяной бане в течение 15—30 мин. и оставляют стоять в течение ночи. Выпавшие кристаллы отсасывают, промывают небольшим количеством холодного спирта, перекристаллизовывают из горячего спирта, высушивают и определяют температуру плавления.

Температура плавления некоторых *p*-нитрофенилгидразонов:

|                                    |      |
|------------------------------------|------|
| Гидразон ацетальдегида . . . . .   | 128° |
| » изомасляного альдегида . . . . . | 130° |
| » изовалерианового . . . . .       | 109° |
| » бензальдегида . . . . .          | 192° |
| » ацетона . . . . .                | 148° |
| » ацетофенона . . . . .            | 184° |

Для получения *p*-нитрофенилгидразона глюкозы, образование которого протекает согласно уравнению



поступают следующим образом. Растворяют при нагревании 0,25 г глюкозы в 3 мл 95%-ного спирта, прибавляют 0,25 г *p*-нитрофенилгидразина и нагревают смесь на водяной бане. Вскоре выделяется осадок гидразона. На другой день осадок отсасывают, промывают небольшим количеством спирта и перекристаллизовывают из горячего спирта.

Темп. пл. 188°.

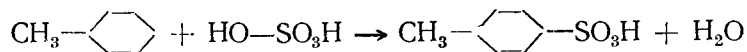
## XII. СУЛЬФИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Замещение водорода в ядре ароматических соединений на сульфогруппу идет значительно легче, чем в соединениях жирного ряда; поэтому реакция сульфирования наряду с реакцией нитрования является одной из характерных для ароматических соединений. Сульфирование ароматических соединений идет несколько труднее, чем нитрование, и требует более жестких условий. Гомологи бензола (толуол, ксилолы) сульфируются легче, чем сам бензол; еще легче сульфируются фенолы и анилин.

Сульфопроизводные ароматических соединений находят широкое применение при синтезе ряда красителей и лекарственных веществ.

### 56. Толуолсульфокислота

При нагревании толуола с концентрированной серной кислотой сульфогруппа вступает преимущественно в пара-положение к метильной группе; одновременно получается небольшое количество *o*-толуолсульфокислоты



Хорошо растворимую сульфокислоту выделяют в виде натриевой соли. Для понижения растворимости этой соли к раствору прибавляют избыток хлористого натрия.

*а) Получение в виде толуолсульфокислого натрия*

## Реактивы

|                                     |                           |
|-------------------------------------|---------------------------|
| Толуол . . . . .                    | 32 мл или 28 г (0,3 моля) |
| Серная кислота конц. . . . .        | 19 мл (0,36 моля)         |
| Бикарбонат натрия; хлористый натрий |                           |

В круглодонную колбу емкостью 200 мл, снабженную обратным холодильником, помещают толуол и серную кислоту, прибавляют несколько кусочков глиняной тарелки и на асбестовой сетке нагревают смесь до кипения. Чтобы брызги кислоты не попадали на пробку, следует брать длинногорлую колбу. Содержимое колбы необходимо все время перемешивать (вращая колбу). Как только толуол закипит, нагревание уменьшают, регулируя его так, чтобы толуол лишь слабо кипел. Каждые 2—3 мин. хорошо перемешивают слои жидкости. Через час слой толуола почти исчезает и из холодильника лишь изредка стекают капли конденсата (что служит признаком конца реакции).

Еще теплую реакционную смесь выливают в стакан с 100 мл воды и споласкивают колбу небольшим количеством воды (если реакционная смесь начнет кристаллизоваться, ее следует подогреть). Кислый раствор частично нейтрализуют, прибавляя малыми порциями 15 г бикарбоната натрия. Затем прибавляют 40 г хлористого натрия, нагревают смесь до кипения, добавляя, если нужно, немного воды, чтобы полностью растворить соль. Раствор фильтруют, охлаждают его снегом (или водой со льдом) и отсасывают выпавшие кристаллы толуолсульфокислого натрия, смывая порцией фильтрата кристаллы, остающиеся на стенках сосуда. Осадок отжимают на фильтре и промывают 20 мл насыщенного раствора хлористого натрия.

Выход 17 г соли с примесью хлористого натрия.

*б) Получение в виде свободной толуолсульфокислоты*

При сульфировании толуола описанным выше способом выделяющаяся при реакции вода разбавляет серную кислоту и поэтому реакция не доходит до конца. Можно добиться почти полного использования серной кислоты, если обеспечить непрерывное удаление воды из реакционной смеси. Для этого берут толуол в избытке и применяют насадку для отделения воды (см. стр. 79). Увлекаемые кипящим толуолом пары воды конденсируются в холодильнике и вода собирается в водоотделителе.

## Реактивы

|                                                      |                           |
|------------------------------------------------------|---------------------------|
| Толуол . . . . .                                     | 45 мл или 40 г (0,4 моля) |
| Серная кислота конц. . . . .                         | 8 мл (0,15 моля)          |
| Соляная кислота; бикарбонат натрия; хлористый натрий |                           |

В круглодонной колбе емкостью 100 мл смешивают толуол и серную кислоту. Колбу соединяют с водоотделителем и обратным холодильником, как показано на рис. 34 (стр. 79), и нагревают смесь до слабого кипения.

После 5-часового кипячения, когда в водоотделителе соберется около 3,5 мл воды, реакцию можно считать законченной. Образовавшаяся сульфокислота может быть выделена или в свободном состоянии или в виде натриевой соли.

Для выделения сульфокислоты в свободном состоянии к содержимому колбы прибавляют 2,5 мл воды; сульфокислота при этом закристаллизовывается. Для удаления взятого в избытке толуола и побочного продукта—*о*-толуолсульфокислоты кристаллы отсасывают и отжимают на воронке с пористым стеклянным фильтром. Оставшийся на фильтре кристаллический гидрат *п*-толуолсульфокислоты растворяют в небольшом объеме горячей воды и прибавляют к раствору тройной объем концентрированной соляной кислоты. Раствор охлаждают в ледяной воде, выпавшие кристаллы отсасывают на фильтре из пористого стекла и промывают их небольшим количеством холодной соляной кислоты. Снова растворив кристаллы в горячей воде, проводят вторичную кристаллизацию.

Промыв кристаллы соляной кислотой, их сушат в эксикаторе над твердым едким кали до тех пор, пока они не будут больше давать реакции на соляную кислоту (проба с раствором азотно-кислого серебра).

Выход около 8—9 г.

Темп. пл. продукта 104—105°.

Для получения натриевой соли *п*-толуолсульфокислоты удаляют по окончании реакции водоотделитель, заменяют обратный холодильник нисходящим и отгоняют взятый в избытке толуол, избегая излишнего перегрева жидкости. Еще теплый продукт реакции выливают в стакан с 80 мл воды, колбу споласкивают небольшим количеством воды и нейтрализуют кислый раствор 7 г бикарбоната натрия. Прибавляют 30—35 г хлористого натрия, нагревают до кипения и далее поступают, как описано выше.

Выход 15 г.

*п*-Толуолсульфокислота может быть использована для получения *п*-крезола.

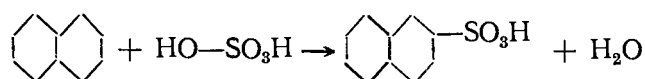
Для идентификации *п*-толуолсульфокислоты около 1 г полученной натриевой соли растворяют в минимальном количестве кипящей воды, прибавляют 0,5 мл *п*-толуидина и 1—2 мл концентрированной соляной кислоты; нагревают до растворения, добавляя, если нужно, немного воды. Пробирку с раствором охлаждают во льду и, протирая стеклянной палочкой о стенки пробирки, вызывают кристаллизацию образовавшейся соли *п*-толундина. Кристаллы отсасывают на маленьком фильтре, промывают очень небольшим количеством воды и перекристаллизовывают из горячей воды. Если при охлаждении и потирании

стенок пробирки стеклянной палочкой кристаллизация не наступает, ее можно вызвать, заражая раствор кристалликом ранее полученной соли.

Температура плавления чистой соли *п*-толуолсульфокислоты и *п*-толуидина 197°.

### 57. $\beta$ -Нафталинсульфокислота

$\beta$ -Нафталинсульфокислота образуется при нагревании нафталина с концентрированной серной кислотой согласно уравнению



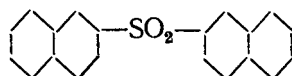
Одновременно образуется некоторое количество  $\alpha$ -сульфокислоты. Если сульфирование вести при температуре не выше 100°, то образуется почти исключительно  $\alpha$ -сульфокислота; повышение температуры благоприятствует образованию  $\beta$ -сульфокислоты.

Сульфокислоту выделяют в виде хорошо кристаллизующейся натриевой соли. Как и при выделении натриевой соли толуолсульфокислоты, для понижения растворимости соли при кристаллизации к раствору прибавляют хлористый натрий.

#### Реактивы

|                                                     |                   |
|-----------------------------------------------------|-------------------|
| Нафталин . . . . .                                  | 32 г (0,25 моля)  |
| Серная кислота конц. . . . .                        | 30 мл (0,54 моля) |
| Активный уголь; бикарбонат натрия; хлористый натрий |                   |

В колбе емкостью 150—200 мл расплавляют нафталин и нагревают до 160° (шарик термометра погружен в жидкость). К расплавленному нафталину при перемешивании\* постепенно приливают серную кислоту, наблюдая, чтобы температура не поднималась выше 170°. После прибавления всей кислоты нагревают жидкость при перемешивании в течение еще 20 мин. Затем несколько охлажденную жидкость осторожно при перемешивании приливают к 250 мл воды. Если опыт был проведен правильно, то при этом не должен выделяться нафталин, а выпадает лишь около 1 г нерастворимого в воде ди- $\beta$ -нафталинсульфона



Осадок отфильтровывают, фильтрат кипятят с небольшим количеством активного угля и снова фильтруют на воронке Бюхнера. Раствор частично нейтрализуют 13,5 г бикарбоната натрия.

\* Рекомендуется применять механическую мешалку.

вводя его небольшими порциями, добавляют при кипячении 20 г хлористого натрия и оставляют стоять для кристаллизации. Выпавшие кристаллы  $\beta$ -нафталинсульфокислого натрия отсасывают и перекристаллизовывают из воды, к которой прибавлено небольшое количество хлористого натрия.

Выход около 40 г.

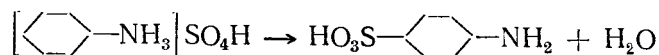
Препарат может быть использован для получения  $\beta$ -нафтола.

Для идентификации полученного препарата готовят соль  $\beta$ -нафталинсульфокислоты с *n*-толуидином. Берут около 1 г соли и поступают, как описано при получении соответствующей соли толуолсульфокислоты (стр. 142).

Температура плавления чистой соли  $\beta$ -нафталинсульфокислоты и *n*-толуидина 217—218°.

### 58. Сульфаниловая кислота

Образование сульфаниловой кислоты происходит при нагревании сернокислого анилина согласно уравнению



#### Реактивы

|                                             |                   |
|---------------------------------------------|-------------------|
| Анилин . . . . .                            | 18,6 г (0,2 моля) |
| Серная кислота конц. . . . .                | 11 мл (0,2 моля)  |
| Едкий натр; активный уголь; соляная кислота |                   |

Под тягой в фарфоровой ступке осторожно, малыми порциями, смешивают и тщательно растирают анилин с серной кислотой. Полученную кислую сернокислую соль анилина помещают в фарфоровую чашку, накрывают куском асбестового картона и нагревают на воздушной бане при 175—180° до тех пор, пока масса не сделается сухой и твердой и проба ее при растворении в щелочи больше не будет выделять анилина. Обычно реакция заканчивается в течение 3—4 час.

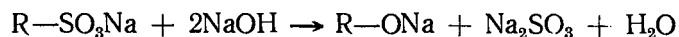
Полученную сульфаниловую кислоту еще горячей измельчают и растворяют в разбавленном растворе 8 г (0,2 моля) едкого натра; раствор обесцвечивают кипячением с активным углем, фильтруют и выделяют сульфаниловую кислоту соляной кислотой\*, прибавляя последнюю до ясно кислой реакции (по конго красному). По охлаждении выпавшие кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают их из воды.

Выход—около 24 г двухводной сульфаниловой кислоты.

\* Кислота должна быть взята в достаточном избытке. В противном случае может выделяться не вся сульфаниловая кислота.

### ХИИ. ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНОЛОВ ИЗ СУЛЬФОКИСЛОТ

При сплавлении натриевых солей ароматических сульфокислот с избытком щелочи образуются соответствующие феноляты



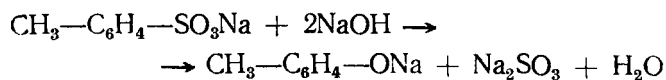
Для выделения фенола в свободном виде полученный фенолят разлагают кислотой.

Этот способ получения фенолов имеет большое техническое значение, так как сами ароматические сульфокислоты легко могут быть получены из соответствующих углеводов.

При работе в лабораторных условиях необходимо помнить, что сплавление со щелочью нельзя проводить в стеклянной или фарфоровой посуде: расплавленная щелочь быстро разрушает стеклянные и фарфоровые изделия.

#### 59. *n*-Крезол

Реакция образования *n*-крезола протекает согласно уравнению



##### Реактивы

$\alpha$ -Толуолсульфокислый натрий\* . . . . . 38,4 г (0,2 моля)  
Едкий натр . . . . . 64 г (1,6 моля)  
Соляная кислота; эфир; сернокислый натрий

Смешивают едкий натр с 9 мл воды в медном или никелевом тигле и нагревают при перемешивании до 250°. Для перемешивания пользуются термометром, помещенным в медную гильзу, на дно которой наливают слой масла высотой в 1 см. Термометр укрепляют в гильзе или при помощи листового асбеста, или при помощи корковой пробки с боковым прорезом (рис. 37). Так как при плавлении щелочи происходит ее разбрызгивание, необходимо **защитить** предохранительными очками, а на **руки** надеть **перчатки** или обернуть их полотенцем.



Рис. 37.  
Термометр в гильзе.

\* Толуолсульфокислый натрий, полученный по способу, описанному на стр. 141, содержит примесь поваренной соли. Поэтому его навеску следует увеличить до 40 г.

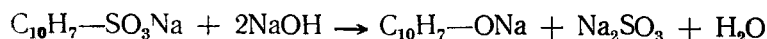
В расплавленную щелочь при помешивании вносят тонко измельченный толуолсульфокислый натрий, наблюдая за тем, чтобы температура не поднималась выше 250°. Через час прекращают нагревание и немедленно выливают расплав на металлическую пластинку с загнутыми краями. По охлаждении расплав растворяют в небольшом количестве воды и подкисляют концентрированной соляной кислотой. Крезол при этом выделяется в виде масла. Его извлекают эфиром и сушат эфирный раствор безводным сернокислым натрием. Эфир отгоняют на водяной бане, а крезол перегоняют на голом пламени из небольшой перегонной колбы с воздушным холодильником. По охлаждении *n*-крезол застывает в бесцветные кристаллы.

Выход около 10 г.

Темп. пл. 33,8°; темп. кип. 202,1°.

#### 60. β-Нафтол

Реакция образования β-нафтола протекает согласно уравнению



##### Реактивы

|                                         |                  |
|-----------------------------------------|------------------|
| β-Нафталинсульфокислый натрий . . . . . | 23 г (0,1 моля)  |
| Едкий натр . . . . .                    | 70 г (1,75 моля) |
| Соляная кислота                         |                  |

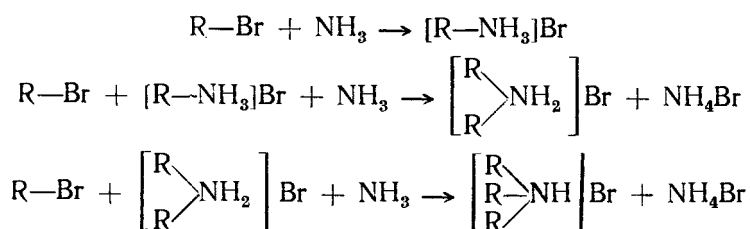
В медный или никелевый тигель помещают едкий натр и 3 мл воды и, помешивая термометром, защищенным медной гильзой, нагревают до 280°. Глаза и руки должны быть при этом защищены от попадания брызг щелочи. Как только температура достигнет 280°, возможно быстро вносят нафталинсульфокислый натрий, наблюдая, чтобы температура не падала ниже 260°. Затем несколько усиливают нагревание; реакция начинается при 300°. При 310—320° расплав темнеет и становится жидким и через несколько минут реакция заканчивается. Горячий расплав немедленно выливают на металлическую пластинку с загнутыми краями, дают остыть, растворяют в небольшом количестве воды и при нагревании подкисляют смесью равных объемов концентрированной соляной кислоты и воды. По охлаждении выделившийся β-нафтол отсасывают и перекристаллизовывают из горячей подкисленной соляной кислотой воды. β-Нафтол получается в виде бесцветных листочков.

Выход около 10 г.

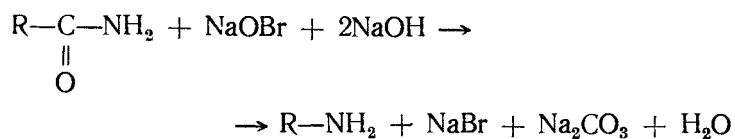
Темп. пл. 122°.

## XIV. ПОЛУЧЕНИЕ АМИНОВ ЖИРНОГО РЯДА

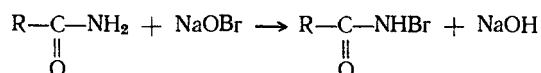
Существует несколько методов получения аминов жирного ряда. Большое значение имеет реакция взаимодействия галоидо-производных с аммиаком, приводящая одновременно к образованию первичных, вторичных и третичных аминов



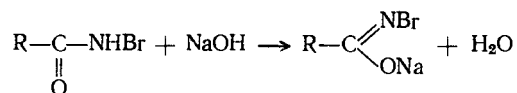
Первичные амины легко могут быть получены по реакции Гофмана при действии брома и щелочи на амиды кислот; при этом образуется амин, содержащий на один атом углерода меньше, чем исходный амид кислоты



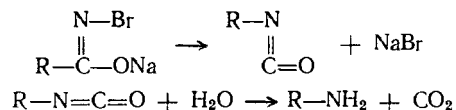
Сперва на бром замещается один из атомов водорода амидной группы



При действии щелочи это соединение, реагируя в таутомерной форме, дает соль



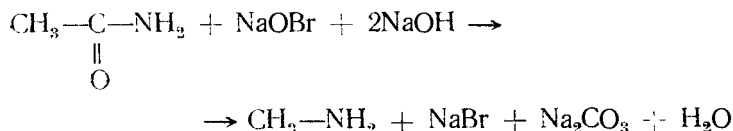
В результате внутримолекулярной перегруппировки и отщепления NaBr образуется алкилизотиоцианат, который омыляется с образованием первичного амина



В противоположность ароматическим аминам амины жирного ряда редко получают путем восстановления соответствующих нитросоединений, так как последние в жирном ряду являются сравнительно малодоступными продуктами.

## 61. Метиламин (из ацетамида)

Метиламин образуется при действии брома и щелочи на ацетамид



Реактивы

|                                               |                   |
|-----------------------------------------------|-------------------|
| Ацетамид . . . . .                            | 12 г (0,2 моля)   |
| Бром . . . . .                                | 11 мл (0,22 моля) |
| Едкое кали; соляная кислота; абсолютный спирт |                   |

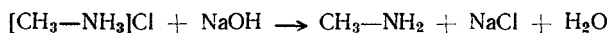
В колбе емкостью 250 мл смешивают ацетамид с бромом. К смеси при постоянном охлаждении водой постепенно приливают раствор 20 г едкого кали в 175 мл воды до тех пор, пока первоначальное коричневатое-красное окрашивание не перейдет в светложелтое; для этого требуется прилить большую часть раствора щелочи. Полученную смесь при помощи капельной воронки приливают в течение нескольких минут к раствору 40 г едкого кали в 75 мл воды, после чего нагревают раствор в полулитровой колбе до 70—75°. Если при этом температура поднимается выше 75°, то колбу на короткое время погружают в холодную воду. Нагревание продолжают до тех пор, пока реакционная смесь не станет бесцветной, на что требуется 15—30 мин.

Полученный метиламин отгоняют с водяным паром; в приемник предварительно вливают 30 мл концентрированной соляной кислоты и 20 мл воды. Для более полного поглощения метиламина к холодильнику присоединяют изогнутую насадку, конец которой погружают в находящуюся в приемнике кислоту. Когда стекающая из холодильника жидкость перестанет показывать щелочную реакцию, перегонку прекращают и погон упаривают досуха в фарфоровой чашке. Для полного высушивания чашку с осадком нагревают некоторое время в сушильном шкафу при 100°.

Чтобы отделить солянокислый метиламин от примеси хлористого аммония, тонко измельченный осадок кипятят с абсолютным спиртом, фильтруют и фильтрат упаривают до малого объема. По охлаждении выпадают кристаллы солянокислого метиламина; их отсасывают, промывают небольшим количеством спирта и сушат в эксикаторе.

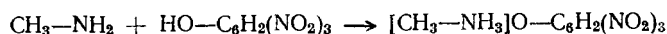
Выход 6—8 г.

Из полученной солянокислой соли метиламина свободное основание может быть выделено при действии щелочи



В пробирку помещают около 0,5 г солянокислого метиламина, приливают раствор щелочи и подогревают. Выделяющийся метиламин обнаруживается по запаху и по посинению влажной лакмусовой бумажки, поднесенной к отверстию пробирки.

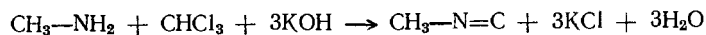
Для идентификации амины переводят в хорошо кристаллизующиеся пикраты



В пробирке растворяют 0,5 г солянокислого метиламина в 2 мл воды и прибавляют 10 мл насыщенного водного раствора пикриновой кислоты. Пробирку, периодически встряхивая, охлаждают во льду. Выделившийся пикрат отсасывают на маленьком фильтре, промывают 2 мл ледяной воды, перекристаллизуют из малого количества горячей воды, отфильтровывают и высушивают.

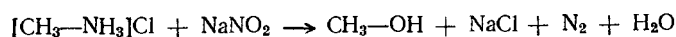
Темп. пл. пикрата метиламина 207°.

Характерной реакцией первичных аминов является образование изонитрилов



В пробирку к 0,5 г солянокислого метиламина прибавляют 2 мл спиртового раствора едкого кали (1 : 1) и 2 капли хлороформа. Смесь нагревают под тягой. Изонитрил обнаруживается по характерному неприятному запаху (осторожно! избегать вдыхания большого количества паров изонитрила).

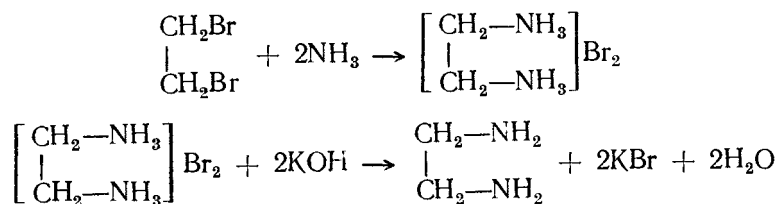
Взаимодействие первичных жирных аминов с азотистой кислотой приводит к выделению азота и образованию соответствующего спирта



0,5 г солянокислого метиламина растворяют в 2 мл воды и прибавляют 2—3 мл 10%-ного раствора азотистокислого натрия. Выделяются пузырьки азота.

## 62. Этилендиамин

Образование этилендиамина идет согласно уравнениям:



Прибавление сернокислой меди значительно облегчает эту реакцию.

### Реактивы

Бромистый этилен . . . . . 28,2 г (0,15 моля)  
Аммиак 25%-ный . . . . . 230 мл (30 моля)  
Сернокислая медь; едкое кали; соляная кислота; спирт; едкий натр;  
натронная известь

В полулитровую толстостенную бутылку\* помещают бромистый этилен и аммиак, добавляют 3 г сернокислой меди и плотно закупоривают бутылку резиновой пробкой, которую привязывают к бутылке бечевкой или проволокой.

Бутылку помещают в водяную баню, нагревают ее до 75—80° и выдерживают при этой температуре, периодически (примерно через каждые 5 мин.) энергично перемешивая ее содержимое (при взбалтывании бутылку следует обертывать полотенцем во избежание поранения осколками стекла, если бутылка лопнет от развиваемого аммиаком давления и от неравномерного нагревания). Если перемешивание производится достаточно часто и энергично, реакция заканчивается примерно через 2 часа. Признаком конца реакции является полное растворение бромистого этилена.

По охлаждении бутылку вскрывают, содержимое ее переливают в фарфоровую чашку и упаривают почти досуха. Остаток растворяют в 85 мл воды, прибавляют раствор 23 г едкого кали в 85 мл воды и вновь нагревают на водяной бане до полного удаления аммиака (запах!). По удалении аммиака упаренный примерно до 60 мл раствор переносят в небольшую круглодонную колбу и отгоняют этилендиамин, нагревая колбу на сетке. Отгонку ведут почти досуха, затем дают колбе остыть, прибавляют 25 мл воды и вновь отгоняют почти досуха. Дестиллат, имеющий щелочную реакцию, нейтрализуют соляной кислотой (концентрированную соляную кислоту разбавляют водой в два раза) до слабокислой реакции (по лакмусу), на что требуется около 28 мл разбавленной кислоты. Нейтрализованную жидкость фильтруют, упаривают на водяной бане до начала кристаллизации и дают охладиться.

Выпавшие игольчатые кристаллы солянокислого этилендиамина, обладающие серебристым блеском, отсасывают и промывают небольшим количеством спирта, а маточный раствор вновь упаривают до начала кристаллизации. Через несколько часов после охлаждения выпавшие кристаллы отсасывают, промывают небольшим количеством спирта и присоединяют к ранее полученной порции. Маточный же раствор упаривают еще раз до состояния сиропа, прибавляют равный объем спирта, охлаждают, отсасывают выпавшие кристаллы и промывают их спиртом.

Всего получают около 10 г солянокислого этилендиамина.

Для выделения свободного этилендиамина 10 г его соли смешивают с 11 г едкого кали. Полученную массу растирают с 10—12 г натронной извести и переносят в реторту. Нагревая реторту на голом огне, отгоняют свободный этилендиамин. Вследствие

\* При получении больших количеств этилендиамина следует пользоваться сварной железной колбой.

гигроскопичности едкого кали и натронной извести этилендиамин получается влажным. Его высушивают сплавленным едким кали, перегоняют еще раз и получают чистый гидрат этилендиамина.

Выход около 5 г.

Темп. кип. гидрата этилендиамина 118°.

Для характеристики этилендиамина его переводят в пикрат; он образуется при взаимодействии растворов солянокислого этилендиамина и пикриновой кислоты в присутствии небольшого количества уксуснокислого натрия. Полученный труднорастворимый осадок отфильтровывают, хорошо промывают водой и перекристаллизуют из спирта.

Темп. пл. (с разложением) 233—235°.

### 63. Гликоколь

Гликоколь (глицин, аминокислота) получается при взаимодействии монохлоруксусной кислоты с концентрированным водным раствором аммиака



Для отделения гликоколя от хлористого аммония можно воспользоваться различной растворимостью этих веществ в метиловом спирте или же перевести гликоколь в малорастворимую медную соль. После перекристаллизации медную соль гликоколя разлагают сероводородом и выделяют свободный гликоколь.

#### Реактивы

Монохлоруксусная кислота . . . . . 19 г (0,2 моля)  
 Аммиак 25%-ный . . . . . 250 мл (около 3 молей)  
 Сернокислая медь; едкий натр; сернокислый алюминий; сероводород  
 (из аппарата Киппа)

Растворяют монохлоруксусную кислоту в 20 мл воды и полученный раствор при тщательном перемешивании приливают к раствору аммиака, находящемуся в полулитровой колбе. Прилив кислоту, колбу закрывают пробкой и оставляют стоять в течение 24 час. Затем жидкость переливают в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане до исчезновения запаха аммиака. Удалив аммиак, прибавляют к жидкости свежесажленную окись меди\*, кипятят около 10 мин., фильтруют горячий раствор и упаривают его на водяной бане до начала кристаллизации. Остав-

\* Для получения окиси меди растворяют в воде 30 г сернокислой меди, нагревают почти до кипения, осаждают едким натром и промывают декантацией до исчезновения реакции на серную кислоту с хлористым барием.

ляют стоять на ночь, а на следующий день выделившиеся кристаллы медной соли гликоколя отсасывают и перекристаллизовывают из небольшого количества горячей воды.

Для выделения свободного гликоколя медную соль растворяют в горячей воде, прибавляют немного свежееосажденного и промытого гидрата окиси алюминия\* и пропускают сероводород до полного осаждения меди. Раствор кипятят несколько минут и отфильтровывают сернистую медь. Фильтрат упаривают на водной бане до малого объема и оставляют стоять для кристаллизации. Выделившиеся кристаллы отсасывают, отжимают между листами фильтровальной бумаги и высушивают.

Выход 5—6 г.

Темп. пл. 232—234°.

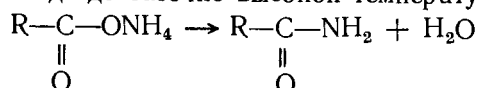
Освободить гликоколь от примеси хлористого аммония можно также обработкой метиловым спиртом, в котором хлористый аммоний растворяется значительно лучше гликоколя. Для этого раствор упаривают до начала кристаллизации, растворяют кристаллы прибавлением небольшого количества воды и приливают метиловый спирт до тех пор, пока не перестанет выпадать осадок. Ставят на несколько часов на лед, отсасывают выделившийся гликоколь и промывают метиловым спиртом. Кристаллы растворяют в небольшом количестве воды, снова осаждают прибавлением метилового спирта, охлаждают и оставляют стоять. Выпавшие кристаллы отсасывают, промывают метиловым спиртом и высушивают.

Выход 6—7 г.

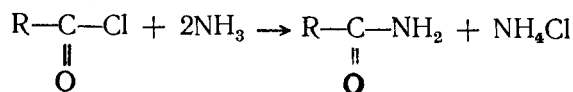
Продукт, растворенный в воде, слегка подкисленной азотной кислотой, не должен давать мути с раствором азотнокислого серебра.

## XV. ПОЛУЧЕНИЕ АМИДОВ КИСЛОТ

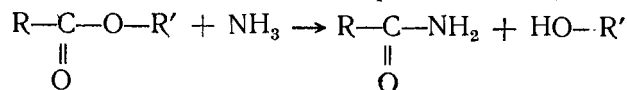
Амиды кислот могут быть получены при нагревании аммонийных солей кислот до достаточно высокой температуры



Еще более гладко образование амидов происходит при взаимодействии хлорангидридов кислот с концентрированным водным раствором аммиака



Кроме того, амиды могут получаться при взаимодействии с аммиаком сложных эфиров и ангидридов кислот, например

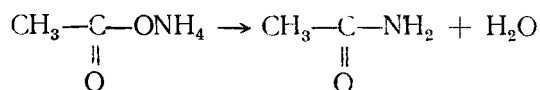
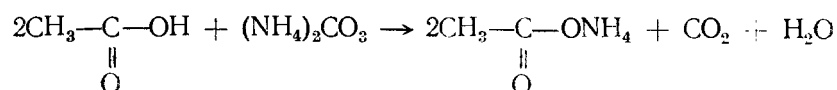


\* Получают осаждением сернокислого алюминия аммиаком.

## 64. Ацетамид

## а) Получение из уксусной кислоты

Ацетамид образуется в результате следующих реакций:



## Реактивы

|                                                |                  |
|------------------------------------------------|------------------|
| Уксусная кислота ледяная . . . . .             | 30 г (0,5 моля)  |
| Углекислый аммоний . . . . .                   | 15 г (0,13 моля) |
| Бензол; уксусноэтиловый эфир (или серный эфир) |                  |

В круглодонную колбу емкостью 100 мл наливают уксусную кислоту и постепенно прибавляют углекислый аммоний (при этом наблюдается вспенивание от выделения углекислого газа). В колбу бросают несколько кусочков глиняной тарелки или пемзы и присоединяют к небольшой фракционировочной колонке с термометром и коротким воздушным холодильником.

Смесь нагревают минут 40—50 до слабого кипения, наблюдая, чтобы жидкость не перегонялась. Затем усиливают нагревание и, используя в качестве приемника мерный цилиндр, регулируют отгонку таким образом, чтобы за 10 мин. отгонялось около 5 мл жидкости. Когда температура паров поднимется до 160°, удаляют воздушный холодильник и отводную трубку колонки вставляют непосредственно в сухой приемник, который погружают в чашку с холодной водой; продолжают перегонку и, когда температура поднимется до 210°, меняют приемник (взамен него берут предварительно взвешенную коническую колбу) и перегоняют почти чистый ацетамид в пределах 210—216°.

Выход около 11 г.

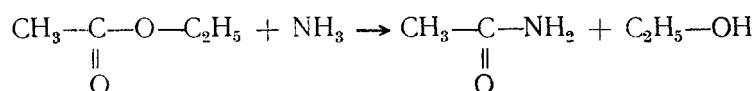
Темп. пл. чистого препарата 81—82°; темп. кип. 222°.

Полученный ацетамид достаточно чист для большинства работ. Вполне чистый продукт может быть получен перекристаллизацией сырого ацетамида из смеси 10 мл бензола с 3 мл уксусноэтилового эфира или из серного эфира.

Ацетамид гигроскопичен; поэтому его нельзя оставлять открытым на воздухе.

## б) Получение из уксусноэтилового эфира

Уксусноэтиловый эфир при взаимодействии с концентрированным водным раствором аммиака подвергается расщеплению (аммонолизу) с образованием ацетамида и этилового спирта



Для получения концентрированного раствора аммиака берут продажный аммиак (25%-ный) и при охлаждении насыщают его газообразным аммиаком.

## Реактивы

Уксусноэтиловый эфир . . . . . 17,6 г или 19,5 мл (0,2 моля)  
Аммиак 25%-ный

В вытяжном шкафу собирают прибор, как показано на рис. 38. В реактивную склянку емкостью около 150 мл, охлаждаемую смесью льда и соли до минус 8—10°, наливают 70 мл раствора аммиака; его насыщают газообразным аммиаком, получающимся при кипячении раствора 25%-ного аммиака (130 мл), находящегося в колбе с обратным холодильником. Реактивную склянку закрывают ватой и насыщение продолжают до тех пор, пока через вату не начнет ощущаться сильный запах аммиака.

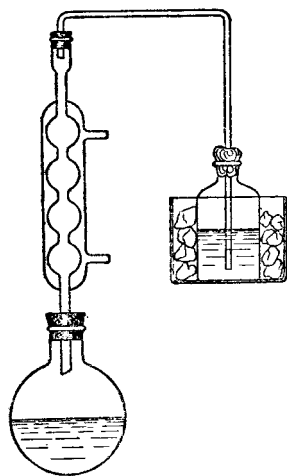


Рис. 38. Прибор для получения концентрированного аммиака.

В склянку к полученному концентрированному раствору аммиака добавляют уксусноэтиловый эфир, собирающийся в виде слоя на дно, и немедленно плотно закупоривают склянку резиновой пробкой. Чтобы пробку не вышибло давлением аммиака, ее привязывают к горлу склянки при помощи бечевки или проволоки. Склянку оставляют стоять в прохладном месте.

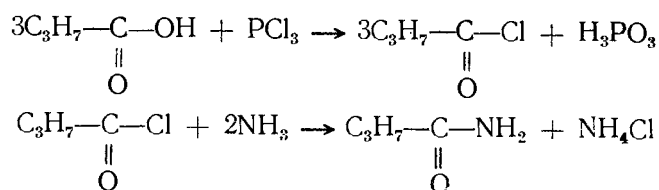
Через сутки находившийся внизу слой эфира исчезает и реакцию можно считать законченной. Содержимое склянки переливают в перегонную колбу, которую соединяют с холодильником, и без термометра под тягой отгоняют аммиак, воду и спирт до тех пор, пока в колбе не останется примерно четвертая часть первоначального объема жидкости.

Остаток переливают в маленькую перегонную колбу, вставляют термометр и продолжают перегонку до тех пор, пока термометр не покажет 190°. Тогда заменяют водяной холодильник коротким воздушным и, используя в качестве приемника небольшую коническую колбу, перегоняют ацетамид, главная масса которого переходит в пределах 210—216°. Частично закристаллизовывающийся на стенках воздушного холодильника ацетамид расплавляют, осторожно подогревая трубку небольшим пламенем горелки. Застывший в приемнике ацетамид нагревают до плавления, переливают в фарфоровую чашку и по охлаждении отжимают кристаллы между листами фильтровальной бумаги, высушивают в эксикаторе и взвешивают.

Выход около 9,5 г.

### 65. Бутирамид

Бутирамид легко получить из масляной кислоты, сначала переводя ее действием треххлористого фосфора в хлорангидрид, а затем обрабатывая последний водным раствором аммиака



Бутирамид, в отличие от амидов высших кислот, хорошо растворим в воде и потому его приходится отделять от образующегося при реакции хлористого аммония при помощи спирта, в котором хлористый аммоний растворяется очень плохо.

#### Реактивы

|                                |                            |
|--------------------------------|----------------------------|
| Масляная кислота . . . . .     | 8,8 г (0,1 моля)           |
| Треххлористый фосфор . . . . . | 3 мл или 4,7 г (0,03 моля) |
| Аммиак 25%-ный . . . . .       | 25 мл (0,3 моля)           |
| Абсолютный спирт; бензол       |                            |

В небольшую колбу помещают масляную кислоту и при перемешивании прибавляют треххлористый фосфор. Затем присоединяют обратный холодильник и нагревают смесь в течение 1 часа на кипящей водяной бане. По охлаждении образовавшийся хлорангидрид отделяют от слоя сиропообразной фосфористой кислоты и из капельной воронки прибавляют его по каплям к 25 мл концентрированного водного раствора аммиака, охлаждаемого в смеси льда и соли. Прибавление хлорангидрида нужно вести с такой скоростью, чтобы из колбы совершенно не выделял-

ся дымок хлористого аммония; смесь оставляют стоять в течение ночи.

На следующий день переливают раствор в фарфоровую чашку и выпаривают досуха на водяной бане. Сухой остаток, состоящий из смеси бутирамида с хлористым аммонием, обрабатывают при подогревании абсолютным спиртом. Спиртовую вытяжку упаривают и в остатке получают бутирамид. Для получения чистого препарата его перекристаллизовывают из бензола. Бутирамид может перегоняться без разложения.

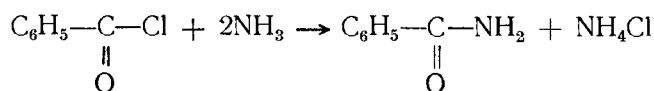
Выход около 7 г.

Темп. пл. 115°; темп. кип. 216°.

Аналогичным образом могут быть получены амиды других кислот.

#### 66. Бензамид

Амид бензойной кислоты получается чрезвычайно легко при взаимодействии хлористого бензоила с аммиаком



Бензамид трудно растворим в воде.

##### Реактивы

|                             |                   |
|-----------------------------|-------------------|
| Хлористый бензоил . . . . . | 1,4 г (0,01 моля) |
| Аммиак 25%-ный . . . . .    | 10 мл (0,12 моля) |

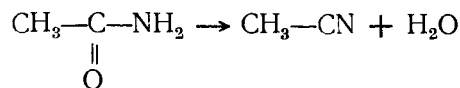
В пробирку наливают аммиак и охлаждают в смеси льда и соли. Затем по каплям при перемешивании прибавляют хлористый бензоил и оставляют стоять в течение нескольких часов. Выпавшие кристаллы бензамида отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из воды.

Темп. пл. чистого препарата 128°.

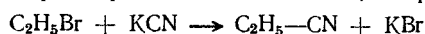
Выход около 0,8 г.

### XVI. ПОЛУЧЕНИЕ НИТРИЛОВ КИСЛОТ ИЗ ИХ АМИДОВ

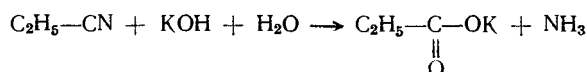
Амиды кислот при нагревании с водоотнимающими средствами отщепляют воду и образуют соответствующие нитрилы, например



Кроме того, нитрилы могут быть получены нагреванием галоидопроизводных со спиртовым раствором цианистого калия, например



Эта реакция часто применяется для синтеза кислот, содержащих на один атом углерода больше по сравнению с исходным галоидопроизводным, так как нитрилы при нагревании с раствором щелочи легко омыляются, образуя соли соответствующих кислот



### 67. Ацетонитрил

#### Реактивы

|                              |                       |
|------------------------------|-----------------------|
| Ацетамид . . . . .           | 10 г (0,17 моля)      |
| Фосфорный ангидрид . . . . . | 15 г (около 0,1 моля) |
| Углекислый калий             |                       |

В маленькую сухую перегонную колбу помещают фосфорный ангидрид и при встряхивании тщательно смешивают его с ацетамидом. Колбу соединяют с коротким холодильником и осторожно нагревают на небольшом светящемся пламени горелки, равномерно обогревая дно колбы. Затем усиливают нагревание и отгоняют ацетонитрил.

Дистиллат смешивают с равным объемом концентрированного раствора углекислого калия и отделяют находящийся в верхнем слое ацетонитрил при помощи маленькой делительной воронки. Чистый продукт получают в результате перегонки из маленькой перегонной колбы, куда для окончательного удаления воды прибавлено немного фосфорного ангидрида.

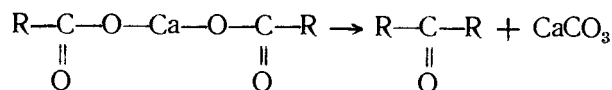
Выход 4,5—5 г.

Темп. кип. 82°.

Ацетонитрил может быть легко омылен в соль уксусной кислоты. Для этого в пробирку помещают 1 мл ацетонитрила, приливают 5 мл 2%-ного раствора щелочи и кипятят. Образующийся при омылении аммиак легко обнаружить по запаху.

## XVII. ПОЛУЧЕНИЕ КЕТОНОВ ПИРОЛИЗОМ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ СОЛЕЙ

Для получения кетонов большое значение имеет метод сухой перегонки кальциевых или бариевых солей карбоновых кислот



Этим путем могут быть получены кетоны как симметричного, так и несимметричного строения. В последнем случае подвергают сухой перегонке тщательно растертую смесь солей двух различных кислот. Однако кетоны несимметричного строения полу-

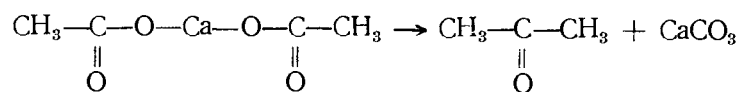
чаются с худшими выходами. При сухой перегонке солей двух-основных кислот получают кетоны циклического строения.

Кетоны могут быть получены не только из солей кислот, но также и из свободных кислот путем пропускания паров последних над нагретым катализатором. В качестве катализаторов применяют железо в виде стружек, цинк в виде цинковой пыли и другие металлы. Каталитическое действие этих металлов сводится, повидимому, к тому, что окись, находящаяся в виде тонкой пленки на поверхности металла, взаимодействует с кислотой, образуя соль. При температуре реакции соль разлагается с образованием кетона и карбоната. Образовавшийся же карбонат при нагревании разлагается и дает  $\text{CO}_2$  и окись металла, которая реагирует далее с новыми количествами кислоты.

## 68. Ацетон

### а) Получение из уксуснокислого кальция

Ацетон получают при нагревании сухого уксуснокислого кальция до  $400^\circ$ ; реакция протекает согласно уравнению



#### Реактивы

|                                    |                  |
|------------------------------------|------------------|
| Уксусная кислота ледяная . . . . . | 30 г (0,5 моля)  |
| Углекислый кальций . . . . .       | 25 г (0,25 моля) |
| Углекислый калий . . . . .         |                  |

Уксусную кислоту помещают в фарфоровую чашку, приливают 40 мл воды и нейтрализуют углекислым кальцием, прибавляя последний небольшими порциями. Полученный раствор выпаривают досуха на водяной бане и для окончательного высушивания нагревают 1 час в сушильном шкафу при  $120^\circ$ .

Сухой уксуснокислый кальций растирают в ступке и насыпают в широкую пробирку из тугоплавкого стекла длиной 30—40 см. Пробирку закрывают пробкой, соединяют при помощи изогнутой стеклянной трубки с нисходящим холодильником, укрепляют в слегка наклонном положении и подогревают на горелке (или, что еще удобнее, нагревают в печи для элементарного анализа). Сначала проводя пламенем горелки вдоль всей пробирки, прогревают ее, следя за тем, чтобы не вызвать пригорания пробки; затем начинают нагревать более энергично нижнюю часть пробирки и, постепенно перемещая пламя горелки, прогревают вышележащие слои уксуснокислого кальция. Время от времени слегка подогревают незаполненную солью верхнюю часть

пробирки, чтобы избежать конденсации паров жидкости; в противном случае нагретая часть пробирки может лопнуть в результате попадания на нее капель конденсата. Нагревание прекращают, когда из холодильника перестанут стекать капли погона.

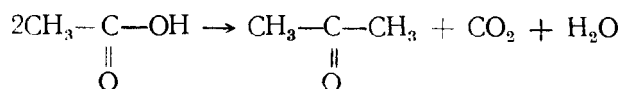
К полученному сырому ацетону прибавляют сухой углекислый калий до резко щелочной реакции, отделяют нижний водный слой при помощи делительной воронки, сушат ацетон прокаленным углекислым калием и перегоняют, собирая фракцию, кипящую в пределах 50—60°.

Выход 7—8 г.

Темп. кип. чистого ацетона 56°; уд. вес  $d_4^{20}$  0,7920; показатель преломления  $n_D^{20}$  1,3590.

б) *Получение путем каталитического разложения уксусной кислоты*

При пропускании над накаливаемыми железными стружками (катализатор) паров уксусной кислоты последняя разлагается согласно уравнению



Реактивы

Уксусная кислота ледяная . . . . . 30 г (0,5 моля)  
Железо (стружки); эфир: соляная кислота (конц.); спирт; углекислый калий

Реакцию проводят в железной трубке диаметром 2 см; трубку изгибают под прямым углом так, чтобы колена ее имели длину 20 и 50 см. В длинное колено трубки насыпают железные стружки, предварительно обезжиренные эфиром, протравленные концентрированной соляной кислотой, промытые дистиллированной водой и спиртом и высушенные. Трубку помещают в газовую или электрическую печь для нагревания трубок таким образом, чтобы короткое колено, направленное вертикально вверх, непосредственно примыкало к краю печи, а длинное колено выдавалось из печи примерно на 20 см (рис. 39). В короткое колено на корковой пробке вставляют капельную воронку (удобно пользоваться воронкой, изображенной на рис. 40, позволяющей следить за прибавлением жидкости). К длинному колену (также при помощи корковой пробки) присоединяют короткий холодильник и приемник (колбу для отсасывания).

В вертикальное колено железной трубки помещают глиняный черепок так, чтобы уксусная кислота капала прямо на него.

Железную трубку нагревают до начала темнокрасного каления (приблизительно до 500—550°) и через капельную воронку медленно, по каплям, приливают уксусную кислоту. На прибавление всего количества уксусной кислоты требуется около 1 часа. Во избежание подгорания пробок концы трубки время от времени охлаждают влажной фильтровальной бумагой.

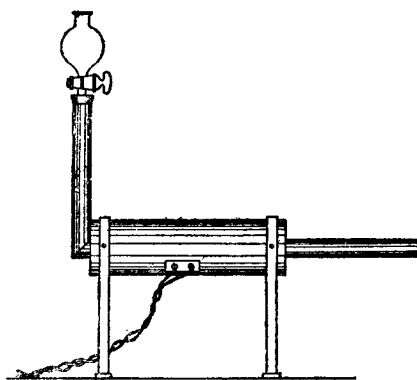


Рис. 39. Печь с трубкой для получения ацетона каталитическим разложением уксусной кислоты.

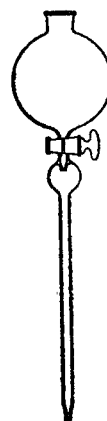
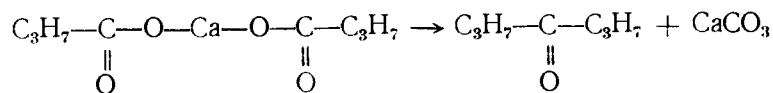


Рис. 40. Капельная воронка.

По окончании процесса приемник отъединяют и к конденсату, содержащему ацетон, непрореагировавшую уксусную кислоту и воду, прибавляют углекислый калий до полной нейтрализации кислоты (щелочная реакция по лакмусу). Всплывший слой ацетона отделяют, сушат безводным углекислым калием и перегоняют. Выход около 10 г.

### 69. Бутирон

Бутирон, или дипропилкетон, получается при сухой перегонке маслянокислого кальция



#### Реактивы

|                                      |                        |
|--------------------------------------|------------------------|
| <i>n</i> -Масляная кислота . . . . . | 44 г (0,5 моля)        |
| Углекислый кальций . . . . .         | 26 г (около 0,25 моля) |
| Углекислый калий . . . . .           |                        |

В колбу, снабженную обратным воздушным холодильником, помещают углекислый кальций, приливают 100 мл воды и при нагревании на водяной бане постепенно прибавляют *n*-масляную кислоту. Нагревание и перемешивание продолжают до тех пор, пока не прекратится выделение углекислого газа. Затем содержимое колбы переносят в фарфоровую чашку и выпаривают досуха на водяной бане. Для окончательного высушивания полученной соли чашку ставят на 1 час в нагретый до 120° сушильный шкаф. При помощи шпателя сухой маслянокислый кальций соскабливают со стенок чашки, крупные куски измельчают в ступке и помещают в реторту или в широкоую, запаянную с одного конца трубку из тугоплавкого стекла. Сухую перегонку и дальнейшую обработку бутирона ведут, как при получении ацетона.

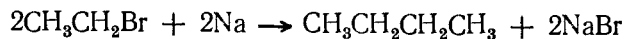
Выход около 9 г.

Темп. кип. бутирона 143°; уд. вес  $d_4^{22}$  0,8160; показатель преломления  $n_D^{22}$  1,4073.

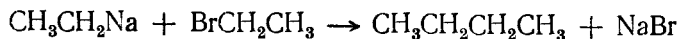
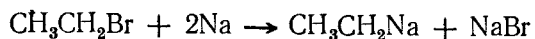
Аналогичным образом из изомасляной кислоты получают диизопропилкетон, темп. кип. которого 124°.

### XVIII. СИНТЕЗ УГЛЕВОДОРОДОВ

Синтез предельных углеводородов может быть осуществлен путем воздействия металлического натрия на галоидопроизводные углеводородов жирного ряда, например



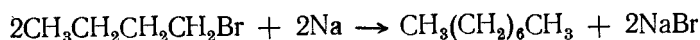
При этом в качестве промежуточного продукта образуется натрийорганическое соединение, которое реагирует затем со второй молекулой галоидопроизводного



Эта реакция может применяться также и для получения углеводородов жирноароматического и ароматического рядов. Однако при синтезе чисто ароматических углеводородов этот метод дает обычно малоудовлетворительные выходы, и лучшие результаты получаются при нагревании ароматических галоидопроизводных с порошком металлической меди (или медной бронзы). Для реакции можно взять также смесь хлорной меди и металлического магния. В некоторых случаях для синтеза углеводородов из галоидопроизводных применяют и другие металлы, например серебро.

70. *n*-Октан

Октан получается при действии металлического натрия на нормальный бромистый бутил



## Реактивы

Бромистый бутил\* . . . . . 41 г (0,3 моля)  
 Натрий металлический . . . . . 10 г (0,43 граммома)  
 Спирт; серная кислота; бикарбонат натрия; хлористый кальций

Весь прибор должен быть тщательно высушен.

Круглодонную колбу емкостью 200 мл соединяют с обратным холодильником; верхний конец холодильника закрывают пробкой с двумя отверстиями, в одно из них вставляют маленькую капельную воронку, а в другое—Г-образно изогнутую стеклянную трубку, соединенную с хлоркальциевой трубкой. В колбу помещают хорошо очищенный (от покрывающей его корки) и нарезанный мелкими ломтиками металлический натрий\*\* и через воронку приливают бромистый бутил со скоростью 20—30 капель в минуту. Время от времени энергично перемешивают содержимое колбы (холодильник должен быть неплотно укреплен в зажиме), чтобы избежать чрезмерного повышения температуры, периодически охлаждают колбу, погружая ее в холодную воду. Для окончания реакции реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 1 часа.

Дав колбе несколько охладиться, заменяют обратный холодильник нисходящим и, нагревая колбу на масляной бане, отгоняют октан до тех пор, пока не перестанут переходить капли погона (к концу перегонки повышают температуру бани до 170°). Сырой октан обычно содержит небольшую примесь непрореагировавшего бромида; его можно обнаружить, нагревая несколько капель полученного продукта с 1—2 мл спиртового раствора азотнокислого серебра. В присутствии бромистого бутила появляется муть за счет образования бромистого серебра. Если бромид обнаружен, то полученный продукт нагревают на водяной бане (в колбе, снабженной обратным холодильником) с несколькими кусочками металлического натрия до тех пор, пока свежая поверхность натрия не перестанет окрашиваться в синий цвет.

Октан сливают с остатков натрия и прибавляют к натрию минимальное количество 95%-ного спирта, достаточное для пол-

\* Бромистый бутил должен быть хорошо высушен над хлористым кальцием и перегнан.

\*\* Во избежание окисления натрия его очищают от корки и режут в толстостенной стеклянной чашке (кристаллизаторе) под слоем абсолютного эфира (см. стр. 167).

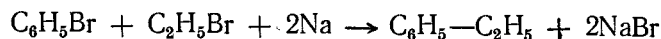
ного превращения его в алкоголь. Затем прибавляют 20 мл воды, приливают к раствору ранее слитый октан и при помощи делительной воронки отделяют слой октана. Его промывают последовательно два раза 15 мл концентрированной серной кислоты, водой, раствором бикарбоната натрия и снова водой, сушат над хлористым кальцием и перегоняют.

Темп. кип. чистого *n*-октана 125,5°.

Остатки натрия после реакции во избежание опасного взрыва ни в коем случае нельзя выбрасывать в раковину или в кислотный горшок. Их нужно обработать 95%-ным спиртом до тех пор, пока они полностью не растворятся в нем.

### 71. Этилбензол

Этилбензол получают действием металлического натрия на смесь бромбензола и бромистого этила



Бромистый этил вводят в реакцию в некотором избытке, так как часть его расходуется на побочные реакции (образование бутана и этилена). Реакцию проводят в среде абсолютного эфира. Исходные вещества и прибор должны быть тщательно высушены; в частности, эфир не должен взаимодействовать с натрием с выделением пузырьков водорода.

#### Реактивы

|                                |                           |
|--------------------------------|---------------------------|
| Бромбензол . . . . .           | 32 г (0,2 моля)           |
| Бромистый этил . . . . .       | 32 г (около 0,3 моля)     |
| Натрий металлический . . . . . | 12 г (около 0,5 граммота) |
| Абсолютный эфир*               |                           |

В круглодонную колбу емкостью 250—300 мл приливают 70 мл абсолютного эфира и прибавляют тщательно очищенный от корки и нарезанный тонкими ломтиками натрий. Затем прибавляют смесь бромбензола и бромистого этила и соединяют колбу с обратным шариковым холодильником. В случае вскипания жидкости колбу охлаждают, погружая в баню с холодной водой. Реакционную смесь оставляют стоять в течение ночи. На следующий день заменяют обратный холодильник нисходящим и отгоняют эфир на водяной бане. Затем, заменив водяной холодильник воздушным, отгоняют этилбензол, осторожно нагревая колбу светящимся пламенем горелки или, лучше, на масляной бане. Этилбензол перегоняют еще раз из колбы с небольшим дефлегматором, собирая фракцию, переходящую в пределах 132—136°.

\* Приготовление его—см. стр. 167.

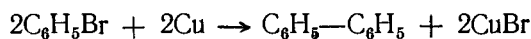
Выход около 15 г.

Темп. кип. чистого этилбензола 136,3°.

Остатки натрия обрабатывают 95%-ным спиртом.

## 72. Дифенил

Дифенил получают, действуя на бромбензол смесью хлорной меди и металлического магния



Реакцию ведут в абсолютном эфире.

### Реактивы

Бромбензол . . . . . 16 г (0,1 моля)  
Хлорная медь безводная\* . . . . . 14 г (около 0,1 моля)  
Магний металлический (стружки) . . . . . 2,5 г (около 0,1 грамма)  
Абсолютный эфир\*\*, соляная кислота; хлористый кальций

В круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным шариковым холодильником, помещают магний, приливают 75 мл абсолютного эфира, затем прибавляют хлорную медь и бромбензол и энергично перемешивают содержимое колбы (холодильник должен быть неплотно укреплен в зажиме штатива). Если реакция пойдет слишком бурно, то погружают колбу на короткое время в холодную воду. Когда кипение эфира прекратится, начинают нагревать колбу на водяной бане и поддерживают реакцию смесь в состоянии кипения 2 часа.

По охлаждении приливают в колбу 50 мл ледяной воды и подкисляют охлажденной льдом 10%-ной соляной кислотой (около 40 мл). Эфирный слой отделяют, а водный слой еще раз обрабатывают эфиром (не абсолютным!) в делительной воронке. Соединенные эфирные вытяжки промывают небольшим количеством воды для удаления следов меди и сушат над хлористым кальцием. Эфир отгоняют на водяной бане и в остатке получают дифенил.

Для получения вполне чистого препарата дифенил перегоняют, нагревая колбу на голом огне и присоединив приемник непосредственно к отводной трубке колбы без холодильника.

Выход около 6 г.

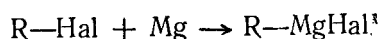
Темп. пл. 70°; темп. кип. 254°.

\* Получают нагреванием двухводной хлорной меди сначала в сушильном шкафу, а затем на маленьком пламени горелки (в тигле) до прекращения растрескивания кристаллов.

\*\* Приготовление его—см. стр. 167.

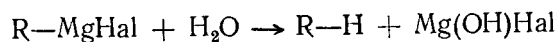
## XIX. СИНТЕЗЫ ПО РЕАКЦИИ ГРИНЬЯРА

Гриньяром было показано, что в присутствии абсолютного эфира галогидопроизводные углеводородов как жирного, так и ароматического ряда реагируют с металлическим магнием, образуя галогидмагнийорганические соединения (обычно называемые просто магнийорганическими соединениями)



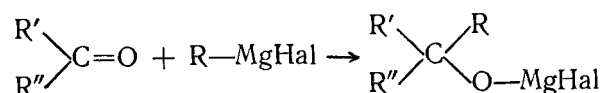
Эти соединения отличаются большей химической активностью и способны вступать в разнообразные реакции.

Водой магнийорганические соединения разлагаются с образованием соответствующих углеводородов

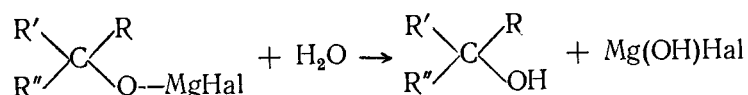


Аналогично действуют спирты и карбоновые кислоты.

Особенно важной является реакция присоединения магнийорганических соединений к карбонильной группе, например



Полученные продукты разлагаются водой согласно уравнению



Реакции магнийорганических соединений играют исключительно большую роль в органической химии, так как они могут быть использованы для синтеза самых разнообразных соединений.

Так, при помощи магнийорганических соединений могут быть получены:

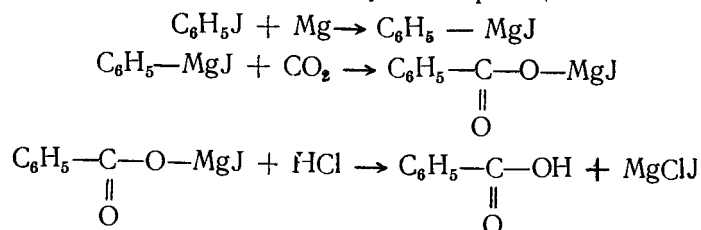
|                     |       |                |   |                       |
|---------------------|-------|----------------|---|-----------------------|
| карбоновые кислоты— | путем | взаимодействия | с | углекислым газом      |
| первичные спирты    | »     | »              | » | муравьиным альдегидом |
| вторичные спирты    | »     | »              | » | другими альдегидами   |
| третичные спирты    | »     | »              | » | кетонами              |
| кетонны             | »     | »              | » | нитрилами             |

и многие органические соединения других классов.

Так как магнийорганические соединения легко разлагаются водой (и спиртами) с образованием углеводородов, то все исходные вещества и прибор должны быть тщательно высушены. Особое внимание надо обратить на тщательное освобождение эфира от обычно присутствующих следов влаги и спирта.

## 73. Бензойная кислота

Бензойная кислота может быть получена из иодбензола (или бромбензола) в результате следующих реакций



Образованию магнийорганических соединений способствует присутствие небольшого количества иода.

## Реактивы

|                                                     |                      |
|-----------------------------------------------------|----------------------|
| Иодбензол . . . . .                                 | 20,4 г (0,1 моля)    |
| или бромбензол . . . . .                            | 15,7 г               |
| Магний металлический (стружки или опилки) . . . . . | 2,4 г (0,1 граммота) |
| Углекислый газ (из баллона или из аппарата Киппа)   |                      |
| Абсолютный эфир; иод; соляная кислота; едкий натр   |                      |

В колбу емкостью 200 мл, соединенную с обратным холодильником\* и капельной воронкой (см. рис. 41, стр. 168), помещают магний и кристаллик иода. Через капельную воронку приливают около 20 мл смеси, состоящей из указанного количества иодбензола (или бромбензола) и 40 мл абсолютного эфира. Колбу погружают в горячую воду и нагревают до начала реакции, на что требуется обычно 15—20 мин. Остаток смеси приливают по каплям таким образом, чтобы эфир все время кипел. После этого удаляют баню с горячей водой, а колбу, для защиты от потери тепла, обертывают сухим полотенцем. Приблизительно через 2 часа большая часть магния растворяется и кипение эфира прекращается, после чего колбу нагревают еще в течение получаса на водяной бане.

По окончании реакции колбу охлаждают водой со льдом. Затем удаляют холодильник и при непрерывном охлаждении пропускают через эфирный раствор не слишком сильную струю углекислого газа; углекислый газ высушивают, пропуская через две промывные склянки с концентрированной серной кислотой; пропускание его продолжают в течение 2—3 час. В результате реакции жидкость в колбе разделяется на два слоя: верхний, — состоящий из эфира, и нижний — тяжелый и малоподвижный, представляющий собой продукт реакции.

В колбу бросают несколько кусочков чистого льда, постепенно, при охлаждении, прибавляют смесь 15 мл концентрирован-

\* Холодильник закрывают хлоркальциевой трубкой.

Выход сырого продукта 6 г.

**Получение абсолютного эфира.** Абсолютный эфир готовят следующим способом. Продажный эфир промывают насыщенным раствором хлористого кальция и сушат над прокаленным хлористым кальцием (около 120 г хлористого кальция на 1 л эфира) в течение нескольких дней; фильтруют через складчатый фильтр в сухую склянку и добавляют тонко нарезанный металлический натрий. Склянку плотно закрывают корковой пробкой, в которую вставлена хлоркальцевая трубка. Эфир можно считать сухим, если при прибавлении свежих кусочков натрия не наблюдается выделения водорода. Высушенный таким образом эфир можно непосредственно применять для реакции Гриньяра. В случае необходимости его можно перегнать над металлическим натрием, принимая меры предосторожности против попадания влаги из воздуха (применик должен сообщаться с атмосферой через хлоркальцевую трубку), как это описано при получении абсолютного спирта.

#### 74. Фенилуксусная кислота

$$\begin{aligned} \text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{Cl} + \text{Mg} &\rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—MgCl} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—MgCl} + \text{CO}_2 &\rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—C(=O)—O—MgCl} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—C(=O)—O—MgCl} + \text{HCl} &\rightarrow \\ &\rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—C(=O)—OH} + \text{MgCl}_2 \end{aligned}$$

Хлористый бензил . . . . . 12,7 г (0,1 моли)  
Магний металлический (стружки) . . . . . 2,4 г (0,1 грамматомы)  
Углекислый газ (из баллона или из аппарата Киппа)  
Абсолютный эфир; иод; соляная кислота; едкий натр

В колбу, соединенную с обратным холодильником и капельной воронкой (рис. 41), помещают магний и кристаллик иода.

Через капельную воронку приливают около 15 мл смеси, состоящей из указанного количества хлористого бензила и 50 мл абсолютного эфира. Колбу погружают в горячую воду и держат в ней до тех пор, пока не начнется реакция (слабое кипение эфира). Затем по каплям приливают остаток смеси с такой скоростью, чтобы все время поддерживалось кипение эфира. Для окончания реакции смесь нагревают еще некоторое время на водяной бане, пока большая часть магния не растворится.

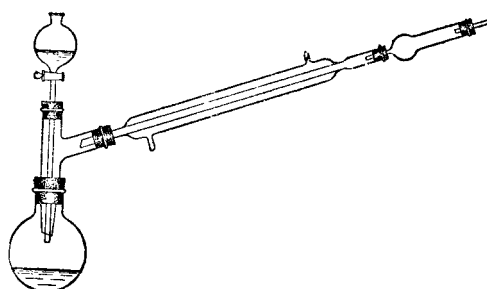


Рис. 41. Прибор для получения магнийорганического соединения.

По окончании реакции в охлажденный раствор пропускают не слишком сильную струю сухого углекислого газа. За счет тепла, выделяющегося при реакции, эфир начинает кипеть и окончание его кипения служит признаком конца реакции. Полученный продукт разлагают ледяной водой и прибавляют разбавленную соля-

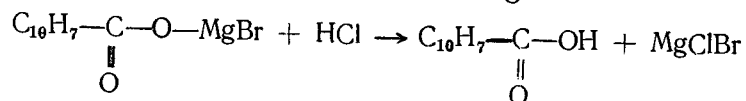
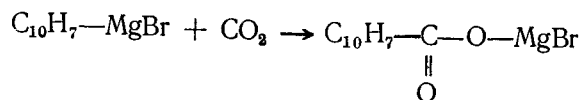
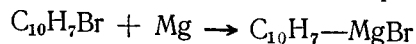
ную кислоту до кислой реакции (по конго красному); после этого добавляют немного эфира (если он сильно испарился во время реакции), хорошо перемешивают и в делительной воронке отделяют эфирный слой. Его обрабатывают разбавленным раствором едкого натра, извлекая фенилуксусную кислоту. Щелочной раствор отделяют от эфира и подкисляют 10%-ной соляной кислотой. Выпавшую фенилуксусную кислоту отфильтровывают и перекристаллизовывают из горячей воды.

Выход около 8 г.

Темп. пл. 76,9°.

#### 75. $\alpha$ -Нафтойная кислота

Синтез нафтойной кислоты из  $\alpha$ -бромнафталина протекает аналогично синтезу бензойной кислоты из бромбензола



## Реактивы

α-Бромнафталин . . . . . 10,4 г (0,05 моля)  
 Магний металлический (стружки) . . . . . 1,2 г (0,05 грамматома)  
 Углекислый газ (из баллона или из аппарата Киппа)  
 Абсолютный эфир; иод; серная кислота; едкий натр; спирт

Аппаратура и ход работы те же, что применяются при синтезе бензойной кислоты.

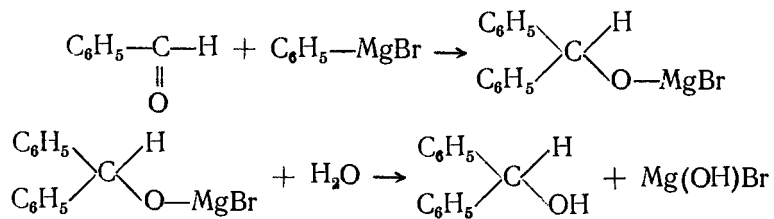
α-Бромнафталин и магний (добавить кристаллик иода или несколько капель бромистого этила для облегчения реакции) нагревают на водяной бане с 25 мл абсолютного эфира до тех пор, пока не растворится почти весь магний. В охлажденный раствор пропускают сухой углекислый газ до прекращения его поглощения. Реакционную смесь выливают в холодную разбавленную серную кислоту и встряхивают в делительной воронке с эфиром (так как часть эфира испаряется во время пропускания углекислого газа, то, если нужно, добавляют еще немного эфира). Из эфирного раствора извлекают нафтойную кислоту разбавленным раствором едкого натра; щелочной раствор отделяют и подкисляют 10%-ной серной кислотой. Выделившуюся нафтойную кислоту отсасывают и перекристаллизовывают из горячего 25%-ного спирта.

Выход около 6,5—7 г.

Темп. пл. 159—160°.

## 76. Дифенилкарбинол (бензгидрол)

Дифенилкарбинол, являющийся вторичным спиртом, образуется при взаимодействии магнийбромфенила с бензойным альдегидом



## Реактивы

Бромбензол . . . . . 19 г (0,12 моля)  
 Магний металлический (стружки) . . . . . 3 г (0,12 грамматома)  
 Бензальдегид . . . . . 10,6 г (0,1 моля)  
 Абсолютный эфир; иод; соляная кислота; бисульфит натрия; углекислый натрий; хлористый кальций; лигроин

В круглодонную колбу емкостью 300—500 мл помещают магний вместе с несколькими кристалликами иода и при помощи двурогой насадки соединяют колбу с обратным холодильником и

капельной воронкой (см. рис. 41, стр. 168). Верхнее отверстие холодильника закрывают хлоркальциевой трубкой. Через капельную воронку приливают в колбу около 15 мл смеси, полученной растворением бромбензола в 50 мл абсолютного эфира; чтобы вызвать реакцию, колбу погружают в теплую воду. Остаток смеси приливают по каплям таким образом, чтобы эфир все время слабо кипел. Если реакция пойдет слишком бурно, то охлаждают колбу холодной водой. Для полного окончания реакции нагревают колбу на водяной бане до тех пор, пока магний почти полностью не растворится.

После этого охлаждают раствор, погружая колбу в ледяную воду, и быстро, по каплям, при непрерывном перемешивании приливают раствор свежеперегнанного бензальдегида в 15 мл абсолютного эфира. Чтобы довести реакцию до конца, нагревают 15 мин. на водяной бане. По охлаждении разлагают образовавшийся продукт присоединения, прибавляя 20—30 г льда; выделившуюся при этом основную соль магния растворяют или в соляной кислоте (10 мл концентрированной кислоты и 10 мл воды), или в насыщенном растворе хлористого аммония. Эфирный слой отделяют, а водный раствор снова обрабатывают в делительной воронке небольшим количеством эфира.

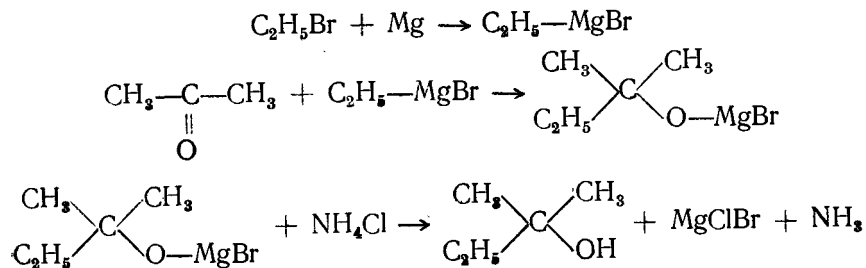
Соединенные эфирные вытяжки длительно и энергично взбалтывают с 5 мл 40%-ного раствора бисульфита натрия для удаления небольших количеств непрореагировавшего бензальдегида. Раствор бисульфита сливают, а эфирный слой для удаления растворенного сернистого газа взбалтывают с небольшим количеством раствора углекислого натрия и сушат над хлористым кальцием. После отгонки эфира получают бензгидрол в виде маслообразного остатка, застывающего при охлаждении. Его перекристаллизовывают из лигроина.

Выход около 10 г.

Темп. пл. 68°.

#### 77. Диметилэтилкарбинол (2-метилбутанол-2)

Третичный амиловый спирт, или диметилэтилкарбинол, получается в результате следующих реакций:



Как и при других реакциях с магниорганическими соединениями, успех работы зависит от сухости исходных веществ и аппаратуры. Ацетон сушат над безводным углекислым калием, бромистый этил—над хлористым кальцием.

#### Реактивы

|                                                           |                            |
|-----------------------------------------------------------|----------------------------|
| Бромистый этил . . . . .                                  | 16 мл или 23 г (0,21 моля) |
| Магний металлический (стружки) . . . . .                  | 4,8 г (0,2 грамматомы)     |
| Ацетон . . . . .                                          | 15 мл или 12 г (0,2 моля)  |
| Абсолютный эфир; иод; хлористый аммоний; углекислый калий |                            |

В полулитровую круглодонную колбу помещают сухие магниевые стружки и соединяют колбу при помощи двурогой насадки с обратным холодильником и капельной воронкой (см. рис. 41, стр. 168). Верхний конец холодильника закрывают хлоркальциевой трубкой. В колбу вливают 25 мл абсолютного эфира и затем через капельную воронку постепенно приливают смесь бромистого этила и 15 мл абсолютного эфира. После прибавления первой небольшой порции обычно начинается энергичная реакция. Если реакция сама собой не начинается, то нагревают колбу рукой или прибавляют маленький кристаллик иода, на короткое время вынимая пробку с капельной воронкой. Если реакция пойдет слишком бурно, то прекращают на некоторое время прибавление бромистого этила и охлаждают колбу холодной водой.

По окончании реакции, когда почти весь магний растворится, прибавляют еще 50 мл абсолютного эфира и осторожно при перемешивании и охлаждении колбы ледяной водой приливают смесь ацетона с 10 мл абсолютного эфира. Прибавление каждой капли смеси сопровождается энергичной реакцией, причем образуется белый осадок; сначала он растворяется при перемешивании, а затем оседает в виде вязкой голубовато-серой массы.

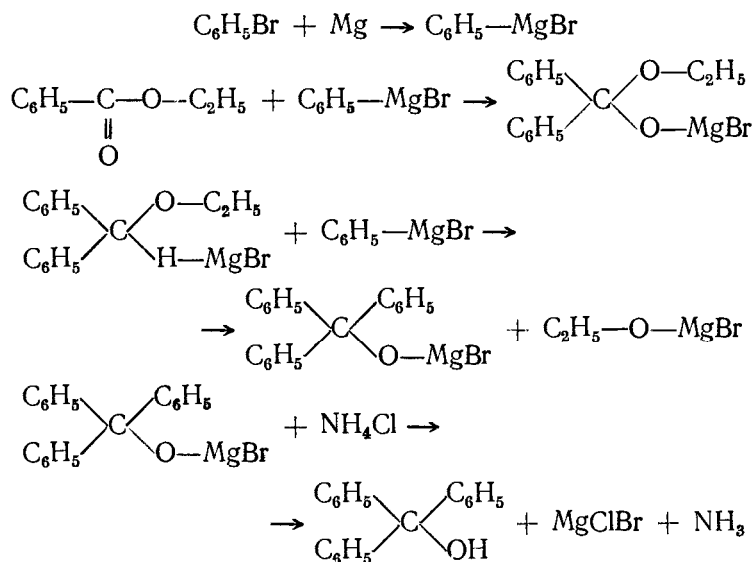
После того как весь ацетон прибавлен, разлагают образовавшийся продукт присоединения, осторожно прибавляя по каплям при перемешивании и охлаждении раствор 26 г хлористого аммония в 100 мл воды. Эфирный слой отделяют, а водный раствор еще два раза обрабатывают в делительной воронке небольшими порциями эфира. Соединенные эфирные вытяжки сушат безводным углекислым калием и отгоняют эфир на водяной бане до тех пор, пока термометр не покажет 70°. Остаток фракционируют из маленькой перегонной колбы, собирая фракции, кипящие в пределах: 1) 70—95°, 2) 95—105° и 3) 105—110°; эти фракции перегоняют еще раз и выделяют фракцию, переходящую при 100—104°. Если перегонку вести с применением небольшой колонки, то можно сразу выделить нужную фракцию.

Выход 8—9 г.

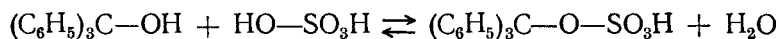
Темп. кип. чистого диметилэтилкарбинола 101,8°; уд. вес  $d_{15}^{15}$  0,8144.

### 78. Трифенилкарбинол

Трифенилкарбинол получается в результате взаимодействия магнийбромфенила с этиловым эфиром бензойной кислоты, причем с молекулой эфира последовательно реагируют 2 молекулы магнийорганического соединения. Приведенные ниже уравнения иллюстрируют путь получения трифенилкарбинола из бромбензола и бензойноэтилового эфира:



Трифенилкарбинол—производное трифенилметана—обладает рядом своеобразных свойств. В частности, он является слабым основанием. При действии концентрированных кислот он дает соли, окрашенные в желтый цвет (явление галохромии)



Избытком воды эти соли разлагаются.

Явление галохромии объясняется наличием ионной связи между остатком  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$  и остатком кислоты

#### Реактивы

|                                                |                   |
|------------------------------------------------|-------------------|
| Бромбензол . . . . .                           | 19 г (0,12 моля)  |
| Бензойноэтиловый эфир . . . . .                | 7,5 г (0,05 моля) |
| Магний металлический (стружки) . . . . .       | 3 г (0,12 грамма) |
| Абсолютный эфир; вод; хлористый аммоний; спирт |                   |

Прибор собирают, как показано на рис. 41 (стр. 168). В круглодонную колбу емкостью 250—300 мл помещают магний и кристаллик иода и, приливая раствор бромбензола в 50 мл абсолютного эфира, получают фенилмагниибромид, как было описано при дифенилкарбиноле.

К охлажденному раствору фенилмагниибромиды через капельную воронку прибавляют по каплям раствор бензойноэтилового эфира в 10 мл абсолютного эфира и затем нагревают на водяной бане в течение 1 часа (эфир должен слабо кипеть). Охлаждают колбу, погружая ее в баню с ледяной водой, и разлагают продукт присоединения насыщенным раствором 15 г хлористого аммония. Раствор хлористого аммония постепенно приливают через капельную воронку при перемешивании жидкости.

От реакционной смеси отгоняют с водяным паром эфир, бромбензол (взятый в небольшом избытке) и дифенил (побочный продукт реакции). Оставшийся в колбе трифенилкарбинол (в виде зернистой массы желтого цвета) отсасывают и перекристаллизовывают из горячего спирта (около 50 мл); трифенилкарбинол кристаллизуется в виде бесцветных призм.

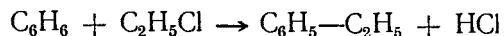
Выход около 10 г.

Темп. пл. 162°.

Явление галохромии можно наблюдать в следующем опыте. Кристаллик трифенилкарбинола вносят в пробирку с 2 мл концентрированной серной кислоты. Появляется желтое окрашивание. При разбавлении водой окраска исчезает и выпадает бесцветный карбинол.

## XX. СИНТЕЗЫ ПО РЕАКЦИИ ФРИДЕЛЯ—КРАФТСА

Фриделем и Крафтсом было показано, что ароматические углеводороды в присутствии безводного хлористого алюминия реагируют с галоидными алкилами с отщеплением хлористого водорода и замещением атома водорода ядра на соответствующий радикал\*, например

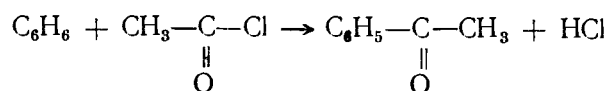


Реакции Фриделя—Крафтса обычно сопровождаются побочными процессами, в результате чего образуется ряд продуктов (например, замещению на алкильную группу подвергается не один, а несколько атомов водорода ядра).

---

\* Большую роль в усовершенствовании реакций Фриделя—Крафтса и в выяснении механизма их протекания сыграли работы Г. Г. Густавсона.

Более гладко реакции идут с хлорангидридами кислот, приводя к образованию кетонов



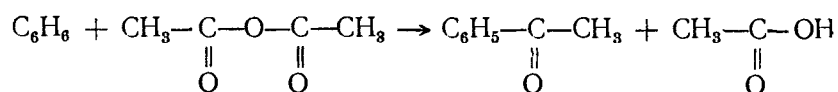
Часто получают еще лучшие результаты, если вместо хлорангидрида в реакцию вводят ангидрид кислоты.

Кроме хлористого алюминия, подобным, хотя и более слабым, каталитическим действием обладает хлорное железо.

При синтезах по методу Фриделя—Крафтса успех работы зависит от сухости всех исходных веществ и аппаратуры. Большое значение имеет качество хлористого алюминия; желательно пользоваться свежевозогнанным хлористым алюминием.

### 79. Ацетофенон

Ацетофенон образуется при взаимодействии бензола с уксусным ангидридом (или хлористым ацетилом) в присутствии безводного хлористого алюминия, согласно уравнению



Так как хлористый алюминий дает с получающимся кетоном устойчивое комплексное соединение, то в реакцию приходится вводить значительный избыток  $\text{AlCl}_3$ . Точно так же в большом избытке берется и бензол, играющий роль не только одного из реагирующих веществ, но и растворителя.

#### Реактивы

|                                                      |                            |
|------------------------------------------------------|----------------------------|
| Бензол . . . . .                                     | 40 мл или 35 г (0,45 моля) |
| Уксусный ангидрид . . . . .                          | 10,2 г (0,1 моля)          |
| Хлористый алюминий . . . . .                         | 32 г (0,24 моля)           |
| Соляная кислота; эфир; едкий натр; хлористый кальций |                            |

Круглодонную колбу емкостью 250—300 мл соединяют при помощи двурогой насадки с обратным холодильником и капельной воронкой (см. рис. 41, стр. 168). Холодильник закрывают хлоркальциевой трубкой, к наружному концу которой присоединяют изогнутую стеклянную трубку, опущенную в колбу с водой для поглощения хлористого водорода; конец трубки должен находиться примерно на 1 см над поверхностью воды, в противном случае вода может быть втянута внутрь прибора (см. рис. 30, стр. 59). В колбу помещают указанное количество бензола, вы-

сушенного над металлическим натрием, и хлористый алюминий. Затем при постоянном перемешивании в течение 20 мин. прибавляют через капельную воронку уксусный ангидрид. Тотчас же начинается реакция, сопровождающаяся разогреванием смеси и бурным выделением хлористого водорода. Реакцию заканчивают, нагревая смесь в течение получаса на водяной бане при частом перемешивании (при работе с большими количествами целесообразно применять механическую мешалку с ртутным затвором во избежание попадания в прибор влаги из воздуха).

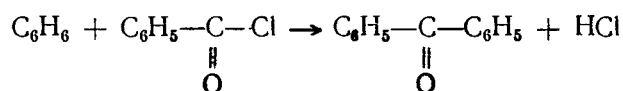
Охлажденный раствор выливают на лед и растворяют выпавшие основные соли алюминия, прибавляя концентрированную соляную кислоту. Смесь переносят в делительную воронку, прибавляют немного эфира и отделяют бензольно-эфирный слой. Водный раствор еще раз взбалтывают с небольшим количеством эфира; соединенные эфирные вытяжки промывают в делительной воронке раствором едкого натра и сушат хлористым кальцием. Растворители—эфир и бензол—отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют в вакууме.

Выход 8—10 г.

Темп. пл. ацетофенона 19,6°; темп. кип. 88° при 12 мм давления и 202° при 760 мм давления; уд. вес  $d_{15}^{15}$  1,0329; показатель преломления  $n_D^{19,6}$  1,5342.

## 80. Бензофенон

Бензофенон получается в результате взаимодействия бензола с хлористым бензоилом



### Реактивы

|                                                      |                            |
|------------------------------------------------------|----------------------------|
| Бензол . . . . .                                     | 55 мл или 48 г (0,62 моля) |
| Хлористый бензоил . . . . .                          | 14 г (0,1 моля)            |
| Хлористый алюминий . . . . .                         | 15 г (0,11 моля)           |
| Соляная кислота; эфир; едкий натр; хлористый кальций |                            |

Прибор собирают так же, как при получении ацетофенона. В колбу вносят хлористый алюминий и бензол. Затем при взбалтывании постепенно приливают через капельную воронку хлористый бензоил. Реакцию заканчивают, нагревая колбу на водяной бане до тех пор, пока почти не прекратится выделение хлористого водорода. После охлаждения к содержимому колбы при помешивании постепенно прибавляют 150 мл воды и несколько

кусочков льда, подкисляют концентрированной соляной кислотой и отгоняют бензол с водяным паром. Отгонка заканчивается приблизительно через 20 мин.

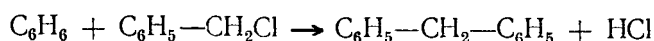
Оставшуюся в колбе смесь охлаждают и экстрагируют эфиром; эфирный раствор промывают слабым раствором едкого натра, затем водой и сушат хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток перегоняют из перегонной колбы с низко припаянной отводной трубкой без холодильника.

Выход около 13 г.

Темп. пл. 48°; темп. кип. 306°.

### 81. Дифенилметан

Получение дифенилметана является примером применения реакции Фриделя—Крафтса для синтеза углеводородов ароматического ряда



#### Реактивы

|                                                   |                            |
|---------------------------------------------------|----------------------------|
| Бензол . . . . .                                  | 50 мл или 43 г (0,56 моля) |
| Хлористый бензил . . . . .                        | 12,7 г (0,1 моля)          |
| Хлористый алюминий . . . . .                      | 5 г (0,036 моля)           |
| Соляная кислота; едкий натр; натрий металлический |                            |

Прибор собирают так же, как при получении ацетофенона. В колбу наливают бензол и прибавляют тщательно измельченный хлористый алюминий. Затем через капельную воронку при помешивании постепенно приливают хлористый бензил.

По окончании реакции в колбу прибавляют 40 г толченого льда. Добавив концентрированной соляной кислоты, жидкость переливают в делительную воронку и отделяют верхний бензольный слой, содержащий растворенный дифенилметан; его промывают раствором едкого натра, а затем водой.

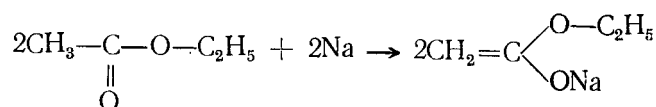
Бензольный раствор, не высушивая, перегоняют из небольшой колбы. Сначала отгоняется бензол с небольшим количеством воды. Когда весь бензол отгонится, перегонку прерывают, отъединяют холодильник и перегоняют дифенилметан без холодильника, вставив конец трубки перегонной колбы непосредственно в приемник, погруженный в чашку с холодной водой. Если продукт окрашен или не застывает нацело при охлаждении, его следует перегнать еще раз, прибавив 2—3 маленьких кусочка металлического натрия. Еще более чистый продукт получается при перегонке в вакууме.

Выход 10—11 г.

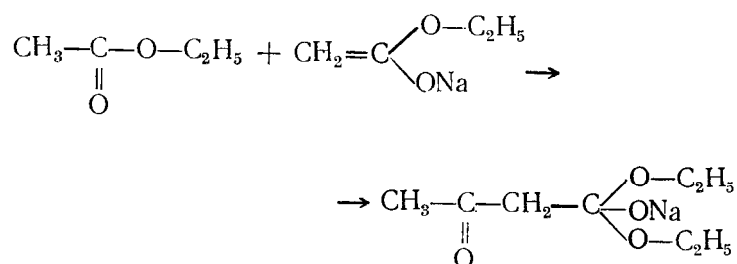
Запах дифенилметана напоминает запах апельсиновой корки; темп. пл. дифенилметана 27°; темп. кип. 145° при 22 мм давления и 262° при 760 мм давления.

## XXI. СЛОЖНОЭФИРНЫЕ КОНДЕНСАЦИИ

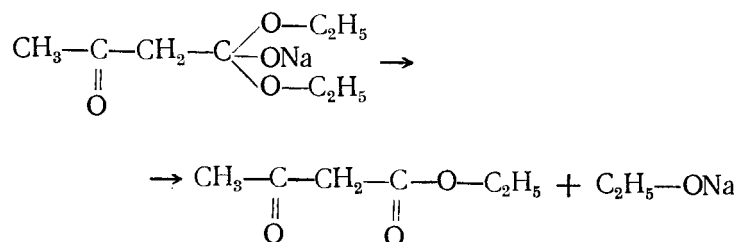
Сложные эфиры в присутствии металлического натрия способны энолизироваться; образующиеся энолы дают с натрием соответствующие энولاتы, например:



Двойная связь в таких энолатах исключительно реакционно-способна, обуславливая их склонность к разнообразным реакциям присоединения; в частности, легко происходит присоединение другой молекулы сложного эфира

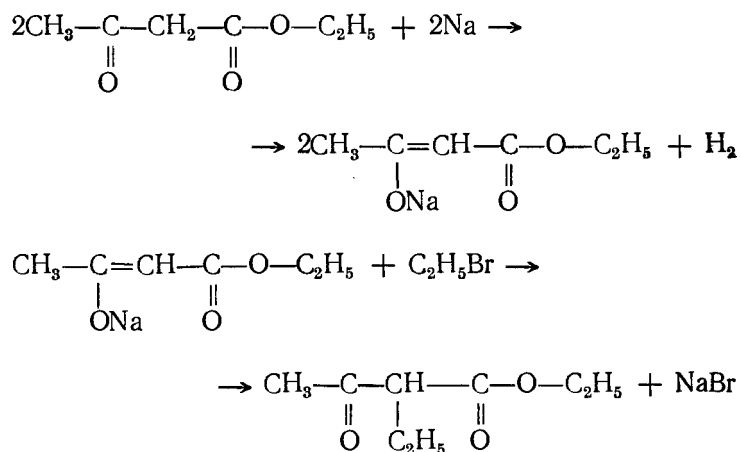


Из полученного продукта присоединения путем отщепления алкоголята натрия образуется ацетоуксусный эфир

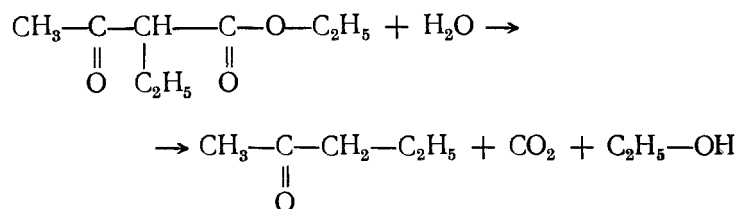


Эта реакция имеет общее значение и позволяет получать конденсацией двух молекул сложного эфира соответствующие эфиры β-кетокислот. Аналогичным образом при конденсации эфиров дикарбоновых кислот получают циклические кетокислоты, а при конденсации эфиров с энолатами кетонов образуются β-дикетоны.

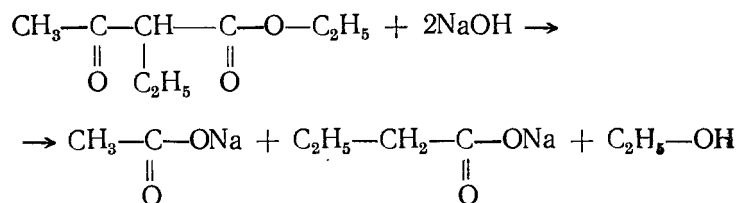
Ацетоуксусный эфир имеет большое применение при различных синтезах, так как его натриевое соединение легко взаимодействует с галогидными алкилами, образуя продукты замещения водорода в группе  $\text{CH}_2$  на соответствующие радикалы, например



Полученный продукт может подвергаться так называемому кетонному и кислотному разложению. При нагревании с минеральными кислотами имеет место кетонное разложение с образованием метилпропилкетона



При нагревании с концентрированным раствором щелочи происходит кислотное разложение и получаются уксусная и масляная кислоты

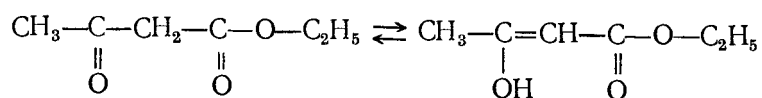


## 82. Ацетоуксусный эфир

Механизм реакции образования ацетоуксусного эфира был разобран выше. При проведении синтеза необходимо обратить внимание на тщательное высушивание как уксусноэтилового эфира, так и прибора, в котором проводится реакция.

Выход ацетоуксусного эфира зависит от качества взятого уксусноэтилового эфира. Он должен быть свободен от влаги и содержать не более 2% спирта. Обычно уксусноэтиловый эфир содержит большие количества спирта, что вызывает слишком бурную реакцию и снижает выход. Продажный эфир следует промыть насыщенным раствором хлористого кальция и высушить над сплавленным углекислым калием. Синтез ацетоуксусного эфира следует заканчивать в течение одного дня, так как перерыв в работе отрицательно влияет на выход.

Ацетоуксусный эфир представляет собой смесь двух таутомерных форм—кетонной и энольной



Содержание энольной формы в обычных условиях составляет 7%. Присутствие энольной формы может быть обнаружено характерной цветной реакцией с хлорным железом.

## Реактивы

Уксусноэтиловый эфир . . . . . 56 мл или 50 г (0,57 моля)  
 Натрий металлический . . . . . 5 г (0,22 грамма)  
 Уксусная кислота; хлористый натрий

Круглодонную колбу емкостью 250 мл соединяют при помощи двурогой насадки с обратным холодильником и капельной воронкой (см. рис. 41, стр. 168). Верхний конец холодильника закрывают хлоркальциевой трубкой.

В сухую колбу вносят металлический натрий, очищенный от корки и нарезанный на возможно тонкие ломтики\*. Через воронку приливают хорошо высушенный уксусноэтиловый эфир. Постепенно начинается слабое выделение водорода и спустя некоторое время жидкость закипает. Через 15 мин. колбу ставят на предварительно нагретую водяную баню и поддерживают слабое кипение смеси в течение 2—3 час., пока почти весь натрий не растворится. Небольшие остатки натрия не мешают дальнейшей работе.

К теплой жидкости при помешивании постепенно приливают около 50 мл 50%-ной уксусной кислоты до кислой реакции (по

\* См. сноску на стр. 162.

лакмусу) и затем прибавляют равный объем насыщенного на холоду раствора хлористого натрия. Если при этом выпадает осадок, его следует растворить, прибавляя небольшое количество воды и перемешивая раствор. Верхний слой отделяют в делительной воронке и, если нужно, фильтруют через небольшой складчатый фильтр.

Фильтрат переливают в перегонную колбу и отгоняют взятый в избытке уксусноэтиловый эфир, нагревая колбу горелкой через асбестовую сетку. Когда термометр покажет  $95^{\circ}$ , перегонку прекращают и остаток перегоняют в вакууме. Сначала перегоняется смесь спирта, уксусной кислоты и воды, затем температура повышается и в пределах нескольких градусов перегоняется ацетоуксусный эфир.

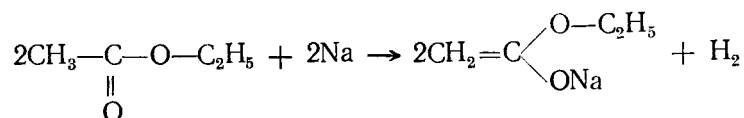
Темп. кип.  $74^{\circ}$  при 14 мм давления и  $79^{\circ}$  при 18 мм давления; уд. вес  $d_4^{20}$  1,0247; показатель преломления  $n_D^{20}$  1,4197.

Присутствие энольной формы в ацетоуксусном эфире может быть обнаружено следующим опытом. Несколько капель ацетоуксусного эфира растворяют в воде и прибавляют 1—2 капли раствора хлорного железа. Появляется красное окрашивание. При прибавлении бромной воды окрашивание исчезает (так как бром реагирует с энольной формой эфира), но через некоторое время появляется вновь, так как энол постепенно образуется вновь из кетонной формы эфира.

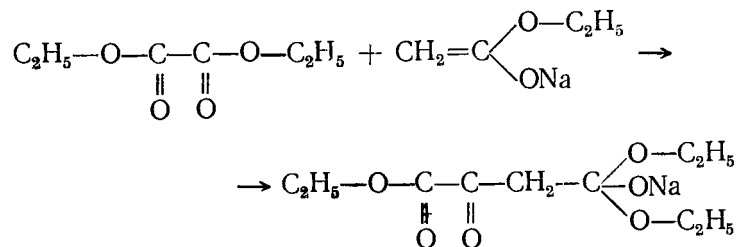
### 83. Щавелевоуксусный эфир

Механизм реакции образования щавелевоуксусного эфира аналогичен механизму образования ацетоуксусного эфира.

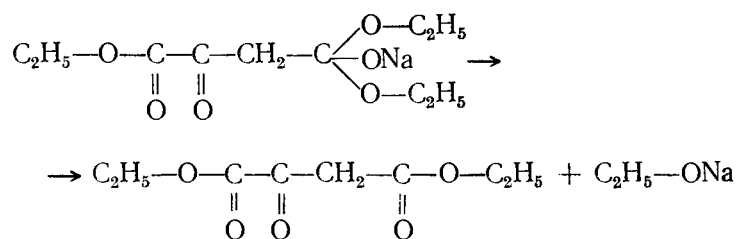
При действии металлического натрия уксусноэтиловый эфир образует энولات



Энолят взаимодействует с молекулой щавелевоэтилового эфира, давая продукт конденсации



Последний, отщепляя алкоголь натрия, образует щавелевоуксусный эфир



#### Реактивы

Диэтиловый эфир щавелевой кислоты 15 г (0,1 моля)  
 Натрий металлический . . . . . 24 г (0,1 грамматомы)  
 Уксусноэтиловый эфир . . . . . 12 мл или 10,8 г (0,12 моля)  
 Абсолютный эфир\*; серная кислота; углекислый натрий; хлористый кальций

Реакцию проводят в приборе, изображенном на рис. 41 (стр. 168). В круглодонную колбу емкостью 250 мл помещают 80 мл абсолютного эфира и вносят тонко нарезанный металлический натрий\*\*. Прибавляют щавелевоэтиловый эфир и затем через капельную воронку медленно, по каплям, приливают хорошо высушенный уксусноэтиловый эфир; реакция начинается сама собой. После того как весь уксусноэтиловый эфир прибавлен, реакционную смесь нагревают на водяной бане при 30° до тех пор, пока весь натрий не растворится (на что требуется около 1,5 часа), и оставляют стоять в течение ночи.

На другой день выделившийся в виде желтой массы натрийщавелевоуксусный эфир отсасывают на воронке Бюхнера и промывают небольшим количеством сухого эфира. Затем смешивают натрийщавелевоуксусный эфир с небольшим количеством воды, прибавляют несколько кусочков льда и подкисляют 10%-ным раствором серной кислоты. Раствор переливают в делительную воронку и 4 раза извлекают эфиром, беря в первый раз 25 мл эфира и затем 3 раза по 15 мл. Соединенные эфирные вытяжки промывают 5 мл 10%-ного раствора углекислого натрия, затем два раза водой (10 и 5 мл) и сушат хлористым кальцием.

Высушенный раствор фильтруют через небольшой складчатый фильтр, переливают в колбу Кляйзена и отгоняют эфир на водяной бане. Оставшийся в колбе щавелевоуксусный эфир перегоняют в вакууме.

\* Приготовление ефо—см. стр. 167.

\*\* См. сноску на стр. 162.

Выход около 15 г.

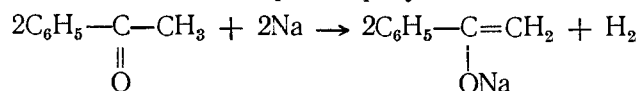
Темп. кип. 131—132° при 24 мм давления; уд. вес  $d_4^{16,6}$  1,1715; показатель преломления  $n_D^{16,6}$  1,4561.

Наличие энольной формы может быть обнаружено так же, как и в ацетоуксусном эфире. Содержание ее в щавелевоуксусном эфире составляет 80%.

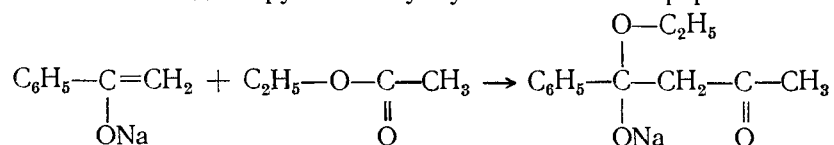
#### 84. Бензоилацетон

Синтез бензоилацетона является примером получения β-дикетон в результате конденсации энولات кетона с уксусноэтиловым эфиром.

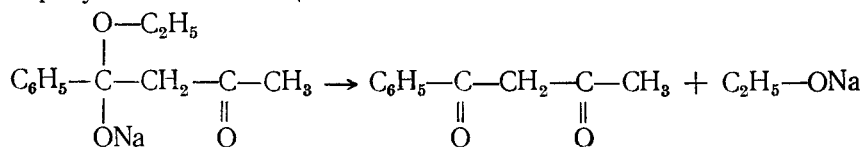
В качестве исходного вещества берут ацетофенон, который при действии металлического натрия образует энولات



Энولات конденсируются с уксусноэтиловым эфиром



При отщеплении от полученного продукта алкоголята натрия образуется бензоилацетон



#### Р е а к т и в ы

|                                    |                   |
|------------------------------------|-------------------|
| Уксусноэтиловый эфир . . . . .     | 18 г (0,2 моля)   |
| Ацетофенон . . . . .               | 10 г (0,08 моля)  |
| Натрий металлический . . . . .     | 2 г (0,09 грамма) |
| Абсолютный эфир*; уксусная кислота |                   |

Круглодонную колбу емкостью 250 мл соединяют с обратным холодильником и верхний конец последнего закрывают хлоркальциевой трубкой. В колбу приливают раствор ацетофенона и уксусноэтилового эфира в 60 мл абсолютного эфира и прибавляют нарезанный тонкими ломтиками натрий. Через короткое время начинается реакция и эфир закипает. После того как эфир перестанет кипеть, колбу нагревают еще в течение 45 мин. на водяной бане.

\* Приготовление его см. стр. 167.

Реакционной смеси дают охладиться, выделившийся натрий-бензоилацетон отсасывают на воронке Бюхнера, промывают сухим эфиром и отжимают между листами фильтровальной бумаги. Продукт растворяют в 100 мл воды, фильтруют и из фильтрата осаждают бензоилацетон, подкисляя раствор уксусной кислотой (при охлаждении льдом). Выделившиеся кристаллы отсасывают, промывают водой и высушивают в эксикаторе.

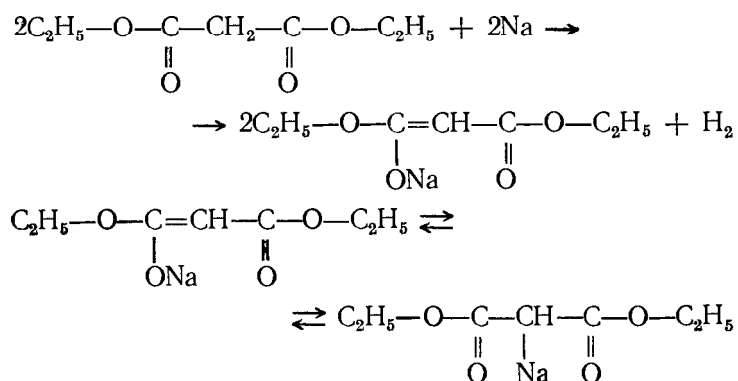
Выход около 8 г.

Темп. пл. 60°.

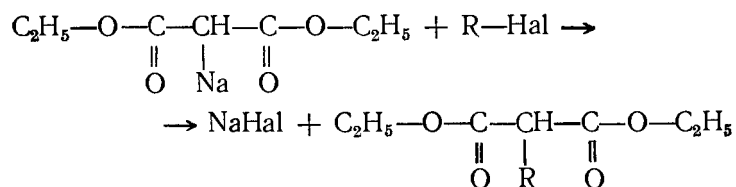
Наличие энольной формы может быть показано реакцией с хлорным железом, как описано на стр. 180.

## XXII. СИНТЕЗЫ ПРИ ПОМОЩИ МАЛОНОВОГО ЭФИРА

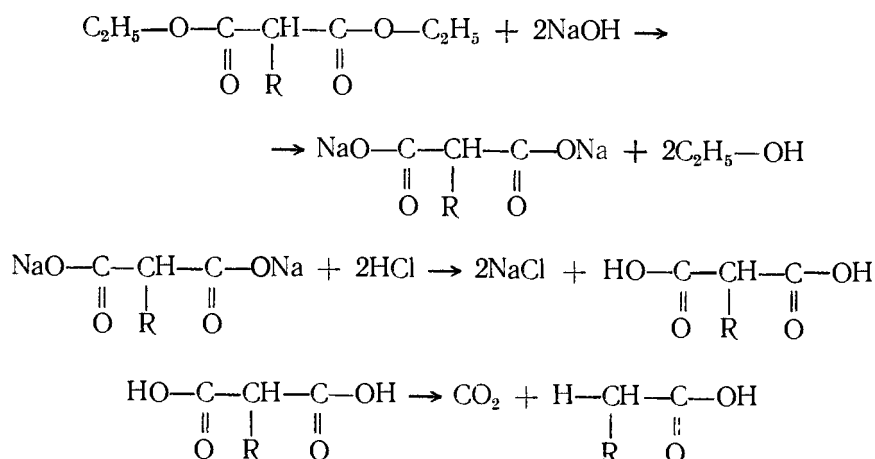
Диэтиловый эфир малоновой кислоты (малоновый эфир) широко применяется при синтезе органических соединений, в частности органических кислот. Применение малонового эфира основано на его способности, подобно ацетоуксусному эфиру, при действии металлического натрия образовывать энولات, переходящий в таутомерную форму с перемещением атома натрия к атому углерода



Образовавшийся натриймалоновый эфир может реагировать с галондными алкилами, давая алкилмалоновый эфир



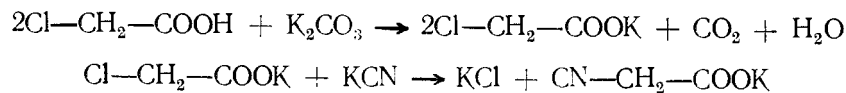
Алкилмалоновый эфир при нагревании с раствором щелочи омыляется и образует алкилмалоновую кислоту. Последняя при нагревании отщепляет  $\text{CO}_2$  и дает алкилуксусную кислоту



#### 85. Масляная кислота

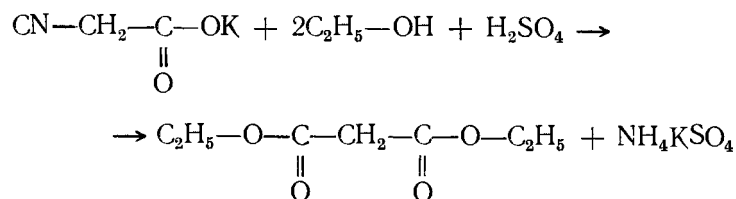
Масляная кислота может быть получена из хлоруксусной кислоты в результате следующих реакций. Хлоруксусную кислоту превращают (при действии цианистого калия) в циануксусную кислоту. Последняя при омылении дает малоновую кислоту; этерифицируя ее, получают диэтиловый эфир малоновой кислоты (малоновый эфир). При взаимодействии его с металлическим натрием образуется натриймалоновый эфир; действуя на него бромистым этилом, получают диэтиловый эфир этилмалоновой кислоты. Наконец, омыляя последний и декарбоксилируя образовавшуюся этилмалоновую кислоту, получают этилуксусную, или масляную, кислоту.

**Получение диэтилового эфира малоновой кислоты (малонвого эфира).** В качестве исходного вещества для получения малонвого эфира берут монохлоруксусную кислоту, которую переводят в калиевую соль и действуют на нее цианистым калием.



При этом получается калиевая соль циануксусной кислоты. Нагревая последнюю с абсолютным спиртом и серной кислотой,

получают малоновую кислоту; в тех условиях, в которых проводится реакция, обе карбоксильные группы этерифицируются, в результате чего сразу получается диэтиловый эфир малоновой кислоты



При работе с цианистым калием следует **соблюдать осторожность**, помня о его чрезвычайной ядовитости и способности под влиянием углекислоты воздуха выделять синильную кислоту.

#### Реактивы

|                                                            |                    |
|------------------------------------------------------------|--------------------|
| Монохлоруксусная кислота . . . . .                         | 23,7 г (0,25 моля) |
| Углекислый калий . . . . .                                 | 19 г (0,14 моля)   |
| Цианистый калий . . . . .                                  | 18 г (0,28 моля)   |
| Абсолютный спирт . . . . .                                 | 50 мл (0,85 моля)  |
| Серная кислота; эфир; углекислый натрий; хлористый кальций |                    |

В фарфоровой чашке растворяют монохлоруксусную кислоту в 50 мл воды и при слабом нагревании (примерно до 50°) нейтрализуют углекислым калием (или углекислым натрием). К полученному раствору хлоруксуснокислого калия (под тягой) при тщательном перемешивании очень медленно прибавляют хорошо измельченный цианистый калий и постепенно усиливают нагревание. Реакция сопровождается сильным вспениванием массы. По окончании реакции смесь упаривают, нагревая по возможности быстро при перемешивании на песочной бане до тех пор, пока тягучая коричневатая масса не нагреется до 135°.

Полученный продукт быстро растирают в ступке в порошок, переносят в колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, и обливают 10 мл абсолютного спирта. Затем через внутреннюю трубку холодильника постепенно при перемешивании приливают охлажденную смесь 50 мл абсолютного спирта и 40 мл концентрированной серной кислоты; продолжая частое перемешивание, нагревают кашеобразную массу на водяной бане в течение 2 часов.

По окончании нагревания колбу быстро охлаждают, прибавляют 50 мл воды, нерастворившуюся соль (сернокислый калий) отфильтровывают на воронке Бюхнера, осадок на фильтре промывают эфиром и этим же эфиром экстрагируют фильтрат в делительной воронке. Эфирный слой отделяют и еще раз экстра-

гируют раствор свежей порцией эфира. Соединенные эфирные вытяжки промывают сначала небольшим количеством воды, а затем раствором углекислого натрия до исчезновения кислой реакции. При промывании углекислым натрием вначале не следует закрывать воронку пробкой, так как происходит обильное выделение углекислого газа.

Промытый эфирный раствор сушат хлористым кальцием (или безводным сернокислым натрием), эфир отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют на сетке, применяя воздушный холодильник.

Выход около 22 г.

Темп. кип. малонового эфира  $195^{\circ}$ ; уд. вес  $d_4^{20}$  1,0553; показатель преломления  $n_D^{16,6}$  1,4159.

**Получение диэтилового эфира этилмалоновой кислоты (этилмалонового эфира).** При взаимодействии малонового эфира с алкоголятом натрия образуется натриймалоновый эфир, который с бромистым этилом дает этилмалоновый эфир:

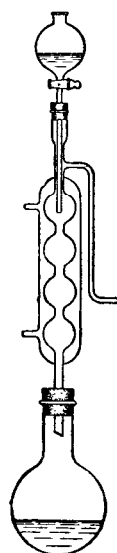
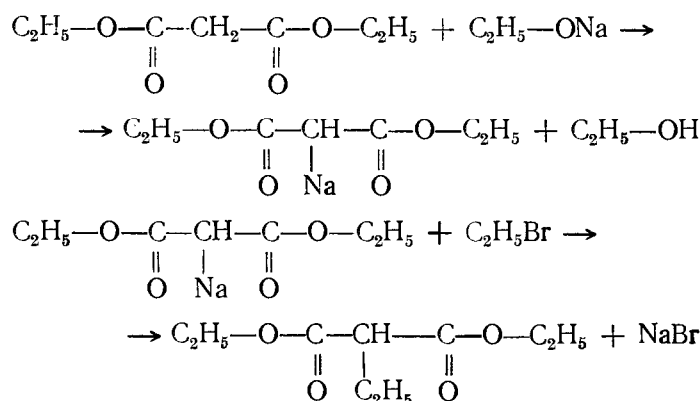


Рис. 42.  
Прибор для  
получения  
этилмалоно-  
вого эфира.



#### Реактивы

|                                |                      |
|--------------------------------|----------------------|
| Малоновый эфир . . . . .       | 16 г (0,1 моля)      |
| Натрий металлический . . . . . | 2,3 г (0,1 граммота) |
| Бромистый этил . . . . .       | 15 г (0,14 моля)     |
| Абсолютный спирт . . . . .     | 30 мл (0,5 моля)     |
| Эфир; сернокислый натрий       |                      |

В круглодонной колбе емкостью 150 мл, соединенной с обратным холодильником и капельной воронкой (рис. 42), растворяют натрий в спирте. По охлаждении через капельную воронку постепенно при помешивании прибавляют малоновый эфир и затем по каплям приливают бромистый этил. Смесь нагревают на водяной бане в течение 1—2 час. до исчез-

новения щелочной реакции (пробу смеси наносят стеклянной палочкой на влажную куркумовую бумажку).

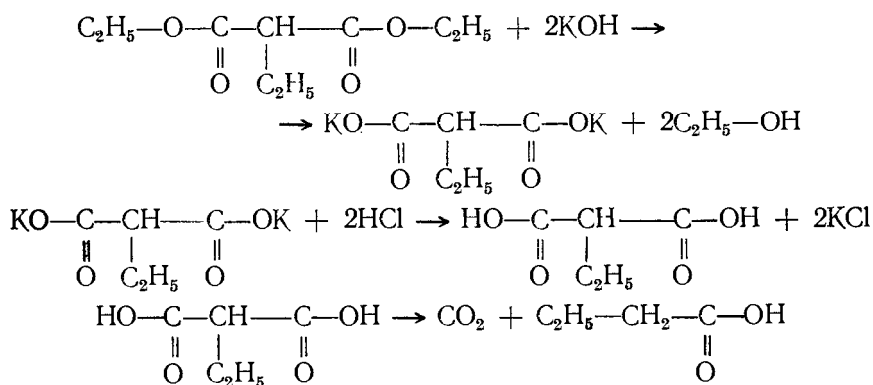
Отгоняют спирт под небольшим разрежением (при температуре 40—50°).

Остаток после отгонки спирта растворяют в небольшом количестве воды и извлекают продукт реакции путем трехкратного взбалтывания с эфиром, применяя каждый раз по 20 мл эфира. Соединенные эфирные вытяжки сушат безводным сернокислым натрием, эфир отгоняют, а этилмалоновый эфир перегоняют из маленькой перегонной колбы с воздушным холодильником.

Выход около 15 г.

Темп. кип. 206—208°; уд. вес  $d_{20}^{20}$  1,004.

**Омыление этилмалонового эфира и получение масляной кислоты.** Этилмалоновый эфир омыляют при действии щелочи, получая соль этилмалоновой кислоты; выделившую из нее этилмалоновую кислоту декарбоксилируют при нагревании до 180° (отщепление CO<sub>2</sub> из одной карбоксильной группы); при этом образуется масляная кислота



#### Реактивы

|                                                   |                  |
|---------------------------------------------------|------------------|
| Этилмалоновый эфир . . . . .                      | 12 г (0,06 моля) |
| Едкое кали . . . . .                              | 10 г (0,18 моля) |
| Соляная кислота; эфир; сернокислый натрий; бензол |                  |

В маленькую круглодонную колбу помещают раствор едкого кали в 8 мл воды; колбу соединяют с обратным холодильником и через внутреннюю трубку его при непрерывном перемешивании постепенно приливают этилмалоновый эфир. Сначала образуется эмульсия, которая вскоре застывает в белую твердую массу (образование этилмалоновокислого калия). Колбу нагревают на водяной бане, причем через некоторое время наблюдается внезапное сильное вскипание образовавшегося при омылении спирта.

Нагревание продолжают в течение 15—30 мин. до полного исчезновения маслянистого слоя.

Из образовавшегося при омылении этилмалоновокислого калия выделяют свободную этилмалоновую кислоту, прибавляя соляную кислоту (концентрированную кислоту разбавляют равным объемом воды) в количестве, эквивалентном взятому количеству едкого кали. Кислый раствор три раза экстрагируют эфиром: первый раз 20 мл и затем два раза по 15 мл эфира. Соединенные эфирные вытяжки сушат безводным сернокислым натрием. Высушенный раствор фильтруют и отгоняют эфир на водяной бане; остаток перекристаллизовывают из бензола.

Выход 6—7 г.

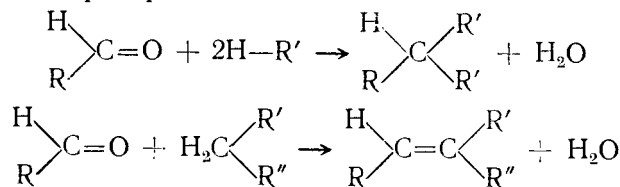
Темп. пл. этилмалоновой кислоты 111,5°.

Полученную этилмалоновую кислоту помещают в маленькую перегонную колбу, снабженную воздушным холодильником, и нагревают около получаса до 180° в масляной бане до прекращения выделения углекислого газа. Затем из той же колбы перегоняют образовавшуюся масляную кислоту.

Выход около 4 г. Темп. кип. 162—163°.

### XXIII. РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ КАРБОНИЛЬНУЮ ГРУППУ

Соединения, содержащие карбонильную группу, в определенных условиях могут взаимодействовать с веществами, содержащими подвижные атомы водорода; при этом происходит отщепление молекулы воды и образование новых связей между атомами углерода, например:

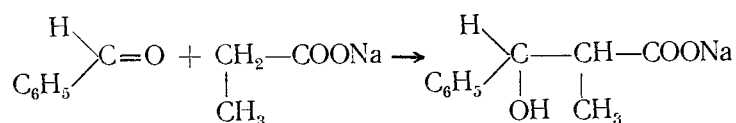


Реакции конденсации, протекающие по этому типу, весьма разнообразны. В качестве конденсирующих средств применяют концентрированную серную кислоту, безводный хлористый цинк, уксусный ангидрид и другие вещества.

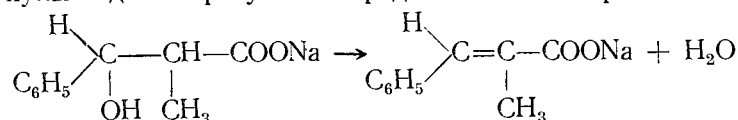
#### 86. Коричная кислота

Одним из примеров реакций конденсации, сопровождающихся увеличением цепи атомов углерода, может служить взаимодействие бензойного альдегида с солями органических кислот в присутствии уксусного ангидрида; при этом происходит отщепление

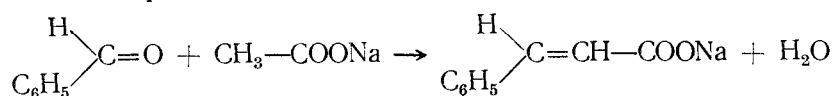
атома кислорода альдегидной группы и двух атомов водорода (из молекулы кислоты), находящихся в  $\alpha$ -положении по отношению к карбоксильной группе. Реакция приводит к образованию соответствующей  $\alpha, \beta$ -непредельной кислоты. Так, при взаимодействии бензойного альдегида с пропионовокислым натрием получается метилкоричноокислый натрий. Реакция идет в две фазы. Сначала происходит конденсация по типу альдольной и образуется  $\beta$ -оксикислота



В присутствии уксусного ангидрида происходит отщепление молекулы воды и образуется непредельная метилкоричная кислота



В качестве простейшего примера ниже приводится описание синтеза коричной кислоты



#### Реактивы

|                                                       |                  |
|-------------------------------------------------------|------------------|
| Бензальдегид . . . . .                                | 16 г (0,15 моля) |
| Уксуснокислый натрий безводный . . . . .              | 8,2 г (0,1 моля) |
| Уксусный ангидрид; углекислый натрий; соляная кислота |                  |

Смесь бензойного альдегида и безводного уксуснокислого натрия с добавкой 24 г уксусного ангидрида помещают в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, и нагревают в течение 8 час. при слабом кипении жидкости. Если опыт приходится прервать, то верхний конец холодильника необходимо закрыть хлоркальцевой трубкой во избежание попадания влаги из воздуха.

По окончании реакции горячую смесь переливают в колбу емкостью 750 мл, прибавляют 200—250 мл воды и отгоняют с водяным паром взятый в избытке бензойный альдегид и образовавшуюся из уксусного ангидрида уксусную кислоту. Остаток нейтрализуют сухим углекислым натрием и еще горячим фильтруют через увлажненный складчатый фильтр для отделения небольшого количества маслянистых примесей.

Для выделения коричной кислоты к еще горячему фильтрату прибавляют соляную кислоту до кислой реакции (по конго крас-

ному). По охлаждении из раствора выпадает коричная кислота в виде блестящих табличек. Ее отсасывают и высушивают.

Выход около 10 г. Темп. пл. 133°.

Если полученная кислота не обладает надлежащей температурой плавления, то ее перекристаллизовывают из горячей воды.

Препарат может быть использован для получения гидрокоричной кислоты.

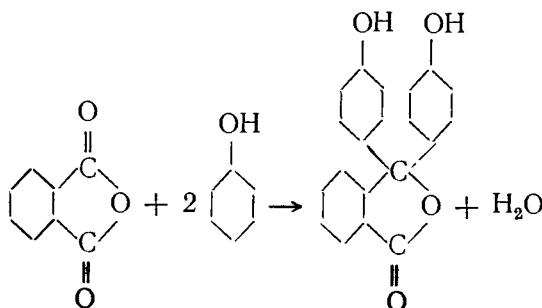
Наличие двойной связи в молекуле коричной кислоты может быть обнаружено следующей реакцией. Небольшое количество коричной кислоты растворяют в разбавленном растворе углекислого натрия и прибавляют немного раствора марганцевокислого калия; красная окраска раствора переходит при этом в бурю (образование двуокиси марганца).

**Получение безводного уксуснокислого натрия.** Кристаллический уксуснокислый натрий содержит 3 молекулы кристаллизационной воды. Для получения безводной соли кристаллический уксуснокислый натрий сплавляют в никелевой чашке (небольшие количества можно сплавить и в фарфоровой чашке). Сначала соль плавится в своей кристаллизационной воде и после испарения большей ее части снова застывает. Усиливая нагревание, соль вновь доводят до плавления. Перегревать расплавленную соль не следует во избежание ее разложения с выделением ацетона и обугливанием. Расплавленную массу выливают на металлическую пластинку с загнутыми краями, дают застыть и еще теплой быстро измельчают в фарфоровой ступке.

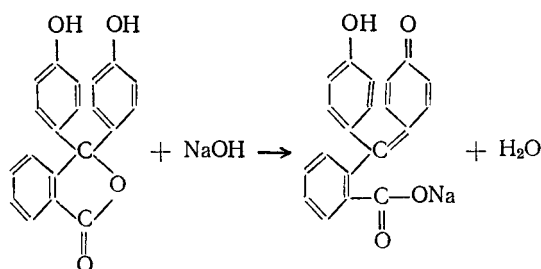
Хранить безводный уксуснокислый натрий следует в банке, плотно закрываемой пробкой. Так как при длительном хранении соль всегда снова поглощает воду, то для реакции нужно пользоваться только свежеприготовленной солью.

### 87. Фенолфталеин

При нагревании фталевого ангидрида с фенолами в присутствии серной кислоты или хлористого цинка (водуотнимающих средств) происходит (с отщеплением молекулы воды) конденсация, приводящая к образованию так называемых ф т а л е и н о в, являющихся производными трифенилметана  $(C_6H_5)_3CH$ . Молекула воды образуется за счет атома кислорода одной из карбонильных групп молекулы фталевого ангидрида и тех атомов водорода двух молекул фенола, которые находятся в пара-положении по отношению к гидроксильным группам:



Многие из фталейнов находят применение в качестве индикаторов вследствие способности изменять окраску в зависимости от концентрации водородных ионов (рН) в растворе. Так, бесцветный фенолфталеин, имеющий строение лактона, при действии щелочей образует (с разрывом лактонного кольца) соль, причем одно из бензольных ядер принимает хиноидное строение и становится, таким образом, хромофором



#### Реактивы

Фталевый ангидрид . . . . . 2,5 г (около 0,02 моля)  
 Фенол . . . . . 5 г (около 0,05 моля)  
 Серная кислота; едкий натр; уксусная кислота; соляная кислота;  
 спирт; активный уголь

В широкую пробирку помещают смесь фталевого ангидрида и фенола с 1 мл концентрированной серной кислоты и нагревают в течение 3 час. на масляной бане при 125—130° (температура не должна подниматься выше 130°!). Жидкость в пробирке периодически перемешивают погруженным в нее термометром. По окончании реакции еще горячую смесь выливают в стакан с 50 мл воды и кипятят до исчезновения запаха фенола\*.

Раствору дают охладиться, после чего фильтруют на воронке Бюхнера, стараясь по возможности не переносить осадка на фильтр. Осадок, находящийся в стакане (и частично на фильтре), промывают два раза небольшими порциями холодной воды, растворяют в небольшом количестве теплого 5%-ного раствора едкого натра и фильтруют. Темнокрасный фильтрат подкисляют уксусной кислотой, прибавляют 1—2 капли соляной кислоты и оставляют стоять в течение ночи. Выпавший осадок отфильтровывают и высушивают.

Выход сырого продукта около 2 г.

Для получения чистого фенолфталеина полученный продукт растворяют при нагревании приблизительно в 10 мл спирта, кипятят с активным углем, горячий раствор отсасывают и про-

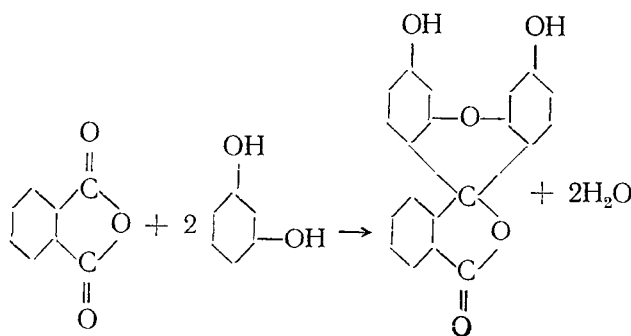
\* Вследствие образования осадка на дне стакана кипение сопровождается сильными толчками. Во избежание разбрызгивания (и связанной с этим потерей вещества) жидкость нужно все время перемешивать. Фенол можно также удалить, пропуская через раствор сильную струю пара.

мывают уголь горячим спиртом. По охлаждении раствор разбавляют при перемешивании восьмикратным количеством воды, фильтруют, нагревают фильтрат в фарфоровой чашке (на водяной бане) для удаления значительной части спирта и оставляют стоять в течение получаса. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и высушивают на воздухе.

Выход около 1 г. Темп. пл. 250—253°.

### 88. Флуоресцеин

Образование флуоресцеина происходит в результате взаимодействия фталевого ангидрида с резорцином. Реакция протекает аналогично описанной выше реакции получения фенолфталеина



Как и все фталейны, флуоресцеин изменяет окраску при изменении концентрации водородных ионов в растворе; в щелочной среде он обладает красивой зеленой флуоресценцией.

При бромировании флуоресцеина получается тетрабромфлуоресцеин, или эозин, применяемый в качестве красителя. Флуоресцеин и эозин не растворяются в воде, но в присутствии щелочей или аммиака они переходят в раствор с образованием интенсивно окрашенных солей.

#### Реактивы

|                                 |                   |
|---------------------------------|-------------------|
| Фталевый ангидрид . . . . .     | 3 г (0,02 моля)   |
| Резорцин . . . . .              | 4,5 г (0,04 моля) |
| Хлористый цинк, соляная кислота |                   |

Реакцию следует проводить в небольшом металлическом (никелевом) тигле, так как фарфоровый тигель легко может быть разбит при извлечении застывающего в плотную массу расплава.

В тигле, нагреваемом на масляной бане, сплавляют при  $180^{\circ}$  растертую в ступке смесь резорцина и фталевого ангидрида. В расплавленную массу постепенно при помешивании вносят 2,1 г измельченного безводного хлористого цинка.

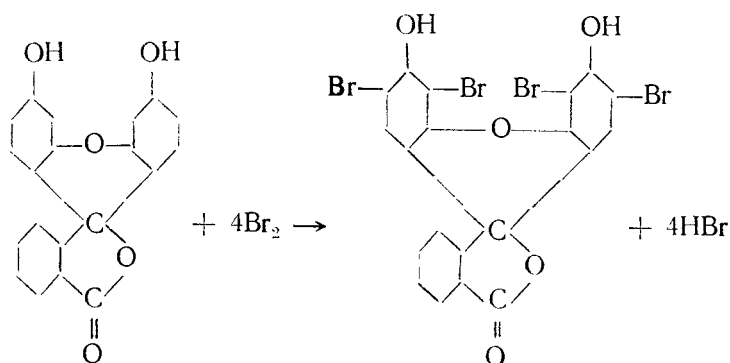
После прибавления хлористого цинка температуру бани повышают до  $210^{\circ}$  (термометр в масле) и продолжают нагревать до тех пор, пока масса не станет совершенно твердой. По охлаждении удаляют расплав из тигля при помощи ножа (или какого-нибудь острого инструмента), тщательно измельчают и кипятят минут 10 со смесью 50 мл воды и 5 мл концентрированной соляной кислоты. При этом растворяются окись и хлорокись цинка и не вступившие в реакцию исходные продукты. Оставшийся в осадке флуоресцеин отфильтровывают, промывают водой до исчезновения кислой реакции и сушат в сушильном шкафу.

Выход около 6 г.

**Получение безводного хлористого цинка.** Продажный хлористый цинк обычно содержит некоторое количество влаги; для получения безводной соли продажный продукт (около 4 г) нагревают на голом огне в фарфоровой чашке. После непродолжительного нагревания чашке дают охладиться, застывший хлористый цинк вынимают из чашки, быстро измельчают и отвешивают необходимое количество.

## 89. Эозин

Эозин образуется при бромировании флуоресцеина согласно уравнению



### Реактивы

|                       |                     |
|-----------------------|---------------------|
| Флуоресцеин . . . . . | 1 г (0,003 моля)    |
| Бром . . . . .        | 0,9 мл (0,017 моля) |
| Спирт . . . . .       |                     |

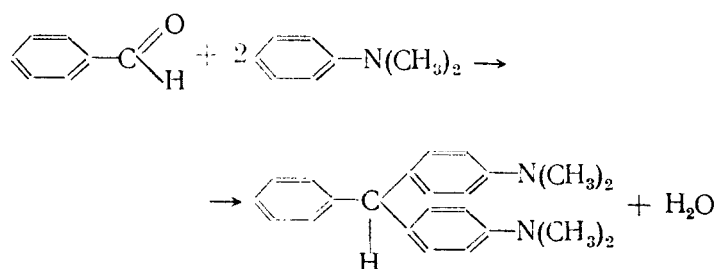
К 1 г тонко измельченного флуоресцеина в пробирке приливают 5 мл спирта и затем из бюретки с краном прибавляют по каплям 0,9 мл брома. Флуоресцеин растворяется при помешивании, и из раствора постепенно выпадает эозин. После двухчасового стояния осадок отсасывают через маленький, заранее высушенный и взвешенный фильтр, промывают три раза небольшими порциями спирта и сушат в сушильном шкафу. Высушенный фильтр с осадком взвешивают.

Выход около 2 г.

### 90. Малахитовый зеленый

Краситель малахитовый зеленый получают путем конденсации бензальдегида с диметиланилином в присутствии хлористого цинка как водоотнимающего средства, с последующим окислением.

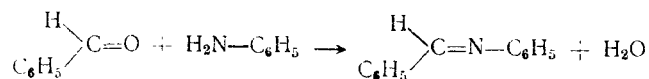
В результате конденсации сначала образуется лейкооснование красителя



При окислении соли лейкооснования, обладающего слабыми основными свойствами, получается малахитовый зеленый, относящийся к красителям ряда трифенилметана



Для реакций этого типа нельзя применить анилин, который, как первичный амин, реагирует с альдегидом за счет водорода аминогруппы согласно следующему уравнению:



## Реактивы

|                                                                                                     |                         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| Диметиланилин . . . . .                                                                             | 2,5 г (около 0,02 моля) |
| Бензальдегид . . . . .                                                                              | 1 г (около 0,01 моля)   |
| Двуокись свинца . . . . .                                                                           | 0,75 г (0,003 моля)     |
| Хлористый цинк; спирт; соляная кислота; уксусная кислота; серно-<br>кислый натрий; хлористый натрий |                         |

Работу ведут под тягой.

В небольшой фарфоровой чашке нагревают на водяной бане при частом помешивании смесь свежеперегнанных диметиланилина и бензальдегида с 2 г безводного хлористого цинка\*.

После четырехчасового нагревания полученную вязкую массу обрабатывают 10 мл воды, переносят в колбу и отгоняют с водяным паром непрореагировавший диметиланилин. По охлаждении сливают воду с прилипшего к стенкам колбы лейкооснования, промывают его несколько раз чистой водой и при нагревании на водяной бане растворяют лейкооснование в спирте. Раствор фильтруют и оставляют на ночь в холодном месте.

Выделившиеся бесцветные кристаллы лейкооснования отсасывают и сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги. Если лейкооснование не закристаллизуется, а выделится в виде масла, то следует добавить небольшое количество спирта, подогреть и снова оставить кристаллизоваться.

Выход около 2 г.

Полученное лейкооснование подвергают окислению. Для этого 1 г лейкооснования растворяют в смеси 90 мл воды, 1 мл концентрированной соляной кислоты и 0,5 мл ледяной уксусной кислоты. Раствор охлаждают до 0° (для лучшего охлаждения под конец бросают в колбу несколько кусочков льда) и постепенно при помешивании вносят в него жидкую кашицу, полученную смешением 0,75 г двуокиси свинца с 4—5 мл воды. Реакционную смесь энергично помешивают в течение 5 мин., затем прибавляют раствор 1 г сернокислого натрия в 5 мл воды и после отстаивания отфильтровывают выпавший сернокислый свинец.

К фильтрату прибавляют раствор 1 г хлористого цинка в возможно малом количестве воды и затем насыщенный раствор хлористого натрия до полного выпадения двойной соли красителя с хлористым цинком (полноту осаждения определяют пробой на фильтровальной бумаге: капля раствора должна давать почти бесцветное кольцо вокруг окрашенного пятна). Краситель отсасывают на маленькой воронке, промывают небольшим количеством насыщенного раствора хлористого натрия, отжимают между листами фильтровальной бумаги и сушат.

Выход около 0,8 г.

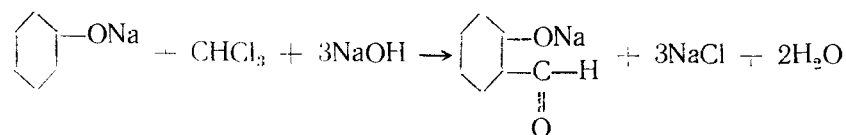
\* Продажный хлористый цинк следует обезводить нагреванием, как указано на стр. 193.

## XXIV. СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ОКСИАЛЬДЕГИДОВ

## 91. Салициловый альдегид

Оксиальдегиды ароматического ряда получают с хорошими выходами при действии хлороформа на фенолы в щелочном растворе.

Примером такого синтеза может служить получение салицилового альдегида



Наряду с салициловым альдегидом при этом получается небольшое количество изомерного *n*-оксибензойного альдегида.

Салициловый альдегид отделяют от *n*-оксибензойного альдегида перегонкой с водяным паром. *n*-Оксибензойный альдегид, в отличие от салицилового альдегида, с водяным паром не перегоняется.

## Реактивы

|                                                                                    |                           |
|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| Фенол . . . . .                                                                    | 28,2 г (0,3 моля)         |
| Хлороформ . . . . .                                                                | 32 мл или 48 г (0,4 моля) |
| Едкий натр . . . . .                                                               | 60 г (1,5 моля)           |
| Соляная кислота; эфир; бисульфит натрия; спирт; серная кислота; сернокислый натрий |                           |

В круглодонной колбе емкостью 1 л растворяют едкий натр в 100 мл воды и к еще теплomu раствору прибавляют фенол. Колбу закрывают пробкой с двумя отверстиями, в одно из которых вставляют хорошо действующий обратный холодильник, а в другое—термометр, шарик которого опускают в жидкость. Смесь нагревают на водяной бане до 55—60° и через холодильник постепенно при взбалтывании приливают хлороформ, наблюдая за тем, чтобы температура не превысила 70°. В случае необходимости колбу охлаждают холодной водой. После того как весь хлороформ прибавлен (на что требуется около получаса), смесь в течение часа нагревают до кипения на водяной бане.

Первоначально красная жидкость к концу реакции принимает оранжевую окраску. Заменив обратный холодильник подходящим, отгоняют непрореагировавший хлороформ с водяным паром. Оставшуюся в перегонной колбе жидкость по охлаж-

дении осторожно подкисляют соляной кислотой до сильнокислой реакции (кислоту берут в некотором избытке по сравнению с количеством, требующимся для нейтрализации введенной в реакцию щелочи). Салициловый альдегид вместе с невступившим в реакцию фенолом отгоняют с водяным паром, и полученный дистиллат дважды экстрагируют эфиром.

Эфир, не высушивая раствора, отгоняют на водяной бане и остаток взбалтывают с двойным объемом 40%-ного раствора бисульфита натрия. Выпавшее в осадок бисульфитное соединение промывают эфиром, а затем небольшим количеством спирта до полного удаления фенола. Очищенное таким образом бисульфитное соединение разлагают разбавленной серной кислотой при нагревании на водяной бане; разложение ведут в колбе, соединенной с длинным воздушным холодильником.

По охлаждении раствор экстрагируют эфиром, эфирную вытяжку сушат безводным сернокислым натрием, отгоняют эфир и перегоняют альдегид из перегонной колбы с воздушным холодильником.

Выход 6—10 г.

Темп. кип. 196°.

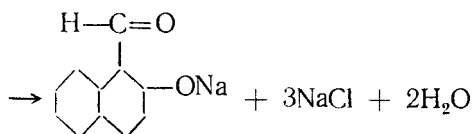
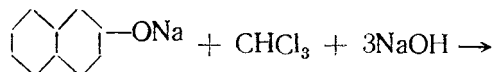
В остатке (после отгонки салицилового альдегида с водяным паром) содержится *n*-оксибензойный альдегид. Для его выделения горячий раствор фильтруют через влажный складчатый фильтр (для удаления смолистых примесей) и из фильтрата по охлаждению извлекают альдегид эфиром. Эфирный раствор сушат безводным сернокислым натрием, эфир отгоняют и в остатке получают почти чистый *n*-оксибензойный альдегид. После перекристаллизации из воды получают вполне чистый препарат.

Выход около 1 г.

Темп. пл. 115°.

## 92. $\beta$ -Окси- $\alpha$ -нафталальдегид

$\beta$ -Окси- $\alpha$ -нафталальдегид получается аналогично салициловому альдегиду из  $\beta$ -нафтола и хлороформа



## Реактивы

|                                                  |                         |
|--------------------------------------------------|-------------------------|
| β-Нафтол . . . . .                               | 14,4 г (0,1 моля)       |
| Хлороформ . . . . .                              | 10 мл (около 0,13 моля) |
| Едкий натр . . . . .                             | 30 г (0,75 моля)        |
| Спирт; соляная кислота; эфир; сернокислый натрий |                         |

Растворяют едкий натр в смеси 60 мл воды и 45 мл спирта. К щелочному раствору прибавляют β-нафтол и по каплям приливают хлороформ. Вначале смесь подогревают, причем начало реакции узнается по появлению синего окрашивания. В дальнейшем процесс идет без нагревания, за счет выделяющегося при реакции тепла. Реакцию заканчивают кратковременным нагреванием смеси на водяной бане. Признаком конца реакции является переход голубой окраски жидкости в светлорасную.

Отгоняют спирт и подкисляют остаток соляной кислотой. Выделившийся в виде масла оксальдегид извлекают эфиром, эфирный раствор сушат безводным сернокислым натрием, отгоняют эфир и остаток перегоняют в вакууме.

Выход 10—12 г.

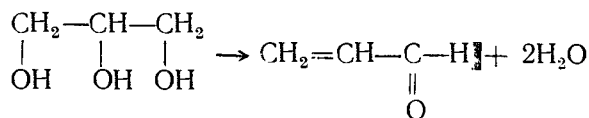
Темп. кип. 192° при 27 мм давления.

## XXV. СИНТЕЗ СКРАУПА

Синтез Скраупа является общим способом получения хинолина, его гомологов и производных. В качестве исходного вещества берут ароматический амин со свободным орто-положением и нагревают с глицерином и серной кислотой в присутствии ароматического нитросоединения, имеющего то же строение, что и взятый амин\*.

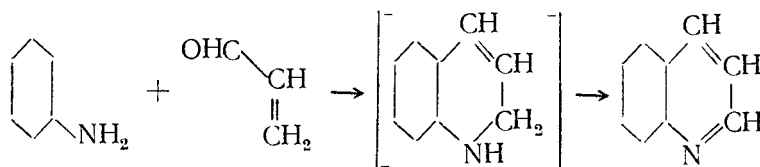
## 93. Хинолин

При получении хинолина по методу Скраупа исходят из анилина, глицерина и нитробензола. Конденсирующим средством служит серная кислота. Прибавление сернокислого железа обеспечивает более плавное течение реакции. Вероятный ход реакции таков. Глицерин при нагревании с серной кислотой образует акролеин



\* В процессе реакции нитросоединение восстанавливается в амин, также участвующий в превращениях, которым подвергается исходный амин. Если амины (взятый и получившийся при восстановлении нитросоединения) будут различны, то продукт реакции окажется неоднородным.

Акролеин конденсируется с амином, давая дигидрохинолиновое соединение; благодаря присутствующему в реакционной смеси нитросоединению, производное дигидрохинолина дегидрируется и получается кинолин



## Р е а к т и в ы

|                                                                                  |                  |
|----------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Анилин . . . . .                                                                 | 22 г (0,24 моля) |
| Нитробензол . . . . .                                                            | 17 г (0,14 моля) |
| Глицерин . . . . .                                                               | 85 г (0,92 моля) |
| Сернокислородное железо; серная кислота; едкий натр; азотистокислый натрий; эфир |                  |

В полулитровую круглодонную колбу вносят реактивы в следующем порядке: 5 г сернокислого железа  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , глицерин, анилин, нитробензол и 40 г концентрированной серной кислоты. Смесь тщательно перемешивают и, соединив колбу с обратным холодильником, нагревают на сетке до начала кипения. Как только в жидкости появятся пузырьки, горелку немедленно убирают; реакция далее идет с достаточным саморазогреванием. Когда жидкость перестанет кипеть, нагревание возобновляют и кипятят еще в течение 2,5 часов. После этого смеси дают охладиться до  $100^\circ$ , переливают ее в 1,5-литровую колбу, споласкивают реакционную колбу небольшим количеством воды и отгоняют непрореагировавший нитробензол с водяным паром. Перегонку продолжают до тех пор, пока в дестиллат не перестанут переходить маслянистые капли.

Прекратив перегонку, в колбу осторожно вливают 105 мл 40%-ного раствора едкого натра и вновь пропускают сильную струю пара, отгоняя весь кинолин вместе с непрореагировавшим анилином. Дестиллат подкисляют 28 мл концентрированной серной кислоты, охлаждают до  $5^\circ$  и приливают 10%-ный раствор азотистокислого натрия до появления реакции на свободную азотистую кислоту (посинение иодкрахмальной бумажки при нанесении на нее капли раствора). При этом анилин диазотируется, а кинолин, как третичное основание, остается без изменения. Реакционную смесь нагревают на водяной бане до прекращения выделения азота, причем полученное из анилина диазосоединение разлагается с образованием фенола.

Раствор подщелачивают концентрированным раствором едкого натра и выделившийся в свободном состоянии кинолин

отгоняют с водяным паром. Дестиллат экстрагируют эфиром и сушат эфирный раствор кусочками твердого едкого натра. Высушенный эфирный раствор переливают в перегонную колбу, отгоняют эфир на водяной бане, заменяют водяной холодильник воздушным и, нагревая колбу небольшим пламенем горелки, перегоняют хинолин.

Выход около 20 г.

Темп. кип. 238°; уд. вес 1,07.

## XXVI. ДЕСТРУКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ

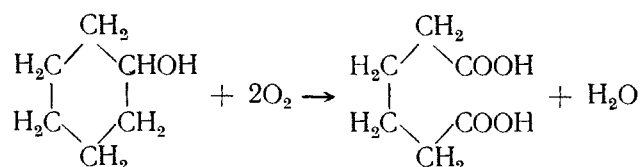
Деструктивным окислением называется такое окисление органических соединений, которое сопровождается разрывом связей между углеродными атомами, причем последние обычно окисляются в карбоксильные группы.

Деструктивное окисление происходит под действием таких сильных окислителей, как марганцевокислый калий, азотная кислота или хромовая смесь.

Для препаративных целей имеет значение деструктивное окисление непредельных соединений, кетонов и вторичных спиртов.

### 94. Адипиновая кислота

Адипиновая кислота получается при окислении циклогексанола азотной кислотой или марганцевокислым калием



Разрыв кольца происходит около того атома углерода, к которому присоединена гидроксильная группа.

#### а) Окисление циклогексанола азотной кислотой

##### Реактивы

|                                        |                   |
|----------------------------------------|-------------------|
| Циклогексанол . . . . .                | 20 г (0,2 моля)   |
| Азотная кислота уд. веса 1,4 . . . . . | 85 мл (1,12 моля) |

Работу проводят под тягой.

Круглодонную колбу емкостью 200 мл соединяют с обратным шариковым холодильником, имеющим в верхней части бо-

ковую трубку для отвода выделяющихся газов. В верхний конец холодильника укрепляют капельную воронку, как показано на рис. 42, стр. 186. Так как пары азотной кислоты и окислы азота сильно разъедают обычные пробки, то лучше пользоваться асбестовыми пробками; для их приготовления тонкий асбестовый картон нарезают полосками, смачивают жидким стеклом и свертывают в спираль нужного диаметра. Прибор собирают за день до начала синтеза и оставляют сохнуть в течение ночи.

В колбу наливают азотную кислоту и нагревают ее до сильного кипения. К кипящей кислоте через воронку по каплям приливают циклогексанол. Тотчас же начинается энергичная реакция, сопровождающаяся обильным выделением окислов азота. Окислы азота очень ядовиты и их следует или отводить непосредственно в вытяжной канал (посредством стеклянной трубки), или пропускать в промывную склянку с раствором щелочи. К концу реакции можно несколько увеличить скорость приливания циклогексанола.

После того как весь циклогексанол прибавлен, реакционную смесь кипятят еще 10—15 мин. и затем переливают в стакан. Выделившуюся по охлаждению адипиновую кислоту отсасывают, промывают 8 мл холодной воды и сушат на воздухе.

Выход около 15 г.

Полученная таким образом адипиновая кислота обычно бывает не вполне чистой и имеет желтоватую окраску. Вполне чистый продукт с темп. пл.  $151^{\circ}$  получают перекристаллизацией из 25—30 мл концентрированной азотной кислоты (или из 50%-ного спирта).

#### б) Окисление циклогексанола марганцевокислым калием

##### Реактивы

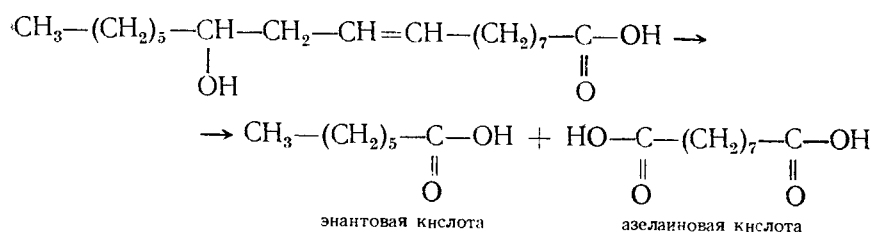
|                                   |                  |
|-----------------------------------|------------------|
| Циклогексанол . . . . .           | 10 г (0,1 моля)  |
| Марганцевокислый калий . . . . .  | 45 г (0,28 моля) |
| Углекислый натрий; серная кислота |                  |

В колбе емкостью 200 мл растворяют 20 г кристаллического углекислого натрия в 100 мл воды, прибавляют циклогексанол и небольшими порциями при энергичном перемешивании вносят растертый в тонкий порошок марганцевокислый калий. Нужно следить, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше  $30^{\circ}$  и время от времени охлаждать колбу водой. По окончании реакции отфильтровывают двуокись марганца и прибавляют к фильтрату 20 мл концентрированной серной кислоты. Выпавшую адипиновую кислоту отфильтровывают и высушивают в эксикаторе над твердым едким кали.

Выход около 10 г.

## 95. Азелаиновая кислота

Наиболее удобным способом получения азелаиновой кислоты является окисление рициноловой кислоты щелочным раствором марганцевокислого калия



Как видно из приведенного уравнения, одновременно с двухосновной азелаиновой кислотой при окислении получается одноосновная энантовая кислота. Реакция сопровождается образованием также и других продуктов, от которых азелаиновая кислота может быть очищена кристаллизацией.

Рициноловую кислоту получают омылением касторового масла. Кислоту следует подвергать окислению немедленно после ее получения, так как при стоянии она полимеризуется и выход азелаиновой кислоты сильно понижается.

**Омыление касторового масла.** Главной составной частью касторового масла является глицерид рициноловой (или иначе рицинолеиновой) кислоты. Получающуюся при омылении глицерида рициноловую кислоту отделяют от примесей, используя ее малую растворимость в воде.

## Реактивы

|                            |      |
|----------------------------|------|
| Касторовое масло . . . . . | 40 г |
| Едкое кали . . . . .       | 8 г  |
| Спирт: серная кислота      |      |

В круглодонной колбе емкостью 200 мл растворяют едкое кали в 80 мл 95%-ного спирта, прибавляют касторовое масло и кипятят в течение 2 час. с обратным холодильником. Полученный раствор выливают в стакан с 240 мл воды и подкисляют раствором 8 мл концентрированной серной кислоты в 25 мл воды. Выделившуюся рициноловую кислоту промывают в делительной воронке два раза теплой водой, дают отстояться и отделяют от воды.

Выход сырой рициноловой кислоты около 38 г.

**Окисление рициноловой кислоты.** Основные продукты, получающиеся при окислении рициноловой кислоты, были указаны выше.

## Реактивы

|                                  |                       |
|----------------------------------|-----------------------|
| Рициоловая кислота . . . . .     | 30 г (около 0,1 моля) |
| Марганцевокислый калий . . . . . | 75 г (около 0,5 моля) |
| Едкое кали; серная кислота       |                       |

В двухлитровой колбе растворяют при перемешивании тонко измельченный марганцевокислый калий в 950 мл воды, нагретой до 35°. Затем быстро при энергичном перемешивании\* прибавляют раствор рициоловой кислоты в 200 мл воды, содержащей 8 г едкого кали.

Температура смеси быстро повышается до 70—75°. Перемешивание продолжают еще в течение получаса, до тех пор, пока при разбавлении пробы реакционной смеси водой не будет больше заметна окраска марганцевокислого калия. После этого к реакционной смеси прибавляют раствор 50 мл концентрированной серной кислоты в 150 мл воды, нагревают 15 мин. на водяной бане и еще горячую жидкость отфильтровывают от выпавшей двуокиси марганца.

Осадок двуокиси марганца вместе с фильтром переносят в стакан, кипятят непродолжительное время с 250 мл воды (для извлечения из осадка азелаиновой кислоты) и снова фильтруют. Соединенные фильтраты упаривают приблизительно до объема в 500 мл (при этом удаляется большая часть летучей энантовой кислоты) и охлаждают во льду. Выделившиеся кристаллы отсасывают, промывают небольшими порциями ледяной воды и высушивают.

Выход около 8 г.

Полученная азелаиновая кислота еще не чиста и плавится при температуре 90—95°. Для получения чистого препарата ее растворяют в кипящей воде (15 мл воды на каждый грамм кислоты), раствор фильтруют и оставляют охладиться. Выпавшие кристаллы отсасывают, промывают ледяной водой и высушивают.

Выход чистой азелаиновой кислоты с темп. пл. 106° составляет 4—5 г.

## XXVII. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

В огромном большинстве реакций органических соединений изменение претерпевает лишь определенная функциональная группа или часть молекулы, основной же углеродный скелет остается при этом без изменений. Однако существуют реакции, при которых воздействие на ту или иную функциональную груп-

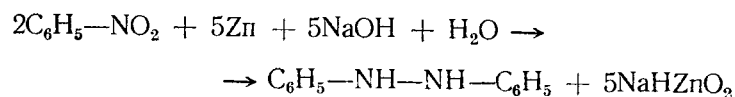
\* Целесообразно при этом воспользоваться механической мешалкой. Для уменьшения вспенивания прибавляют несколько капель эфира.

пу приводит к более или менее глубокому изменению структуры молекулы в целом. Примерами таких реакций являются описываемые ниже бензидиновая и пинаколиновая перегруппировки.

### 96. Бензидин

При синтезе бензидина обычно исходят из нитробензола, восстанавливая который, получают гидразобензол, а последний под действием кислот перегруппировывается в бензидин. Эта перегруппировка открыта Н. Н. Зининым в 1845 г. Им был впервые получен бензидин.

**Получение гидразобензола.** Гидразобензол легко получается при восстановлении нитробензола цинковой пылью в щелочной среде



#### Реактивы

|                         |                             |
|-------------------------|-----------------------------|
| Нитробензол . . . . .   | 10 мл или 12,3 г (0,1 моля) |
| Цинковая пыль . . . . . | 30 г (0,46 грамма)          |
| Едкий натр; спирт       |                             |

Круглодонную колбу емкостью 500 мл плотно соединяют с двурогой насадкой; боковой отросток последней при помощи короткой (около 10 см) широкой резиновой трубки соединяют с обратным холодильником. Такое соединение позволяет энергично взбалтывать содержимое колбы. Другой (вертикальный) отросток насадки закрывают пробкой.

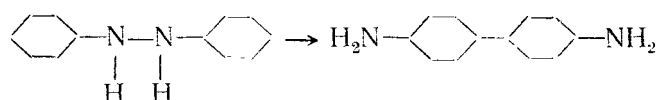
В колбу вливают теплый раствор 14 г едкого натра в 50 мл воды и добавляют нитробензол и 25 мл спирта. После этого, приоткрывая на короткое время пробку, закрывающую вертикальный отросток насадки, вносят через него небольшими порциями (по 2—3 г) цинковую пыль, энергично встряхивая колбу. Так как реакция протекает весьма бурно, то каждую следующую порцию цинковой пыли прибавляют лишь после того, как реакция замедлится. Встряхивание колбы продолжают в течение всей реакции, не давая цинковой пыли оседать на дно.

Жидкость в колбе окрашивается сначала в красный цвет, а затем становится светложелтой. Тогда прибавляют 170 мл спирта, нагревают до кипения на водяной бане и тотчас же фильтруют на воронке Бюхнера; колбу споласкивают 15 мл горячего спирта, и этим же спиртом промывают оставшуюся на фильтре цинковую пыль. Фильтрат охлаждают в смеси льда и соли и после стояния в течение одного часа отсасывают выпавшие кри-

сталлы; их промывают 30%-ным спиртом до тех пор, пока фильтрат не перестанет показывать щелочную реакцию.

Выход—около 7 г почти чистого гидразобензола.

**Перегруппировка гидразобензола в бензидин.** Реакция может быть представлена следующим уравнением:



#### Реактивы

Гидразобензол . . . . . 6 г (около 0,03 моля)  
Соляная кислота; едкий натр; спирт

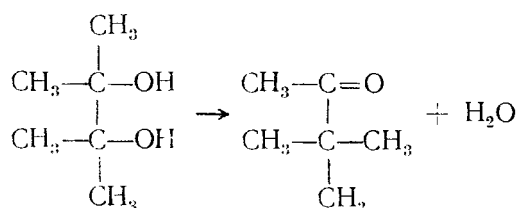
Смешивают 15 мл концентрированной соляной кислоты с 180 мл воды, добавляют гидразобензол и взбалтывают до полного растворения. Нагрев жидкость до кипения, горячий раствор фильтруют. После охлаждения к фильтрату добавляют небольшой избыток концентрированного раствора едкого натра; выделившееся основание отсасывают, основательно промывают водой и высушивают. Полученный продукт перекристаллизовывают из небольшого количества спирта.

Выход около 4,5 г.

Темп. пл. бензидина 128°.

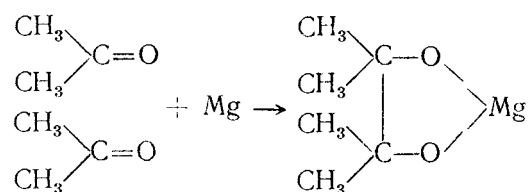
### 97. Пинаколин

Своеобразная внутримолекулярная перегруппировка наблюдается при образовании кетона—пинаколина, происходящая в результате отщепления воды от α-гликоля—пинакона в присутствии разбавленной серной кислоты

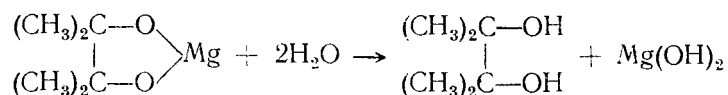


Как видно из уравнения реакции, одновременно с отщеплением воды происходит перемещение метильной группы от одного углеродного атома к другому. Такого рода перемещение радикала наблюдается не только в случае метильной группы, но и с другими, более сложными радикалами.

**Получение пинаконгидрата.** Пинаконы обычно получают при восстановлении соответствующих кетонов амальгамой натрия в присутствии воды, или, еще лучше, при действии амальгамированного магния, например



При разложении пинаколята магния водой выделяется пинакон



Пинакон образует с водой хорошо кристаллизующийся гидрат  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , в виде которого его и выделяют из реакционной смеси.

Амальгамированный магний обычно получают в самой реакции, вводя в реакционную смесь металлический магний и какую-либо соль ртути. Магний выделяет из последней металлическую ртуть, которая и производит амальгамирование. Обычно на 1 граммом магния берут 0,1 моля соли ртути (хлорная ртуть).

#### Реактивы

|                                          |                      |
|------------------------------------------|----------------------|
| Ацетон . . . . .                         | 75 мл (около 1 моля) |
| Магний металлический (стружки) . . . . . | 8 г (0,33 граммома)  |
| Хлорная ртуть . . . . .                  | 9 г (0,03 моля)      |
| Бензол; активный уголь                   |                      |

Прибор и все реактивы должны быть тщательно высушены. Ацетон выдерживают над хлористым кальцием по крайней мере в течение двух суток. Продажный бензол перегоняют, отбрасывая первую фракцию, содержащую воду.

В круглодонную колбу емкостью 500 мл, снабженную длинным обратным холодильником, помещают магниевые стружки и 80 мл бензола. Через капельную воронку, вставленную в верхний конец холодильника и укрепленную при помощи пробки (в пробке должен быть прорезан желобок, чтобы обеспечить свободное сообщение внутреннего пространства прибора с атмосферой), приливают раствор хлорной ртути в сухом ацетоне. Спер-

ва приливают лишь  $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{4}$  часть раствора; если в течение 5 мин. реакция не начинается, погружают колбу на короткое время в теплую воду. Как только реакция началась, возможно быстро приливают остальную часть раствора хлорной ртути, наблюдая за тем, чтобы пары ацетона успевали конденсироваться в холодильнике. Если реакция протекает слишком бурно, колбу погружают в холодную воду.

Через 5—10 мин. кипение смеси прекращается; после этого колбу нагревают в течение 1 часа на водяной бане, поддерживая равномерное кипение реакционной смеси. Примерно через полчаса после начала кипения дают реакционной смеси несколько охладиться, затем отъединяют холодильник и энергично перемешивают содержимое колбы; образовавшийся пинаколят магния оседает при этом на дно.

Вновь присоединив холодильник, продолжают нагревание и приливают через капельную воронку 20 мл воды. Реакционную смесь при частом перемешивании нагревают еще в течение получаса. Затем смесь охлаждают приблизительно до 50° и отсасывают осадок гидроокиси магния. Его нагревают еще раз в течение 5—10 мин. с 50 мл бензола и снова отсасывают.

Соединенные фильтраты помещают в широкий стакан; для удаления ацетона их упаривают на водяной бане под тягой до половины или трети объема. Прибавляют 30 мл воды, хорошо перемешивают и охлаждают до 0°. Перемешиванием и трением стеклянной палочкой о стенки способствуют кристаллизации пинаконгидрата.

Через несколько часов выпавшие кристаллы отсасывают, промывают небольшим количеством холодного бензола, хорошо отжимают на фильтре шпателем или стеклянной пробкой и высушивают на воздухе.

Продукт обычно получается не вполне чистым, и его следует перекристаллизовать из горячей воды. Кристаллы помещают в небольшой стакан, растворяют при нагревании в равном по весу количестве воды, кипятят 5 мин. с небольшим количеством активного угля, фильтруют, и фильтрат охлаждают льдом.

Выход 18—20 г. Пинаконгидрат выпадает в виде больших белых кристаллов; темп. пл. 46—47°.

**Получение пинаколина.** Пинаколин образуется при действии кислот на пинаконгидрат. Уравнение реакции было приведено выше.

#### Реактивы

Пинаконгидрат . . . . . 16 г (0,07 моля)  
Серная кислота; хлористый кальций

В перегонную колбу емкостью 200 мл, соединенную с холодильником, вливают 50 мл 6 н. серной кислоты и прибавляют

пинаконгидрат. Реакционную смесь кипятят до тех пор, пока вместе с отгоняющейся водой не перестанут переходить маслянистые капли пинаколина, на что требуется около 15 мин. При этом отгоняется около  $\frac{1}{3}$  первоначального объема жидкости.

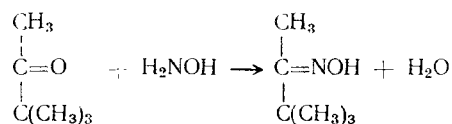
Пинаколин при помощи делительной воронки отделяют от воды, сушат хлористым кальцием и перегоняют с небольшим дефлегматором, собирая фракцию, кипящую в пределах 103—107°.

Пинаколин обладает характерным камфарным запахом.

Выход около 4 г. Темп. кип. 106°.

Пинаколин может быть переведен в его оксим при взаимодействии с гидроксиламином.

Реакция образования оксима может быть представлена следующим уравнением:



В небольшую коническую колбу помещают 1 мл пинаколина, прибавляют 3 мл 5 М раствора солянокислого гидроксиламина, 3 мл 5 М раствора уксуснокислого натрия и 5 мл спирта (для получения однородного раствора); смесь нагревают в течение 2 час. на водяной бане. Оксим обычно выделяется в виде маслянистого слоя. Охлаждением во льду и трением стеклянной палочкой добиваются кристаллизации оксима. Кристаллы отсасывают на маленьком фильтре и высушивают между листами фильтровальной бумаги; оксим пинаколина может быть перекристаллизован из спирта.

Темп. пл. 77—78°.

При хранении на воздухе оксим пинаколина постепенно возгоняется даже при комнатной температуре.

### XXVIII. СИНТЕЗ ПРЕПАРАТА ПО ЛИТЕРАТУРНЫМ ДАННЫМ

В качестве заключительной работы органического практикума и для подготовки студента к выполнению дипломной работы рекомендуется проведение синтеза препарата по описанию, приведенному в оригинальном литературном источнике. Выполнение такой работы имеет целью, во-первых, научить студента пользоваться основными справочными изданиями по органической химии и важнейшими русскими и иностранными химическими журналами, а во-вторых, применить полученные им экспериментальные навыки к решению более сложных задач, так как обычно описание синтезов в оригинальной литературе дается не столь подробно, как в учебных руководствах; поэтому частные вопросы, относящиеся к сборке аппаратуры и к проведению отдельных операций, студенту приходится решать самостоятельно. Кроме

того, читая и изучая оригинальную литературу, студент знакомится с принятыми методами изложения полученных экспериментальных данных.

В задании на синтез по литературным данным преподаватель указывает студенту препарат, который надо приготовить, и общий метод синтеза. Студенту предлагается отыскать в оригинальной литературе описание получения этого препарата и синтезировать его.

Когда нужная статья найдена, из нее выписывают все, что относится к методике получения данного препарата, а также характеризующие его физические константы. Если выписки делаются из иностранной книги или журнала, то рекомендуется наряду с записью перевода переписать также и иностранный текст, чтобы иметь возможность проверить правильность перевода.

При приготовлении препарата нужно принять за правило перед каждой операцией, прежде чем пускать в работу все количество исходного вещества, провести данную операцию в пробирке с небольшим количеством его. Лишь после того как при таком предварительном опыте получится нужный результат, можно приступить к работе со всем количеством вещества.

Отыскание тех или иных сведений, относящихся к данному органическому соединению (касающихся методов получения, а также его физических и химических свойств), обычно начинают с капитального руководства Ф. Ф. Бейльштейна: Beilstein, «Handbuch der organischen Chemie», 4-е издание, где сведена литература по 1919 г. К руководству приложен систематический предметный указатель, который позволяет легко отыскать том, посвященный данному классу соединений.

Пользуясь алфавитным указателем, помещенным в конце каждого тома, находят страницу, где описан нужный препарат, и по приведенным там ссылкам обращаются далее к оригинальной литературе.

Кроме руководства Бейльштейна, для отыскания литературы, относящейся к тому или иному органическому препарату, можно пользоваться справочником: Richter, «Lexikon der Kohlenstoffverbindungen». В этом справочнике органические соединения классифицированы по числу атомов углерода и атомов других элементов, образующих соединение. Порядок расположения элементов принят следующий: H, O, N, Cl, Br, J, F, S, P. Остальные элементы, сравнительно редко входящие в состав органических соединений, приводятся в алфавитном порядке. Пользуясь справочником Рихтера, можно по формуле данного соединения найти ссылки на статьи, в которых это соединение описано.

Полезный справочник представляет собой «Словарь органических соединений» (под редакцией Хейльброна и Бэнбери) в трех томах.

Литература за 1911—1921 годы систематизирована в справочном издании: Stelzner, «Literatur-Register der organischen Chemie».

С литературой за время с 1922 г. следует ознакомиться по реферативным журналам: «Chemical Abstracts» или «Chemisches Zentralblatt».

Интересующее соединение отыскивают сперва в предметном указателе, затем находят реферат, на который имеется ссылка в указателе, и знакомятся с содержанием реферата. Если содержание реферируемой статьи представляет интерес, знакомятся с ней в оригинале (на основании ссылки, приведенной в реферате).

В тех случаях, когда требуется найти литературу, относящуюся не к описанию способа получения или свойств какого-либо определенного вещества, а к методике проведения тех или иных реакций (например, реакций галогенирования, нитрования, цианэтилирования, реакции Реформатского, реакции Кижнера и т. п.), нужно обратиться к следующим пособиям:

1. «Реакции и методы исследования органических соединений», многотомное издание, выходящее с 1951 г.

2. «Органические реакции», многотомное издание (перевод американского издания «Organic Reactions»), выходящее с 1948 г.

3. К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, ч. II, 1950

4. И. Губен, «Методы органической химии», многотомное издание. В 1934—1949 гг. вышло 6 книг:

т. II, вып. 1 (окисление и восстановление);

т. III, вып. 1 (гидроксильная группа; алкоксильные группы и окиси двухатомных радикалов; углеводы);

т. III, вып. 2 (альдегидо- и кетоногруппы; лактоны; хиноны; карбоксильная группа);

т. III, вып. 3 (перекиси; озониды; оксониевые соединения; дубильные вещества; антоцианы; галогенные соединения; органические сернистые соединения);

т. IV, вып. 1, книга 1 (циан-, изоциан-, оксидиан-, тиоциан- и селеноциангруппы; нитрозогруппа; нитрогруппа; аминокгруппа и иминогруппа);

т. IV, вып. 1, книга 2 (третичные амины и циклические основания; аминокислоты, дикетопиперазины и полипептиды).

Во всех справочниках и реферативных журналах названия химических журналов приводятся в сокращенном виде; список этих условных сокращений обычно дается в первом томе издания.

---

## ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

### АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

#### 1. ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Задачей элементарного качественного анализа является определение элементов, образующих данное органическое соединение.

Качественный анализ органических соединений должен обязательно предшествовать количественному анализу, так как методика последнего видоизменяется в зависимости от того, какие элементы входят в состав исследуемого вещества. Качественный анализ имеет также и самостоятельное значение как один из способов идентификации органических соединений.

Для открытия всех элементов (за исключением кислорода), входящих в состав органических веществ, существуют хорошо разработанные качественные реакции. О присутствии кислорода судят на основе результатов количественного анализа.

Атомы элементов, образующих молекулу органического вещества, обычно соединены ковалентными связями, и поэтому органические соединения не способны диссоциировать в водных растворах с образованием соответствующих ионов. Между тем большая часть качественных реакций, используемых в аналитической химии для определения отдельных элементов, представляет собой ионные реакции. Поэтому первой задачей анализа органического вещества является разрушение его молекулы; при этом образующие ее атомы переходят в минеральные соединения, легко открываемые обычными реакциями аналитической химии. Наиболее обычными способами разрушения органических веществ являются: 1) окисление и 2) сплавление со щелочными металлами—натрием или калием.

##### 1. Открытие углерода и водорода

Способность вещества при нагревании (или прокаливании) в фарфоровом тигле или на платиновом шпатель гореть коптящим пламенем или разлагаться с образованием обугленного остатка является достаточным доказательством присутствия в нем углерода. Но далеко не все органические вещества способны гореть или обугливаться при нагревании. Общим способом, пригодным

для открытия углерода во всех органических соединениях, позволяющим одновременно обнаружить присутствие водорода, является прокаливание их с окисью меди.

Окись меди, необходимую для этой реакции, подвергают следующей предварительной обработке. В небольшую фарфоровую чашку помещают около 2 г порошкообразной окиси меди, нагревают на горелке или в муфельной печи до темнокрасного каления, прокаливают несколько минут и дают охладиться.

Для открытия углерода и водорода берут тугоплавкую узкую пробирку (100×10 мм), всыпают в нее около 0,5 г окиси меди, прибавляют около 1 мг исследуемого вещества, хорошо перемешивают его с окисью меди медной проволокой и сверху насыпают еще 1—1,5 г окиси меди. Пробирку закрывают резиновой пробкой, через которую проходит П-образно изогнутая стеклянная трубка. Укрепив пробирку слегка наклонно в штативе, опускают наружный конец стеклянной трубки в другую пробирку, в которую наливают баритовую воду. После этого начинают нагревать небольшим пламенем газовой горелки сначала верхний слой окиси меди, а затем—нижнюю часть пробирки, где находится исследуемое вещество, смешанное с окисью меди. Если в состав вещества входит углерод, то в результате его окисления окисью меди образуется углекислый газ, вызывающий помутнение баритовой воды и выпадение осадка углекислого бария.

Присутствие водорода обнаруживают по осаждению капель воды в верхней холодной части пробирки и на стенках газоотводной трубки.

## 2. Открытие азота

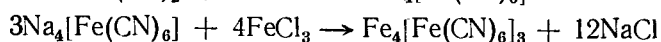
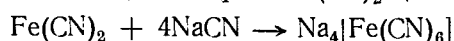
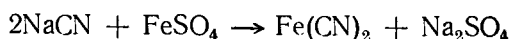
Азотсодержащие органические вещества при сплавлении с металлическим натрием (или калием) разлагаются с образованием цианистого натрия (или калия), который может быть легко обнаружен посредством реакции образования берлинской лазури.

В маленькую сухую тугоплавкую пробирку (60×5 мм) помещают небольшой (размером с горошину) кусочек металлического натрия и прибавляют 1—2 мг исследуемого вещества. Пробирку захватывают зажимом для пробирок и сначала осторожно подогревают в пламени горелки; после того как вещество начнет обугливаться, нагревают до начала красного каления. Еще горячую пробирку погружают в небольшое количество воды (6—10 мл), находящейся в фарфоровой чашке. Пробирка при этом растрескивается, а оставшийся избыток натрия вступает в реакцию с водой.

Водный раствор подогревают и фильтруют через маленький фильтр. К 2—3 мл фильтрата\* прибавляют несколько капель насыщенного на холоду раствора сернокислого закисного железа

\* Оставшийся раствор сохраняют для открытия галогенов и серы.

(предварительно прокипяченного и содержащего поэтому примесь соли окисного железа.) Смесь, которая должна иметь щелочную реакцию (проверить лакмусовой бумажкой), кипятят полминуты, быстро охлаждают и подкисляют разбавленной соляной кислотой. Появление сине-зеленого окрашивания и постепенное образование синего осадка берлинской лазури указывает на присутствие азота в исследуемом веществе:



В отсутствие азота раствор имеет желтую окраску.

### 3. Открытие галоидов

1) Реакция Бейльштейна. Берут отрезок медной проволоки длиной около 12 см и конец ее сгибают в маленькую петлю. Другой конец проволоки закрепляют в пробке, служащей ручкой. Проволоку нагревают в пламени газовой горелки до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться в зеленый цвет. После того как проволока несколько остынет, но еще остается горячей, помещают в петлю проволоки небольшое количество исследуемого вещества и снова нагревают в пламени горелки. Окрашивание пламени в синий или зеленый цвет (вызываемое образованием летучей при высоких температурах галоидной меди) указывает на присутствие галоидов в исследуемом веществе. По продолжительности окрашивания можно приблизительно судить о количественном содержании галоида\*.

2) Небольшую пробу фильтрата, полученного при сплавлении вещества с металлическим натрием, подкисляют разбавленной азотной кислотой и прибавляют несколько капель раствора азотнокислого серебра\*\*. В случае присутствия в исследуемом веществе галоида выпадает осадок галоидного серебра.

Для того чтобы узнать, какой именно из галоидов присутствует в веществе, поступают следующим образом. Пробу фильтрата, полученного после сплавления вещества с натрием, подкисляют серной кислотой, прибавляют немного раствора азотнокислого натрия и встряхивают с небольшим количеством хлороформа. В присутствии иода хлороформенный слой окрашивается

\* Реакция Бейльштейна не вполне специфична, так как окрашивание пламени наблюдается в присутствии тиомочевины и ее производных, хининовой и никотиновой кислот и некоторых соединений пуриновой группы.

\*\* Если вещество содержит азот или серу, то перед прибавлением азотнокислого серебра подкисленный раствор нужно прокипятить для удаления синильной кислоты и сероводорода.

в фиолетовый цвет. Для обнаружения брома окрашенный иодом хлороформенный слой отделяют при помощи делительной воронки (если иод не обнаружен, то отделять хлороформ не нужно), к водному слою прибавляют немного хлорной воды и снова встряхивают с хлороформом. В присутствии брома хлороформенный слой приобретает коричневую окраску.

#### 4. Открытие серы

1) К небольшой пробе фильтрата, полученного после сплавления исследуемого вещества с металлическим натрием, прибавляют несколько капель свежеприготовленного очень разбавленного раствора нитропруссид натрия  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ . Появление интенсивного красновато-фиолетового окрашивания указывает на присутствие сернистого натрия в растворе (и, следовательно, на наличие серы в исследуемом веществе).

2) 1 мл того же фильтрата приливают к 2—3 мл 10%-ного раствора едкого натра, к которому предварительно прибавлено несколько капель раствора уксуснокислого свинца. Образование черного осадка сернистого свинца указывает на присутствие серы в исследуемом веществе.

#### 5. Открытие других элементов

Кроме перечисленных выше элементов, в составе органических соединений иногда могут встречаться фосфор, мышьяк и различные металлы.

Для открытия фосфора вещество сплавляют с металлическим натрием (как при определении азота), расплав растворяют в воде, фильтруют, берут 1 мл фильтрата, прибавляют 3 мл концентрированной азотной кислоты и кипятят в течение 1 мин. Затем к полученному раствору прибавляют двойной объем раствора молибденовокислого аммония и нагревают до  $60^\circ$ . В присутствии фосфора выпадает желтый осадок фосфорномолибденовокислого аммония.

Фосфор может быть также обнаружен после сплавления вещества (около 0,02 г) в никелевом тигле со смесью 2 г безводного углекислого натрия и 3 г перекиси натрия. Расплав по охлаждении растворяют в воде, подкисляют азотной кислотой и открывают фосфор реакцией с молибденовокислым аммонием.

Мышьяк обнаруживают по образованию темносерого зеркала металлического мышьяка при сплавлении исследуемого вещества с металлическим натрием. Если щелочной раствор, полученный при растворении расплава в воде, подкислить соляной кислотой и пропускать через него сероводород, то выделяется желтый осадок трехсернистого мышьяка.

Для открытия различных металлов исследуемое вещество прокаливают в тигле, переводя металлы в соответствующие окислы или углекислые соли (серебро, золото и платина выделяются при этом в виде свободных металлов). Полученную золу растворяют в разбавленной соляной кислоте (в случае образования металлического королька—в азотной кислоте или в царской водке) и раствор испытывают на присутствие различных катионов обычными методами аналитической химии.

## II. ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Задачей элементарного количественного анализа является установление процентного содержания элементов, образующих данное органическое соединение.

### 6. Определение углерода и водорода (по методу Либиха)

Определение углерода и водорода основано на окислении (сожжении) навески исследуемого вещества и взвешивании продуктов сгорания (углекислого газа и воды).

Сожжение органического вещества производят в специальной печи в токе кислорода или воздуха, предварительно очищенных от примесей: углекислого газа и паров воды; продукты сгорания улавливают в поглотительных приборах, присоединенных к трубке для сожжения.

#### А. Приборы и аппаратура

**Печь для сожжения.** Стекланную трубку, в которой проводят сожжение органического вещества, так называемую трубку для сожжения, нагревают в специальной печи. Печь для сожжения обогревается газом или электричеством. Газовые печи несколько удобнее в работе, так как дают возможность более точно регулировать нагревание отдельных участков трубки.

Газовая печь состоит из 14 горелок, снабженных щелеобразными насадками («ласточкин хвост») и кранами, позволяющими регулировать величину пламени каждой горелки в отдельности. Трубка нагревается не непосредственно голым пламенем, но помещается в железный желоб, выложенный изнутри листовым асбестом. С боков трубка прикрывается кафелями, уменьшающими потери тепла через излучение.

Электрическая печь состоит из двух цилиндрических нагревательных блоков, которые перемещаются вдоль трубки на роликах, опирающихся на направляющие рельсы.

**Приборы для очистки кислорода и воздуха.** Кислород и воздух, применяемые при сожжении органического вещества, должны быть собраны в газометрах и перед поступлением в трубку для

сжигания должны быть освобождены от примеси углекислого газа и паров воды. Для этого их сначала пропускают через промывную склянку с 50%-ным раствором едкого кали, далее через промывную склянку с чистой концентрированной серной кислотой, затем через трубку или колонку с натронной известью и, наконец, через трубку достаточно большой емкости (или колонку) с безводным зерненым хлористым кальцием.

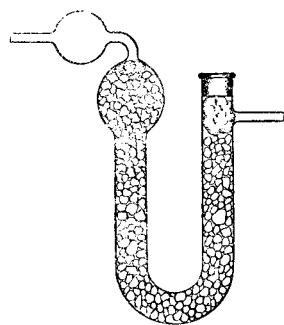


Рис. 43. Наполненная хлоркальциевая трубка.

Необходимо иметь два комплекта очистительных приборов, один из которых используется для очистки кислорода, а другой—для очистки воздуха.

Кислород, полученный электролитическим путем, всегда содержит примесь небольшого количества водорода. Поэтому его нельзя применять непосредственно для анализа. От примеси водорода кислород можно освободить, пропуская его медленной струей через нагретую до темнокрасного каления трубку с окисью меди.

**Поглотительные приборы.** Образующиеся при сжигании органического вещества пары воды поглощаются в трубке, наполненной хлористым кальцием; углекислый газ поглощается раствором едкого кали в так называемом калиаппарате. Так как при пропускании тока газа через раствор щелочи происходит частичное испарение воды, то для улавливания ее паров за калиаппаратом помещают контрольную трубку, наполненную хлористым кальцием и натронной известью.

**Хлоркальциевая трубка.** Для количественного поглощения воды, образующейся при сгорании органического вещества, служит U-образная трубка (рис. 43), наполненная безводным зерненым хлористым кальцием, предварительно отсеянным от мелких частиц.

При наполнении трубки сначала вводят кусочек ваты в ее правое колено и, просасывая воздух, добиваются, чтобы она закрыла отверстие тонкой отводной трубочки в левом колене. Затем через правое колено насыпают зерненный хлористый кальций (размеры зерен 3—5 мм), заполняя трубку так, чтобы его слой на 6 мм не доходил до отводной боковой трубочки. Хлористый кальций прикрывают кусочком ваты и затем закрывают трубку хорошо пригнанной корковой пробкой. Пробку вставляют так, чтобы поверхность ее находилась на 2 мм ниже краев трубки; образовавшееся углубление заливают менделеевской замазкой или сургучом.

Безводный хлористый кальций обычно содержит примесь основных хлористых солей, способных поглощать углекислый газ. Поэтому перед применением хлоркальциевой трубки через нее в течение часа пропускают медленный ток сухого углекислого газа. Затем избыток его вытесняют, пропуская сухой свободный от углекислого газа воздух до получения отрицательной пробы с баритовой водой. После этого на боковые трубочки хлоркальциевой трубки надевают короткие кусочки резиновых трубок, которые закрывают обрезками стеклянной палочки.

Приготовленную хлоркальциевую трубку хранят вместе с другими поглощающими приборами в специальном ящике.

Большая часть воды, образующейся при сгорании вещества, конденсируется в шарообразном расширении левой отводной боковой трубочки. После взвешивания вода эта может быть удалена осторожным постукиванием по трубке. Этим самым удлиняется срок службы хлоркальциевой трубки, и она может быть использована без смены поглотителя для 20—30 анализов.

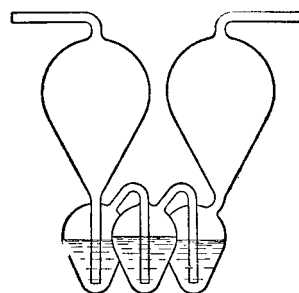


Рис. 44. Калиаппарат.

**Калиаппарат.** Для поглощения углекислоты служит калиаппарат (рис. 44), шарики которого на  $\frac{2}{3}$  объема наполняют концентрированным раствором едкого кали (2 части едкого кали растворяют в 3 частях воды).

Раствор щелочи вводят в калиаппарат следующим образом. Левую отводную трубочку калиаппарата (см. рис. 44) присоединяют к водоструйному насосу (при помощи резиновой трубки с находящимся на ней винтовым зажимом). К правой трубочке калиаппарата присоединяют (при помощи резиновой трубки) изогнутую под прямым углом стеклянную трубку, которую опускают в чашку с раствором щелочи. Наклонив калиаппарат влево, осторожно приоткрывают зажим, засасывают требуемое количество щелочи и отъединяют калиаппарат от насоса; смоченную щелочью правую отводную трубочку обтирают снаружи и изнутри свернутой в трубку фильтровальной бумагой. После этого закрывают калиаппарат с обеих сторон короткими резиновыми трубками, закрытыми с одной стороны обрезками стеклянной палочки, и помещают в ящик для хранения поглотительных приборов.

Калиаппарат очень хрупок и обращаться с ним надо весьма осторожно. При надевании или снятии резиновых трубок надо держать аппарат за отводную трубочку возможно ближе к рези-

новой трубке. Раствор едкого кали необходимо сменять после проведения двух анализов.

Проходящие через калиаппарат газы увлекают с собой небольшое количество влаги, испаряющейся из раствора щелочи. Поэтому вслед за калиаппаратом должна быть помещена трубка с хлористым кальцием для поглощения испарившейся воды. Часто хлоркальциевая трубка присоединяется к калиаппарату при помощи шлифа, и тогда оба прибора взвешивают вместе, как одно целое.

Можно обойтись и без этой хлоркальциевой трубки, так как испаряющаяся из калиаппарата вода будет поглощена в присоединяемой за калиаппаратом контрольной трубке.

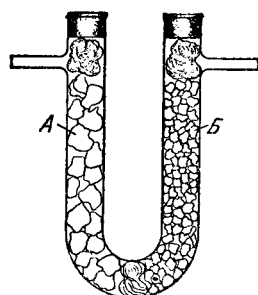


Рис. 45. Контрольная трубка:

А—натронная известь;  
Б—хлористый кальций.

**Контрольная трубка.** Эта трубка может выполнять двойную роль. Если к калиаппарату присоединена специальная хлоркальциевая трубка для улавливания испаряющейся из раствора едкого кали воды, то контрольная трубка контролирует работу калиаппарата; при нормальной работе последнего привес контрольной трубки в результате проведения анализа должен быть равен нулю. Если же за калиаппаратом не помещена хлоркальциевая трубка, то в контрольной трубке поглощается испарившаяся в калиаппарате вода. В этом случае наблюдающееся после проведения сжигания увеличение веса калиаппарата и контрольной трубки должно быть суммировано и отнесено за счет образовавшегося углекислого газа.

Контрольная трубка представляет собой U-образную трубку, наполненную натронной известью и хлористым кальцием примерно в равных количествах. Слои хлористого кальция и натронной извести должны быть разделены внизу небольшим кусочком ваты (рис. 45), а сверху не должны доходить на 6 мм до боковых отводных трубочек; сверху их прикрывают кусочками ваты; трубку закрывают пробками и заливают менделеевской замазкой. На боковые трубочки также надевают резиновые трубки, закрытые обрезками стеклянной палочки.

**Трубка для сжигания.** Сжигание органического вещества проводят в стеклянной трубке, изготовленной из специального тугоплавкого стекла (например, стекла № 13 завода «Дружная горка»), которое должно выдерживать нагревание до 700° без размягчения. Трубка должна быть совершенно прямой, одинакового диаметра по всей длине и на 10—15 см длиннее печи для сжигания. Внешний диаметр трубки должен быть равен 15—18 мм. Концы

трубки должны быть ровно обрезаны, острые края оплавлены, а сама трубка хорошо вымыта и высушена.

Наполнение трубки производят различно—в зависимости от того, какие элементы входят в состав исследуемого вещества.

1) *Вещество содержит только углерод, водород и кислород.* На расстоянии 5—7 см от конца трубки (правый конец трубки—на рис. 46; в дальнейшем эта часть трубки называется передней) помещают плотно входящую короткую (длиной 2 см) спираль из медной сетки. Укрепив трубку в вертикальном положении, в нее насыпают (с противоположного конца) слой крупнозернистой окиси меди высотой 40—45 см. Постукивая по трубке, уплотняют окись меди и прикрывают ее другой такой же медной спиралью.



Рис. 46. Наполненная трубка для определения углерода и водорода.

В незаполненную часть трубки (которая должна иметь длину около 30 см) вставляют свободно входящую длинную (10—12 см) спираль из медной сетки. При свертывании спирали внутрь ее помещают медную проволоку (диаметром около 2 мм), один конец которой загибают и укрепляют внутри спирали, а другой, выступающий наружу, сгибают в виде ушка, при помощи которого спираль можно легко вынимать из трубки. Приготовив спираль, ее окисляют, нагревая в окислительном пламени большой паяльной горелки, и по охлаждении в эксикаторе вставляют в трубку так, чтобы ее ушко отстояло на 5—7 см от конца трубки.

2) *Вещество содержит азот.* Трубку наполняют так же, как было описано, с той лишь разницей, что первую короткую медную спираль помещают на расстоянии 15—17 см от конца трубки и соответственно слой зернистой окиси меди укорачивают до 30—35 см. Освободившееся место в передней части трубки предназначается для восстановленной медной спирали. Последнюю (длиной 10 см) изготавливают так же, как и окисленную спираль. Для восстановления медной спирали ее нагревают на большом пламени паяльной горелки и быстро опускают в укрепленную в штативе пробирку, содержащую 1 мл метилового спирта. Окислившаяся при нагревании спираль восстанавливается парами спирта и приобретает металлический блеск.

В процессе восстановления окиси меди метиловый спирт окисляется до формальдегида и муравьиной кислоты. Пары спирта обычно воспламеняются; когда пламя станет маленьким, про-

бирку неплотно закрывают пробкой и дают охладиться. Для удаления остатков спирта спираль высушивают в сушильном шкафу при  $100^{\circ}$  и сохраняют в плотно закрывающейся пробирке.

3) *Вещество содержит галоиды.* Трубку наполняют так же, как при анализе соединений, содержащих азот, только на место восстановленной медной спирали помещают серебряную спираль, которая задерживает галоиды (галоидные соединения меди летучи при нагревании и в отсутствие серебряной спирали могут попадать в поглотительные приборы).

Галоидсодержащие соединения можно сжигать также с хромовокислым свинцом, как это описано ниже применительно к соединениям, содержащим серу.

Если вещество содержит и галоиды и азот, то в переднюю часть трубки вставляют две короткие спирали из серебряной и медной сеток.

4) *Вещество содержит серу.* Соединения, содержащие серу, нельзя сжигать с окисью меди обычным способом, так как образующаяся сернокислая медь при прокаливании разлагается с выделением окислов серы. Эти окислы поглощаются в поглотительных приборах, и результаты анализа оказываются искаженными. Поэтому окись меди необходимо частично или полностью заменить хромовокислым свинцом (образующийся при этом сернокислый свинец более устойчив при нагревании). Так как хромовокислый свинец легко приплавляется к накалиемому стеклу, то его лучше вводить в трубку в виде отдельного патрона, заключенного в медную сетку.

Для приготовления патрона с хромовокислым свинцом берут кусок медной сетки длиной 18 см и шириной около 5 см, промывают ее для обезжиривания эфиром, протирают чистой тряпочкой и свертывают в цилиндр такого диаметра, чтобы он плотно входил в трубку для сжигания. С обоих концов сетки на участке в 12 мм выдергивают поперечные нити и сшивают цилиндр по длине медной проволокой. С одной стороны цилиндр закрывают, связывая свободные концы нитей при помощи медной проволоки, и наполняют зерненым, предварительно нагретым и охлажденным хромовокислым свинцом. Затем цилиндр закрывают, связывая нити на другом его конце; предварительно вдоль оси цилиндра помещают отрезок медной проволоки, изогнутой в виде ушка. Приготовленный таким образом патрон с хромовокислым свинцом помещают непосредственно перед слоем крупнозернистой окиси (слева от него—см. рис. 46). В этом случае слой окиси меди укорачивают на 15 см.

Сернокислый свинец не вполне стоек при прокаливании, поэтому часть трубки, где находится хромовокислый свинец, надо нагревать не сильно. После 3—4 анализов патрон с хромовокислым свинцом меняют.

*Б. Подготовка к сожжению*

**Прокаливание окиси меди.** Так как окись меди гигроскопична и может, кроме того, содержать пыль, волокна бумаги и т. п., перед анализом наполненную трубку нужно прокалить в токе кислорода или воздуха.

Трубку вкладывают в печь и конец ее, в котором находится окисленная медная спираль, закрывают резиновой пробкой со вставленной в нее стеклянной трубкой. Посредством резиновой трубки соединяют трубку для сожжения с приборами для очистки кислорода и воздуха и начинают пропускать медленный ток кислорода (1—2 пузырька в секунду), регулируя скорость струи газа при помощи винтового зажима. Одновременно начинают подогревать трубку, сначала очень слабо, а затем все сильнее и сильнее, доводя ее под конец до темнокрасного каления. В передней, открытой части трубки на холодных стенках осаждаются капли воды, которые по мере накопления удаляют, медленно перемещая трубку вдоль печи. После того как вода перестанет выделяться, переднее отверстие трубки закрывают пробкой со вставленной в нее хлоркальциевой трубкой и продолжают нагревать еще минут 20—30. Затем гасят горелки под окисленной медной спиралью, пустой частью трубки и смежным с ней участком окиси меди длиной 5—7 см; через 5 мин. снимают кафели с этой части трубки.

**Взвешивание поглотительных приборов и анализируемого вещества.** Пока задняя часть трубки охлаждается, взвешивают поглотительные приборы и берут навеску исследуемого вещества.

Ящик с поглотительными приборами нужно поставить около весов по крайней мере за полчаса до взвешивания, чтобы температура приборов успела сравняться с температурой весовой комнаты. Перед взвешиванием с приборов снимают резиновые трубки со стеклянными палочками (если прибор имеет стеклянный кран, то его нужно открыть) и обтирают шелковой тряпочкой. После взвешивания приборы тотчас снова закрывают.

Твердые анализируемые вещества взвешивают в фарфоровой лодочке. Лодочку предварительно прокаливают и дают ей остыть в эксикаторе. Сначала взвешивают пустую лодочку, затем насыпают приблизительно 0,15—0,2 г вещества, взвешивают повторно и снова ставят лодочку в эксикатор.

Взвешивание лодочки удобно производить (особенно при работе с гигроскопичными веществами) в специальной пробирке с притертой пробкой, так называемой «свинке» (рис. 47). В лодочке можно отвешивать и жидкости, если они практически нелетучи при комнатной температуре.

Летучие жидкости отвешивают в маленьких шарообразных ампулах. Такие ампулки готовят следующим образом. Стек-

лянную трубку диаметром 4—5 мм нагревают на паяльной горелке до размягчения и вытягивают капилляр длиной в 10—12 см. Затем на маленьком остром пламени отпаивают часть трубки в месте конического сужения (рис. 48), нагревают стекло до раз-

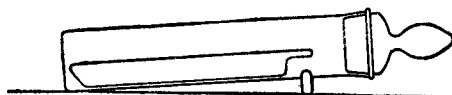


Рис. 47. «Свинка» с лодочкой.

мягчения, выдувают шарик нужных размеров и отрезают капилляр на расстоянии 5—6 см от шарика. По охлаждении ампулку взвешивают.

Для наполнения ампулки осторожно подогревают ее над пламенем и быстро опускают открытым концом в жидкость.

При охлаждении ампулки жидкость втягивается в шарик. Если в шарик вошло слишком мало жидкости, то ампулку снова подогревают (конец капилляра при этом должен быть поднят вверх) и опускают в жидкость. Наполненную ампулку запаивают, предварительно удалив нагреванием жидкость, оставшуюся в капилляре, и взвешивают, наблюдая за тем, чтобы жидкость не попала в капилляр.

При анализе ампулку помещают в лодочку и перед введением в трубку конец капилляра отрезают. В лодочке ампулка должна лежать так, чтобы открытый конец капилляра был выше шаровой части и направлен к передней части трубки для сожжения. При работе с малолетучими жидкостями ампулку можно не запаивать.

### В. Сожжение

**Сожжение вещества, содержащего углерод, водород и кислород.** После того как задняя часть трубки охладится, вынимают (при помощи согнутой на конце в виде крючка стеклянной палочки) окисленную медную спираль и кладут ее в чистую сухую пробирку. При помощи той же палочки в трубку осторожно вдвигают лодочку с веществом или ампулкой так, чтобы она на 1 см не доходила до слоя окиси меди. Затем вставляют окисленную медную спираль и закрывают трубку пробкой со стеклянной трубкой, соединенной с приборами для очистки кислорода и воздуха. Окисленную медную спираль вводят для того, чтобы устранить возможность осаждения продуктов неполного сгорания вещества в задней холодной части трубки.

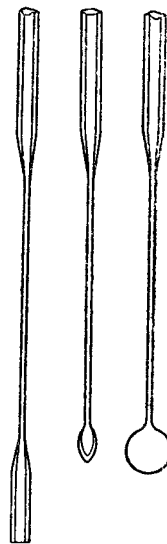


Рис. 48. Изготовление ампулки.

При выполнении анализа нужно пользоваться хорошо пригнанными мягкими резиновыми пробками, предварительно прокипяченными в 20%-ном растворе едкого натра, хорошо промытыми в горячей воде и высушенными. Полезно перед тем как закрывать трубку слегка натереть пробку порошкообразным графитом. Вставленные в пробку трубочки должны входить плотно и выдаваться из пробки не более чем на 1 мм (внутрь трубки для сжигания). По окончании анализа пробки вынимают и хранят в ящике вместе с поглотительными приборами, а трубку закрывают другими пробками.

Для присоединения поглотительных приборов вынимают пробку с хлоркальциевой трубкой, закрывающую переднее отверстие трубки для сжигания, и на новой пробке, обработанной вышеуказанным образом, присоединяют взвешенную хлоркальциевую трубку. Необходимо обратить внимание, чтобы конец ее отводной трубочки (с шариком) был вровень с внутренней поверхностью пробки (т. е. не выступал из пробки и не вдавался в нее).

К хлоркальциевой трубке при помощи отрезка мягкой толсто-стенной резиновой трубки присоединяют калиаппарат; при этом следят за тем, чтобы стеклянные трубки (внутри резиновой трубки) соприкасались вплотную друг с другом.

К калиаппарату таким же образом присоединяют контрольную трубку с натронной известью и хлористым кальцием; она должна быть обращена к калиаппарату той стороной, где насыпана натронная известь. К этой трубке, в свою очередь, присоединяют хлоркальциевую трубку, служащую для защиты поглотительных приборов от попадания влаги из воздуха. Эту трубку взвешивать не надо.

Резиновые трубки, которыми соединяют поглотительные приборы, используют только во время сжигания; по окончании анализа их снимают и хранят вместе с пробками в одном ящике с поглотительными приборами.

Присоединив поглотительные приборы, проверяют плотность всех соединений; убедившись в герметичности аппаратуры, через трубку начинают пропускать медленный ток кислорода (2 пузырька в секунду) и, не прекращая нагревать переднюю часть трубки, зажигают горелки под окисленной медной спиралью. Сначала ее нагревают на маленьком огне, а после того как трубка прогреется, постепенно усиливают нагревание и доводят этот участок трубки до темнокрасного каления. Затем зажигают горелку под той частью окиси меди (обращенной в сторону лодочки с веществом), которая осталась ненагретой.

Наиболее ответственной частью всей операции является сжигание самого вещества. Нужно обеспечить столь постепенное испарение и окисление его, чтобы образующиеся летучие продукты успели полностью окислиться при прохождении над окисью

меди, а продукты сгорания—вода и углекислый газ—полностью поглощались в хлоркальциевой трубке и калиаппарате. Если вещество легколетуче, то достаточно ту часть трубки, где находится сжигаемое вещество, накрыть горячими кафелями (переместив их с задней части трубки). Если такое нагревание оказывается недостаточным, то постепенно зажигают горелки под той частью трубки, где находится лодочка. Сперва зажигают одну горелку, и пламя ее, сначала маленькое, постепенно увеличивают; когда эта горелка уже не будет давать эффекта, зажигают следующую.

При проведении сожжения в электрической печи постепенное окисление вещества достигается путем очень медленного приближения нагревательных блоков к тому участку трубки, где находится лодочка. Необходимо помнить, что большой блок предназначен для нагревания части трубки, наполненной крупнозернистой окисью меди, меньший—для нагревания части трубки, содержащей окисленную медную спираль и лодочку с навеской вещества. В начале сожжения блоки отодвигают к концам трубки. Под конец, чтобы нагреть лодочку до темнокрасного каления, сдвигают оба блока к заднему концу трубки.

За ходом сожжения следят по скорости прохождения пузырьков газа через калиаппарат. Пузырьки должны проходить достаточно медленно, во всяком случае с такой скоростью, чтобы их можно было легко сосчитать. Под конец лодочку нагревают минут 20 при темнокрасном калении, после чего сожжение можно считать оконченным (если, разумеется, в лодочке не осталось обуглившихся частиц вещества). Обычно за это время частично восстановленная окись меди успевает снова окислиться и кислород начинает выходить через поглотительные приборы (что легко узнать по вспыхиванию тлеющей лучинки, поднесенной к отверстию последней хлоркальциевой трубки).

Чтобы вытеснить из поглотительных приборов кислород\*, пропускают через трубку воздух до тех пор, пока проба с тлеющей лучинкой не покажет отрицательной реакции. Одновременно, осторожно подогревая переднюю часть трубки, переводят скопившуюся там влагу в хлоркальциевую трубку.

После того как вся вода удалена из трубки, а кислород вытеснен воздухом, последний пропускают более сильной струей (3—4 пузырька в секунду) еще в течение нескольких минут; затем отъединяют поглотительные приборы, закрывают их кусочками резиновой трубки, помещают в ящик и переносят в весовую комнату, где и оставляют стоять в течение получаса перед взвешиванием.

---

\* Кислород тяжелее воздуха, и его присутствие в поглотительных приборах может исказить результаты анализа.

К открытому концу трубки для сжигания присоединяют хлоркальциевую трубку и, если предполагают проводить еще анализы, то гасят горелки только под задней частью трубки и дают ей остыть. Если же больше анализов делать не нужно, то постепенно (сначала через одну) гасят горелки под всей трубкой, не снимая кафелей с печи.

Перед взвешиванием снимают резиновые трубки с приборов и вновь обтирают шелковой тряпочкой. По разнице в весе поглотительных приборов до и после анализа находят количество воды и углекислого газа, образовавшихся при окислении вещества. Процентное содержание водорода и углерода в исследуемом веществе находят по формулам:

$$\% \text{ водорода} = 11,19 \frac{x}{a}; \quad \% \text{ углерода} = 27,29 \frac{y + y'}{a}$$

где  $x$ —привес хлоркальциевой трубки;

$y$ —привес калиаппарата;

$y'$ —привес контрольной трубки (с натронной известью и хлористым кальцием);

$a$ —навеска вещества;

11,19 и 27,29—факторы пересчета, представляющие собой умноженные на 100 отношения атомного веса водорода к молекулярному весу воды и атомного веса углерода к молекулярному весу углекислого газа.

Слишком большой привес контрольной трубки указывает на неправильный ход сжигания и делает результаты анализа сомнительными.

Как правило, состав вещества вычисляют на основании двух параллельных анализов. Если расхождение между результатами параллельных анализов превышает 0,3%, то анализ следует повторить.

**Сожжение вещества, содержащего азот.** Определение углерода и водорода в веществах, содержащих азот, производят описанным выше образом, с той лишь разницей, что предварительное прокаливание окиси меди ведут не в струе кислорода, а в струе воздуха; непосредственно перед сожжением в переднюю часть трубки помещают восстановленную медную спираль (назначение которой—восстанавливать окислы азота, образующиеся иногда при сожжении азотсодержащих веществ).

Сожжение проводят так. Помещают в трубку лодочку с веществом, затем вводят окисленную и восстановленную медные спирали, присоединяют поглотительные приборы и, соединив трубку с приборами для очистки кислорода и воздуха, закрывают кран (или зажим), находящийся у заднего конца трубки. Во избежание окисления восстановленной медной спирали первую фазу сожжения проводят без пропуска кислорода или воздуха (или при пропускании лишь очень слабого тока воздуха).

Под конец для полного окисления обугленного остатка пропускают кислород, но перед этим гасят горелки под восстановленной медной спиралью.

**Сожжение веществ, содержащих галоиды и серу.** Сожжение производят обычным порядком; лишь ту часть трубки, где находится хромовокислый свинец, нагревают более умеренно, как было уже указано выше.

### 7. Определение азота (по методу Дюма)

Метод определения азота основан на окислении навески вещества окисью меди; выделяющийся свободный азот вытесняют углекислым газом и после поглощения последнего щелочью определяют объем азота. Сожжение вещества проводят в тугоплавкой стеклянной трубке, подобной той, которая применяется при определении углерода и водорода.

**Наполнение трубки.** Для наполнения трубки нужна окись меди двух сортов—крупнозернистая, изготовленная из кусочков медной проволоки длиной 4—5 мм, и порошкообразная. Перед употреблением окись меди хорошо прокаливают в медной или фарфоровой чашке в муфельной печи и по охлаждении (если она не используется для наполнения трубки немедленно) хранят в стеклянной банке с притертой пробкой.

На расстоянии 15 см от конца трубки (передний конец) плотно укрепляют короткую (длиной 1,5 см) медную спираль. С противоположного конца в трубку, укрепленную в зажиме штатива в слегка наклонном положении, насыпают при помощи медной или стеклянной воронки с широкой трубкой крупнозернистую окись меди в таком количестве, чтобы получить слой ее высотой около 45—50 см. Постукивая трубку, уплотняют окись меди и затем прикрывают ее плотно входящей короткой окисленной медной спиралью.

Поверх спирали насыпают слой в 1—2 см предварительно прокаленной и охлажденной порошкообразной окиси меди и на этот слой насыпают смесь анализируемого вещества с порошкообразной окисью меди. Для приготовления указанной смеси в фарфоровую чашку насыпают около 20 г порошкообразной окиси меди и прибавляют отвешенное количество растертого в порошок вещества. Вес взятого для анализа вещества определяют следующим путем. Вещество взвешивают в стаканчике с притертой пробкой, отсыпают из него в чашку с окисью меди 0,2 г и стаканчик с оставшимся веществом снова взвешивают. Величину навески определяют по разности между первым и вторым взвешиванием. При помощи шпателя хорошо перемешивают вещество с окисью меди и смесь через воронку осторожно пересыпают в трубку. Чашку, шпатель и воронку 2—3 раза тщательно «споласкивают»

небольшими количествами окиси меди и частицы ее, приставшие к стенкам, ссыпают в трубку при помощи гусиного пера (предварительно обезжиренного эфиром).

Затем насыпают слой крупнозернистой окиси меди такой высоты, чтобы длина незаполненной части трубки равнялась приблизительно 8 см. Наконец, вставляют окисленную медную спираль длиной около 3 см. Открытый задний конец трубки закрывают резиновой пробкой со стеклянной трубочкой, посредством которой соединяют трубку для сожжения с прибором для получения углекислого газа.



Рис. 49. Наполненная трубка для определения азота.

В передний конец трубки для сожжения вставляют восстановленную медную спираль длиной 10 см, приготовленную, как описано на стр. 219, и соединяют трубку с азотометром (схема наполненной трубки показана на рис. 49).

Нагревают трубку в ранее описанной печи для сожжения.

**Получение углекислого газа.** Для определения азота нужен углекислый газ, совершенно свободный от примеси воздуха. Поэтому нельзя пользоваться газом из баллона или газом, получаемым без специальных предосторожностей в аппарате Киппа.

Углекислый газ нужного качества удобно получать двумя способами.

1. К трубке для сожжения присоединяют тугоплавкую пробирку длиной около 20 см с внутренним диаметром около 15 мм (можно взять обрезок трубки для запаивания), наполненную сухим бикарбонатом натрия. При обогревании последнего небольшим пламенем газовой горелки выделяется углекислый газ, который и вытесняет воздух из трубки для сожжения.

2. Собирают следующий прибор\*. В небольшую колонку для высушивания газов вкладывают продырявленный фарфоровый или свинцовый кружок. На этот кружок насыпают кусочки мрамора (с длиной ребра около 1 см), предварительно прокипяченного в воде в течение 3 час. и остывшего под водой. Нижнюю часть колонки соединяют резиновой трубкой с тубусом склянки\*\*, содержащей разбавленную соляную кислоту (концентрированную соляную кислоту разбавляют равным объемом свежeproкипяченной и охлажденной воды). Колонку соединяют с небольшой

\* Прибор нужно заряжать непосредственно перед анализом.

\*\* Тубус должен находиться внизу склянки.

промывной склянкой, в которую налито немного воды для освобождения газа от следов кислоты. Промывную склянку присоединяют к трубке для сожжения; между ними должна находиться стеклянная трубка с краном или же на соединяющий их короткий отрезок резиновой трубки должен быть надет винтовой зажим. При присоединении прибора к трубке нельзя пользоваться длинными резиновыми трубками, так как через них может диффундировать воздух, загрязняя углекислый газ. Во всех соединениях стеклянные трубки должны вплотную подходить друг к другу и соединяться короткими отрезками резиновой трубки. Для большей герметичности резиновые трубки следует обвязывать мягкой проволокой.

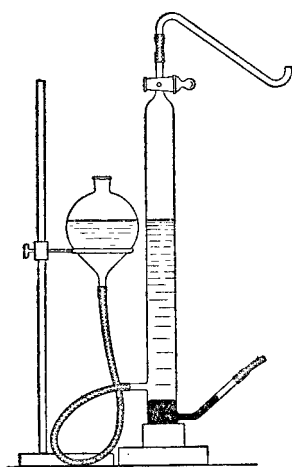


Рис. 50. Азотометр.

**Азотометр.** Выделяющийся при сожжении анализируемого вещества азот собирают в азотометр (рис. 50); он представляет собой трубку высотой 55 см и диаметром 2 см. В нижнюю часть азотометра наливают ртуть в таком количестве, чтобы ее уровень был на 1 см выше отверстия нижней боковой наклонной трубки. Верхнюю боковую трубку, припаянную на 3 см выше нижней, при помощи резиновой трубки соединяют с грушеобразным сосудом («грушей») для щелочи.

Щелочь готовят, растворяя в фарфоровой чашке 2 части едкого кали в 5 частях воды, и наливают в грушу в таком количестве, чтобы при поднятой груше вся трубка азотометра была наполнена раствором. Для устранения вспенивания щелочного раствора рекомендуется к свежеприготовленному раствору прибавить едкий барит в количестве 0,2 г на 1 л раствора, хорошо перемешать и профильтровать раствор через асбестовый фильтр. Нижнюю наклонную трубку азотометра присоединяют к трубке для сожжения; между ними помещают стеклянный кран (или ставят винтовой зажим на соединяющей их резиновой трубке). Раствор щелочи в азотометре заменяют свежим после 4—5 определений.

**Сожжение.** Собрав прибор, проверяют его на герметичность, после чего из трубки для сожжения вытесняют воздух.

Для этого открывают верхний кран азотометра, грушу опускают настолько низко, чтобы в азотометре осталось лишь немного щелочи, и начинают пропускать через прибор довольно быстрый ток углекислого газа (3 пузырька в секунду). Через 5 мин. зажигают горелки под передней частью трубки, содержащей крупнозернистую окись меди, и одновременно уменьшают скорость тока

углекислого газа до 2 пузырьков в секунду. Через несколько минут зажигают горелку под восстановленной медной спиралью и, постепенно усиливая нагревание, доводят переднюю часть трубки до темнокрасного каления. При этом следят, чтобы та часть трубки, где находится вещество, смешанное с окисью меди, оставалась холодной.

Минут через 15 после начала нагревания проводят пробу на полноту вытеснения воздуха из трубки. Для этого, поднимая грушу, наполняют трубку азотомера раствором едкого кали, закрывают кран и вновь опускают грушу. Если из трубки для сжигания воздух вытеснен полностью, то в течение 2 мин. над щелочью собирается лишь очень небольшое количество пены. Если же над щелочью собирается заметное количество газа, то снова открывают кран азотомера, дают щелочи стечь обратно в грушу и пропускают углекислый газ еще в течение 5 мин., после чего снова проводят пробу на полноту вытеснения воздуха.

После того как весь воздух будет вытеснен из прибора, прекращают пропускание углекислого газа, подставляют под верхнюю S-образную отводную трубку азотомера чашку с водой (так, чтобы наружный конец S-образной трубки находился под водой) и при открытом кране поднимают грушу настолько высоко, чтобы наполнить щелочью не только весь азотомер, но и верхнюю S-образную отводную трубку. Закрыв кран, опускают грушу, возможно ниже.

Затем зажигают горелки под короткой окисленной медной спиралью и крупнозернистой окисью меди, находящимися в задней части трубки. Когда и эта часть трубки нагреется до темнокрасного каления, приступают к нагреванию смеси анализируемого вещества с окисью меди. *Эту часть анализа нужно проводить очень осторожно.* Сначала зажигают горелку, которая находится рядом со слоем крупнозернистой окиси меди в задней части трубки, и, нагревая трубку маленьким пламенем, наблюдают, не начнет ли собираться в азотомере непоглощаемый щелочью газ. Постепенно увеличивают пламя и, пока выделение газа не прекратится, следующую горелку не зажигают.

Сожжение надо вести таким образом, чтобы выделение газа в азотомере было спокойным и равномерным и чтобы в трубке азотомера одновременно находилось не более 2—3 пузырьков газа.

*Лучше вести нагревание слишком медленно, чем слишком быстро.*

После того как вся трубка будет нагрета до темнокрасного каления и выделение газа прекратится, снова начинают пропускать углекислый газ для вытеснения азота из трубки. Когда выходящий из трубки газ будет полностью растворяться в щелочи (минут через 10—15), закрывают кран (или зажим),

15 Н. Д. Прянишников

находящийся между трубкой для сжигания и азотомером, и разъединяют их (кран должен быть закрытым и оставаться на отводной трубке азотомера, так как иначе щелочь будет вытекать). Грушу со щелочью поднимают настолько, чтобы жидкость в груше и в азотомере находилась на одном уровне, и переносят азотомер на другой стол, в стороне от печи для сжигания. Горелки под трубкой гасят (сначала через одну) и дают трубке охладиться.

**Измерение объема азота.** После 10-минутного стояния над щелочью азот для измерения объема переводят из азотомера в градуированный эвдиометр.

Тщательно вымытый эвдиометр полностью наполняют прокипяченной дистиллированной водой, закрывают большим пальцем, переворачивают и погружают в чашку с водой, в которой находится S-образная отводная трубка азотомера. Не вынимая эвдиометр из воды, перемещают его так, чтобы конец S-образной отводной трубки азотомера входил внутрь эвдиометра. Грушу азотомера поднимают возможно выше, открывают верхний кран азотомера и давлением щелочи переводят азот в эвдиометр; наблюдают за тем, чтобы в S-образной отводной трубке не осталось пузырьков газа. После этого при помощи специальной маленькой железной чашечки с прикрепленной к ней проволочной ручкой переносят эвдиометр в высокий цилиндр, наполненный прокипяченной дистиллированной водой. Эвдиометр должен быть целиком погружен в воду. Для измерения температуры в воду возможно глубже опускают термометр.

Примерно через 10 мин., когда температура воды в эвдиометре сравняется с температурой воды в цилиндре, эвдиометр поднимают настолько, чтобы вода внутри и снаружи эвдиометра находилась на одном уровне, и производят отсчет по делениям трубки. Эвдиометр нужно держать не рукой, а при помощи зажима или нитки, заранее привязанной к верхнему концу эвдиометра. Затем отмечают температуру и атмосферное давление (по барометру).

Содержание азота в исследуемом веществе вычисляют по формуле

$$\% \text{ азота} = \frac{1,251 \cdot V \cdot 273 (p - p')}{(273 + t) \cdot 760 \cdot a} \cdot 0,1$$

где 1,251 — вес в мг 1 мл чистого азота при нормальных условиях;

$V$  — найденный объем азота в мл;

$p$  — атмосферное давление;

$p'$  — давление паров воды при данной температуре\*;

$t$  — температура в °C;

$a$  — навеска вещества в г.

\* См. табл. VI, стр. 240.

Вычисления могут быть упрощены при помощи приведенной ниже номограммы (рис. 51).

При пользовании номограммой соединяют линейкой соответствующие деления шкал температуры и давления; на средней

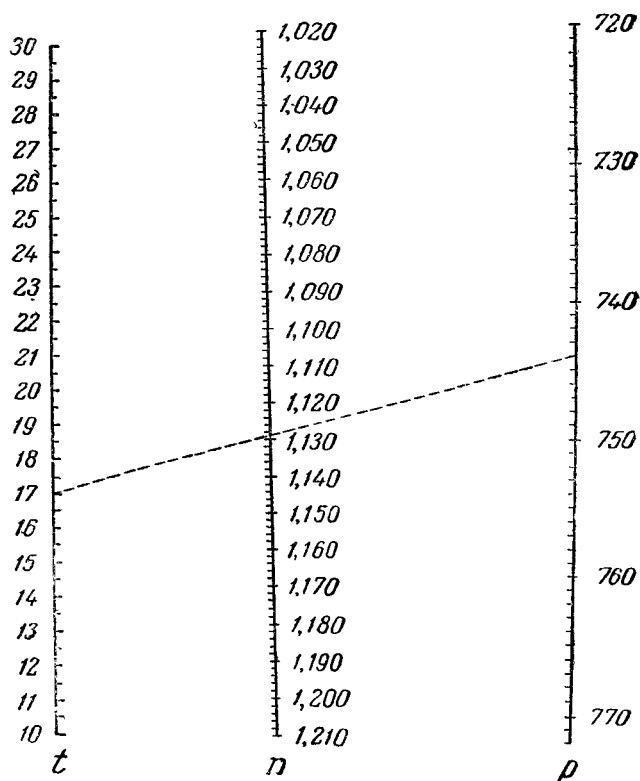


Рис. 51. Номограмма для определения веса азота:

$t$  — температура газа;  $P$  — атмосферное давление;  $n$  — весовое содержание сухого азота в 1 мл газа в мг.

шкале, в точке пересечения ее линейкой, находят весовое содержание сухого азота в миллиграммах в 1 мл газа ( $n$ ). Процентное содержание азота вычисляют по формуле

$$\% \text{ азота} = \frac{n \cdot V}{a} \cdot 0,1$$

Так как полностью вытеснить углекислым газом весь воздух, адсорбированный окисью меди, находящейся в задней части трубки и до начала сжигания остающейся холодной, не удастся,

результаты получаются обычно повышенными приблизительно на 0,2%.

По окончании работы *немедленно* выливают из азотометра щелочь и, вынув кран, хорошо промывают азотометр водой. Кран также промывают водой и вставляют на место, положив в шлиф полосу фильтровальной бумаги.

Трубку по охлаждении снимают с печи; вынимают (при помощи стеклянной палочки с крючком на конце) восстановленную медную спираль, которую перед следующим анализом снова восстанавливают; затем вынимают короткую окисленную медную спираль и высыплют крупнозернистую и порошкообразную окись меди, находящуюся в задней части трубки. Окись меди прокаливают, перемешивая ее толстой медной проволокой, и по охлаждении отделяют порошкообразную окись меди при помощи сита. Окись меди, находящуюся в передней части трубки, если она частично восстановилась, также высыплют и прокаливают.

#### 8. Определение галоидов и серы (по методу Кариуса)

Метод определения галоидов и серы основан на разрушении анализируемого вещества при нагревании с концентрированной азотной кислотой в запаянной стеклянной трубке. Для выполнения анализа пользуются трубкой длиной 50 см, диаметром 16 мм с толщиной стенок 2 мм.

**Определение галоидов.** В хорошо вымытую и высушенную трубку для запаивания (см. стр. 13) через воронку с длинной отводной трубкой вносят около 0,5 г (при анализе веществ с большим процентным содержанием галоидов—до 1 г) грубо измельченного азотнокислого серебра и затем через ту же воронку приливают 1,5 мл дымящей азотной кислоты уд. веса 1,5. Не следует прибавлять большее количество кислоты во избежание взрыва трубки при ее нагревании. Воронку осторожно вынимают, следя за тем, чтобы она не коснулась стенок трубки.

Навеску вещества в пределах от 0,1 до 0,2 г, в зависимости от ожидаемого содержания галоида, помещают в маленькую пробирку длиной около 5 см и диаметром 6—8 мм. При взвешивании пробирку помещают или в маленький легкий стаканчик, или в специальную подставку из алюминиевой проволоки. Пробирку осторожно опускают в трубку так, чтобы она скользила по ней и прилипла к стенке нижней части трубки, смоченной азотной кислотой; следят, чтобы азотная кислота не попала внутрь пробирки. После этого трубку запаивают, как было описано на стр. 14. Запаянную трубку вставляют в печь, поставленную слегка наклонно (капилляр запаянной трубки должен быть направлен вверх), и постепенно нагревают до 250—260°. Нагревание регулируют таким образом, чтобы указанная температура

(при равномерном ее повышении) была достигнута по истечении примерно 2 час.; при этой температуре трубку нагревают еще в течение 4—5 час. В случае трудноокисляющихся соединений продолжительность нагревания увеличивают до 6—8 час.

Печь с запаянными трубками нужно нагревать **в отдельном помещении**, а не в общей лаборатории.

После того как трубка нагревалась в течение времени, достаточного для полного разрушения вещества, горелки гасят и дают трубке постепенно остыть, оставляя ее в печи на ночь.

На следующий день, не вынимая трубки из печи, нагревают капилляр пламенем горелки до размягчения и после выхода газов вынимают трубку и отрезают ее коническую часть, как было описано на стр. 14. Нужно следить, чтобы осколки стекла не попали в трубку.

Споласкивая трубку дистиллированной водой, переносят галлоидное серебро в стакан. Трубку с пробиркой хорошо промывают и промывные воды сливают в тот же стакан\*. Комки галлоидного серебра раздавливают при помощи стеклянной палочки, конец которой расплюсчен в виде пуговки, и после этого нагревают стакан на сетке до тех пор, пока галлоидное серебро не осядет на дно, а жидкость над ним не станет прозрачной.

После охлаждения жидкости галлоидное серебро отфильтровывают через тигель с дырчатым дном, который предварительно готовят для фильтрования следующим образом. В тигель вкладывают кружок фильтровальной бумаги и накрывают его дырчатым фарфоровым кружком; затем отфильтровывают через него некоторое количество галлоидного серебра (хлористого, бромистого или иодистого, в зависимости от того, какой из галлоидов содержался в исследуемом веществе) и хорошо промывают сначала водой, подкисленной азотной кислотой, а под конец чистой водой. Подготовленный таким образом тигель сначала высушивают при 100°, а затем при 130° до постоянного веса. Перед взвешиванием тигель охлаждают в эксикаторе.

Полученный при окислении навески анализируемого вещества осадок галлоидного серебра отфильтровывают через приготовленный описанным выше способом тигель, промывают сначала холодной водой, подкисленной азотной кислотой, до исчезновения реакции на серебро и затем два раза небольшими порциями холодной воды для удаления азотной кислоты. Тигель с осадком снова высушивают сначала при 100°, а затем при 130° до постоянного веса.

Иногда даже при тщательной работе оказывается, что при вскрытии трубки в осадок галлоидного серебра попадают осколки

---

\* Приставшее к стенкам галлоидное серебро смывают при помощи стеклянной палочки с надетым на конец кусочком резиновой трубки.

стекла. В этом случае галоидное серебро отфильтровывают через обыкновенный фильтр, по возможности не перенося осадок на фильтр, и, хорошо промыв, обрабатывают в стакане теплым разбавленным раствором аммиака. При этом хлористое и бромистое (но не иодистое) серебро растворяется. Раствор фильтруют через тот же фильтр, но в другой стакан, промывают фильтр теплым разбавленным аммиаком и фильтрат подкисляют азотной кислотой. Раствор нагревают до кипения, дают галоидному серебру осесть (в темном месте) и фильтруют через тигель с дырчатым дном, как уже было описано.

Чтобы освободиться от осколков стекла, попавших в осадок иодистого серебра, осадок отфильтровывают через обычный фильтр, промывают и высушивают. Высушенный осадок переносят на часовое стекло, а фильтр с приставшими частицами иодистого серебра сжигают в небольшом тигле, продолжая нагревание до тех пор, пока зола от фильтра не станет совершенно светлой. Восстановленное при сжигании фильтра серебро превращают в иодистое серебро. Для этого к остатку в тигле прибавляют немного разбавленной азотной кислоты и выпаривают на водяной бане; затем прибавляют несколько капель воды и каплю чистой иодистоводородной кислоты и снова выпаривают досуха. После этого переносят в тигель основное количество осадка иодистого серебра, нагревают осторожно до начала плавления и взвешивают.

К сплавленному осадку прибавляют сильно разбавленную чистую серную кислоту и небольшой кусочек химически чистого цинка и оставляют стоять в течение ночи. За это время иодистое серебро успевает восстановиться в губчатое металлическое серебро. Цинк удаляют, а серебро промывают путем декантации чистой водой до исчезновения реакции на ионы иода. Остаток нагревают на водяной бане с разбавленной азотной кислотой для растворения серебра, раствор фильтруют через маленький беззольный фильтр, фильтр с осколками стекла после промывания высушивают и сжигают в маленьком тигле. Полученный вес золы (осколки стекла) вычитают из ранее найденного веса иодистого серебра.

Процентное содержание галоида в анализируемом веществе находят по формуле

$$\% \text{ галоида} = F \frac{p}{a}$$

где  $p$ —вес осадка;

$a$ —навеска вещества;

$F$ —фактор пересчета, представляющий собой умноженное на 100 отношение атомного веса галоида к молекулярному весу галоидного серебра; числовое значение  $F$ : для хлора 24,74; для брома 42,55; для иода 54,05.

**Определение серы.** Определение серы проводят аналогично определению галлоидов с той лишь разницей, что не прибавляют азотнокислое серебро в трубку для запаивания. Так как окисление серы значительно облегчается в присутствии брома, то полезно в пробирку с навеской перед опусканием ее в трубку прибавить несколько кристаллов чистого бромистого калия.

После вскрытия трубки ее содержимое смывают дистиллированной водой в фарфоровую чашку, прибавляют избыток чистой соляной кислоты и упаривают на водяной бане до небольшого объема. К остатку прибавляют концентрированную соляную кислоту и снова упаривают, повторяя операцию до полного удаления азотной кислоты. Полученный раствор переносят в стакан (если в нем находятся осколки стекла, то раствор необходимо профильтровать), разбавляют водой, нагревают до кипения и осаждают серную кислоту, прибавляя по каплям горячий раствор хлористого бария, содержащий двойное (по отношению к весу хлористого бария) количество хлористого аммония.

После непродолжительного отстаивания жидкость сливают с осадка через беззольный фильтр, осадок промывают несколько раз декантацией, а затем переносят на фильтр и промывают горячей водой до отрицательной реакции на ионы хлора. Влажный фильтр с осадком переносят в тигель, приставшие к стенкам воронки частицы осадка стирают небольшим кусочком фильтровальной бумаги, которую присоединяют к фильтру, и тигель с фильтром высушивают. После этого тигель прокаливают на горелке до постоянного веса. Перед взвешиванием тигель охлаждают в эксикаторе.

Содержание серы в анализируемом веществе вычисляют по формуле

$$\% \text{серы} = 13,73 \frac{p}{a}$$

где  $p$ —вес осадка сернокислого бария;

$a$ —навеска вещества;

13,73—фактор пересчета, представляющий собой умноженное на 100 отношение атомного веса серы к молекулярному весу сернокислого бария.



## ТАБЛИЦЫ

1. Удельный вес растворов серной кислоты (при 15°C)

| Удельный вес | Процентное содержание $H_2SO_4$ | 1 л содержит г $H_2SO_4$ | Удельный вес | Процентное содержание $H_2SO_4$ | 1 л содержит г $H_2SO_4$ | Удельный вес | Процентное содержание $H_2SO_4$ | 1 л содержит г $H_2SO_4$ |
|--------------|---------------------------------|--------------------------|--------------|---------------------------------|--------------------------|--------------|---------------------------------|--------------------------|
| 1,01         | 1,57                            | 16                       | 1,29         | 38,03                           | 490                      | 1,57         | 66,09                           | 1038                     |
| 1,02         | 3,03                            | 31                       | 1,30         | 39,19                           | 510                      | 1,58         | 66,95                           | 1058                     |
| 1,03         | 4,49                            | 46                       | 1,31         | 40,35                           | 529                      | 1,59         | 67,83                           | 1078                     |
| 1,04         | 5,96                            | 62                       | 1,32         | 41,50                           | 548                      | 1,60         | 68,70                           | 1099                     |
| 1,05         | 7,37                            | 77                       | 1,33         | 42,66                           | 567                      | 1,61         | 69,56                           | 1120                     |
| 1,06         | 8,77                            | 93                       | 1,34         | 43,74                           | 586                      | 1,62         | 70,42                           | 1141                     |
| 1,07         | 10,19                           | 109                      | 1,35         | 44,82                           | 605                      | 1,63         | 71,27                           | 1162                     |
| 1,08         | 11,60                           | 125                      | 1,36         | 45,88                           | 624                      | 1,64         | 72,12                           | 1182                     |
| 1,09         | 12,99                           | 142                      | 1,37         | 46,94                           | 643                      | 1,65         | 72,96                           | 1204                     |
| 1,10         | 14,35                           | 158                      | 1,38         | 48,00                           | 662                      | 1,66         | 73,81                           | 1225                     |
| 1,11         | 15,71                           | 175                      | 1,39         | 49,06                           | 682                      | 1,67         | 74,66                           | 1246                     |
| 1,12         | 17,01                           | 191                      | 1,40         | 50,11                           | 702                      | 1,68         | 75,50                           | 1268                     |
| 1,13         | 18,31                           | 207                      | 1,41         | 51,15                           | 721                      | 1,69         | 76,38                           | 1289                     |
| 1,14         | 19,61                           | 223                      | 1,42         | 52,15                           | 740                      | 1,70         | 77,17                           | 1312                     |
| 1,15         | 20,91                           | 239                      | 1,43         | 53,11                           | 759                      | 1,71         | 78,04                           | 1334                     |
| 1,16         | 22,19                           | 257                      | 1,44         | 54,07                           | 779                      | 1,72         | 78,92                           | 1357                     |
| 1,17         | 23,47                           | 275                      | 1,45         | 55,03                           | 798                      | 1,73         | 79,80                           | 1381                     |
| 1,18         | 24,76                           | 292                      | 1,46         | 55,97                           | 817                      | 1,74         | 80,68                           | 1404                     |
| 1,19         | 26,04                           | 310                      | 1,47         | 56,90                           | 837                      | 1,75         | 81,56                           | 1427                     |
| 1,20         | 27,32                           | 328                      | 1,48         | 57,83                           | 856                      | 1,76         | 82,44                           | 1451                     |
| 1,21         | 28,58                           | 346                      | 1,49         | 58,74                           | 876                      | 1,77         | 83,51                           | 1478                     |
| 1,22         | 29,84                           | 364                      | 1,50         | 59,70                           | 896                      | 1,78         | 84,50                           | 1504                     |
| 1,23         | 31,11                           | 382                      | 1,51         | 60,65                           | 916                      | 1,79         | 85,70                           | 1534                     |
| 1,24         | 32,28                           | 400                      | 1,52         | 61,59                           | 936                      | 1,80         | 86,92                           | 1564                     |
| 1,25         | 33,43                           | 418                      | 1,53         | 62,53                           | 957                      | 1,81         | 88,30                           | 1598                     |
| 1,26         | 34,57                           | 435                      | 1,54         | 63,43                           | 977                      | 1,82         | 90,05                           | 1639                     |
| 1,27         | 35,71                           | 454                      | 1,55         | 64,26                           | 996                      | 1,83         | 92,10                           | 1685                     |
| 1,28         | 36,87                           | 472                      | 1,56         | 65,20                           | 1017                     | 1,84         | 95,60                           | 1759                     |

## II. Удельный вес растворов азотной кислоты (при 15°C)

| Удельный вес | Процентное содержание $\text{HNO}_3$ | 1 л содержит г $\text{HNO}_3$ | Удельный вес | Процентное содержание $\text{HNO}_3$ | 1 л содержит г $\text{HNO}_3$ | Удельный вес | Процентное содержание $\text{HNO}_3$ | 1 л содержит г $\text{HNO}_3$ |
|--------------|--------------------------------------|-------------------------------|--------------|--------------------------------------|-------------------------------|--------------|--------------------------------------|-------------------------------|
| 1,01         | 1,90                                 | 19                            | 1,19         | 30,88                                | 367                           | 1,36         | 57,57                                | 783                           |
| 1,02         | 3,70                                 | 38                            | 1,20         | 32,36                                | 388                           | 1,37         | 59,39                                | 814                           |
| 1,03         | 5,50                                 | 57                            | 1,21         | 33,82                                | 409                           | 1,38         | 61,27                                | 846                           |
| 1,04         | 7,26                                 | 75                            | 1,22         | 35,28                                | 430                           | 1,39         | 63,23                                | 879                           |
| 1,05         | 8,99                                 | 94                            | 1,23         | 36,78                                | 452                           | 1,40         | 65,30                                | 914                           |
| 1,06         | 10,68                                | 113                           | 1,24         | 38,29                                | 475                           | 1,41         | 67,50                                | 952                           |
| 1,07         | 12,33                                | 132                           | 1,25         | 39,82                                | 498                           | 1,42         | 69,80                                | 991                           |
| 1,08         | 13,95                                | 151                           | 1,26         | 41,34                                | 521                           | 1,43         | 72,17                                | 1032                          |
| 1,09         | 15,53                                | 169                           | 1,27         | 42,87                                | 544                           | 1,44         | 74,68                                | 1075                          |
| 1,10         | 17,11                                | 188                           | 1,28         | 44,41                                | 568                           | 1,45         | 77,28                                | 1121                          |
| 1,11         | 18,67                                | 207                           | 1,29         | 45,95                                | 593                           | 1,46         | 79,98                                | 1168                          |
| 1,12         | 20,23                                | 227                           | 1,30         | 47,49                                | 617                           | 1,47         | 82,90                                | 1219                          |
| 1,13         | 21,77                                | 246                           | 1,31         | 49,07                                | 643                           | 1,48         | 86,05                                | 1274                          |
| 1,14         | 23,31                                | 266                           | 1,32         | 50,71                                | 669                           | 1,49         | 89,60                                | 1335                          |
| 1,15         | 24,84                                | 286                           | 1,33         | 52,37                                | 697                           | 1,50         | 94,09                                | 1411                          |
| 1,16         | 26,36                                | 306                           | 1,34         | 54,07                                | 725                           | 1,51         | 98,10                                | 1481                          |
| 1,17         | 27,88                                | 326                           | 1,35         | 55,79                                | 753                           | 1,52         | 99,67                                | 1515                          |
| 1,18         | 29,38                                | 347                           |              |                                      |                               |              |                                      |                               |

## III. Удельный вес растворов соляной кислоты (при 15°C)

| Удельный вес | Процентное содержание $\text{HCl}$ | 1 л содержит г $\text{HCl}$ | Удельный вес | Процентное содержание $\text{HCl}$ | 1 л содержит г $\text{HCl}$ | Удельный вес | Процентное содержание $\text{HCl}$ | 1 л содержит г $\text{HCl}$ |
|--------------|------------------------------------|-----------------------------|--------------|------------------------------------|-----------------------------|--------------|------------------------------------|-----------------------------|
| 1,01         | 2,14                               | 22                          | 1,08         | 16,15                              | 174                         | 1,15         | 29,57                              | 340                         |
| 1,02         | 4,13                               | 42                          | 1,09         | 18,11                              | 197                         | 1,16         | 31,52                              | 366                         |
| 1,03         | 6,15                               | 63                          | 1,10         | 20,01                              | 220                         | 1,17         | 33,46                              | 391                         |
| 1,04         | 8,16                               | 85                          | 1,11         | 21,92                              | 243                         | 1,18         | 35,39                              | 418                         |
| 1,05         | 10,17                              | 107                         | 1,12         | 23,82                              | 267                         | 1,19         | 37,23                              | 443                         |
| 1,06         | 12,19                              | 129                         | 1,13         | 25,75                              | 291                         | 1,20         | 39,11                              | 469                         |
| 1,07         | 14,17                              | 152                         | 1,14         | 27,66                              | 315                         |              |                                    |                             |

## IV. Удельный вес растворов едкого натра (при 15°C)

| Удельный вес | Процентное содержание $\text{NaOH}$ | 1 л содержит г $\text{NaOH}$ | Удельный вес | Процентное содержание $\text{NaOH}$ | 1 л содержит г $\text{NaOH}$ | Удельный вес | Процентное содержание $\text{NaOH}$ | 1 л содержит г $\text{NaOH}$ |
|--------------|-------------------------------------|------------------------------|--------------|-------------------------------------|------------------------------|--------------|-------------------------------------|------------------------------|
| 1,01         | 0,85                                | 8,7                          | 1,08         | 6,95                                | 75,5                         | 1,15         | 13,30                               | 153,5                        |
| 1,02         | 1,70                                | 17,3                         | 1,09         | 7,88                                | 86,0                         | 1,16         | 14,20                               | 165,2                        |
| 1,03         | 2,57                                | 26,4                         | 1,10         | 8,78                                | 96,6                         | 1,17         | 15,10                               | 176,3                        |
| 1,04         | 3,46                                | 36,1                         | 1,11         | 9,65                                | 108,5                        | 1,18         | 16,00                               | 188,8                        |
| 1,05         | 4,35                                | 45,5                         | 1,12         | 10,58                               | 119,2                        | 1,19         | 16,91                               | 201,2                        |
| 1,06         | 5,23                                | 55,0                         | 1,13         | 11,50                               | 130,0                        | 1,20         | 17,81                               | 213,7                        |
| 1,07         | 6,10                                | 65,0                         | 1,14         | 12,40                               | 142,0                        | 1,21         | 18,71                               | 226,4                        |

## Продолжение

| Удельный вес | Процентное содержание NaOH | 1 л содержит г NaOH | Удельный вес | Процентное содержание NaOH | 1 л содержит г NaOH | Удельный вес | Процентное содержание NaOH | 1 л содержит г NaOH |
|--------------|----------------------------|---------------------|--------------|----------------------------|---------------------|--------------|----------------------------|---------------------|
| 1,22         | 19,65                      | 239,7               | 1,33         | 29,80                      | 397,0               | 1,44         | 40,71                      | 585,7               |
| 1,23         | 20,54                      | 252,6               | 1,34         | 30,78                      | 413,0               | 1,45         | 41,76                      | 604,8               |
| 1,24         | 21,43                      | 265,7               | 1,35         | 31,79                      | 429,3               | 1,46         | 42,77                      | 623,8               |
| 1,25         | 22,34                      | 279,5               | 1,36         | 32,75                      | 446,0               | 1,47         | 43,81                      | 644,0               |
| 1,26         | 23,22                      | 292,8               | 1,37         | 33,73                      | 462,1               | 1,48         | 44,85                      | 664,5               |
| 1,27         | 24,16                      | 306,5               | 1,38         | 34,70                      | 479,2               | 1,49         | 45,87                      | 684,0               |
| 1,28         | 25,03                      | 320,6               | 1,39         | 35,70                      | 495,6               | 1,50         | 46,92                      | 704,0               |
| 1,29         | 25,95                      | 335,0               | 1,40         | 36,68                      | 512,6               | 1,51         | 47,97                      | 724,5               |
| 1,30         | 26,83                      | 349,0               | 1,41         | 37,65                      | 530,9               | 1,52         | 49,02                      | 745,4               |
| 1,31         | 27,48                      | 364,7               | 1,42         | 38,68                      | 549,4               | 1,53         | 50,10                      | 766,5               |
| 1,32         | 28,83                      | 380,6               | 1,43         | 39,69                      | 567,2               |              |                            |                     |

## V. Атомные веса некоторых элементов

| Элемент  | Ат. вес | Элемент  | Ат. вес | Элемент | Ат. вес |
|----------|---------|----------|---------|---------|---------|
| Азот     | 14,01   | Магний   | 24,32   | Сера    | 32,07   |
| Алюминий | 26,98   | Марганец | 54,94   | Серебро | 107,88  |
| Барий    | 137,36  | Медь     | 63,54   | Сурьма  | 121,76  |
| Бром     | 79,92   | Мышьяк   | 74,91   | Углерод | 12,01   |
| Водород  | 1,01    | Натрий   | 22,99   | Фосфор  | 30,98   |
| Железо   | 55,85   | Никель   | 58,69   | Фтор    | 19,00   |
| Иод      | 126,91  | Олово    | 118,70  | Хлор    | 35,46   |
| Калий    | 39,10   | Палладий | 106,7   | Хром    | 52,01   |
| Кальций  | 40,08   | Платина  | 195,23  | Цинк    | 65,38   |
| Кислород | 16      | Ртуть    | 200,61  |         |         |
| Литий    | 6,94    | Свинец   | 207,21  |         |         |

VI. Давление водяного пара при различных температурах  
(в мм рт. ст.)

| Температура °C | Давление водяного пара | Температура °C | Давление водяного пара | Температура °C | Давление водяного пара |
|----------------|------------------------|----------------|------------------------|----------------|------------------------|
| 10             | 9,2                    | 16             | 13,6                   | 21             | 18,7                   |
| 11             | 9,8                    | 17             | 14,5                   | 22             | 19,8                   |
| 12             | 10,5                   | 18             | 15,5                   | 23             | 21,1                   |
| 13             | 11,2                   | 19             | 16,5                   | 24             | 22,4                   |
| 14             | 12,0                   | 20             | 17,5                   | 25             | 23,8                   |
| 15             | 12,8                   |                |                        |                |                        |

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютирование  
  спирта 54  
  эфира 167  
Автоклавы 12  
Адипиновая кислота 200  
Азелаиновая кислота 202  
Азеотропные смеси 33  
Азосочетание 132 сл.  
Азот  
  качественное открытие 212  
  количественное определение 226  
Азотометр 228  
Активные молекулы 11  
Алкилирование 75 сл.  
Альдегиды 88  
Алюминия  
  гидрат окиси 153  
  этилат 104  
Амальгама натрия 101  
Амальгамированный  
  магний 207  
  цинк 102  
Амиды кислот 152 сл.  
Амиловый спирт третичный 170  
Аминоуксусная кислота 151  
Амины  
  жирного ряда 147 сл.  
  из нитросоединений 121 сл.  
Аммиак 91, 154  
Ампулки стеклянные 222  
Анализ элементарный  
  качественный 211 сл.  
  количественный 215 сл.  
Анилин 122  
Атомные веса 240  
Ацетальдегид 89  
Ацетамид 153  
Ацетанилид 86  
Ацетон 158  
Ацетонитрил 157  
Ацетоуксусный эфир 179  
Ацетофенон 174  
Ацилирование 80 сл.  
  посредством ангидрида кислоты 86  
  посредством кислоты 82 сл.  
  посредством хлорангидрида кислоты 86  
Бани 12  
Бейльштейна реакция 213  
Бензальхлорид 63  
Бензамид 156  
Бензгидрол 169  
Бензидин 204  
Бензиловый спирт 108  
Бензонлацетон 182  
Бензонлгликоколь 70  
Бензойная кислота 75, 108, 166  
Бензойноэтиловый эфир 83  
Бензойный альдегид 74  
Бензонитрил 132  
Бензофенон 175  
Бромбензол 58  
Бромистый  
  бутил 55  
  бутилен 66  
  изобутилен 66  
  пропилен 66  
  этил 51  
  этилен 64  
 $\alpha$ -Бромнафталин 59  
*n*-Бутилбромид 55  
Бутирамид 155  
Бутирон 160  
Вакуумметр 38  
Вакуум-насосы 37  
Вакуум-перегонка 35 сл.  
Взрывы, предупреждение 49  
Вода  
  давление пара (таблица) 240  
  плотность (таблица) 46  
Водород  
  замещение на галоид 56  
  качественное открытие 211  
  количественное определение 215  
Возгонка 40  
Воздух, очистка 215  
Воронка  
  Бюхнера 20  
  делительная 25, 26  
  для горячего фильтрования 20  
  капельная 160  
  с «пуговкой» 22  
Восстановление 100 сл.  
  диазониевых солей 135 сл.

- Восстановление  
   кетона в пинакон 206  
   нитробензола в анлин 122  
   нитросоединений 121 сл.  
   фенола, каталитическое 105  
   хинона в гидрохинон 112  
 Выделение орган. соедин. 17 сл.  
 Высаливание 26  
 Высушивание  
   в эксикаторе 23  
   жидкостей 27  
   осадка 23  
 Высушивающие средства 24, 27, 28  
  
 Галондопроизводные  
   гидролиз 72 сл.  
   получение 51 сл.  
 Галоиды см. также Замещение  
   качественное открытие 213  
   количественное определение 232  
   присоединение к двойной связи  
   63 сл.  
 Галохромиа 172, 173  
 Гелиантин 133  
 Гидразины ароматические 135  
 Гидразобензол 204  
 Гидразоны 140  
 Гидрокориичная кислота 100  
 Гидролиз галондопроизводных 72 сл.  
 Гидрохинон 112  
 Гиппуровая кислота 70  
 Гликоколь 151  
 Глицеринтрибензоат 87  
 Глицин 151  
 Гриньяра реакция 165 сл.  
  
 Давление водяного пара (табл.) 238  
 Двойная связь, присоединение гало-  
   ида 63 сл.  
 Дегидратация этилового спирта, ката-  
   литическая 64  
 Дефлегматоры 30, 31  
 Диазогруппа, замещение 126 сл.  
 Диазониевые соли, восстановление  
   135 сл.  
 Диазосоединения 125 сл.  
 Диазотирование 125 сл.  
*n*-Дибромбензол 59  
 Диметилэтилкарбинол 161  
 Диметилэтилкарбинол 170  
*m*-Динитробензол 116  
 Дипропилкетон 160  
 Дифенил 164  
 Дифенилкарбинол 169  
 Дифенилметан 176  
 Диэтиловый эфир 76  
 Дюма метод определения азота 226  
  
 Замещение на галоид  
   водорода 56  
   диазогруппы 126 сл.  
   кислотного гидроксиды 69  
   спиртового гидроксиды 51  
 Затвор ртутный 17  
  
 Изоамиловый эфир 78  
 Изовалериановая кислота 96  
 Изовалериановый альдегид 93  
 Изомасляная кислота 95  
 Иодбензол 129  
 Иодистый этил 53  
 Иодкрахмальная бумажка 127  
  
 Калиаппарат 217  
 Канниццаро реакция 107 сл.  
 Капиллярная пипетка 29  
 Капилляры, приготовление 40, 41  
 Карбоновые кислоты 94 сл.  
 Кариуса метод определения галондов  
   и серы 232  
 Каталитические реакции  
   восстановление фенола 105  
   дегидратация этилового спирта 64  
   разложение уксусной кислоты 159  
 Кетоны 157 сл.  
 Кислород, очистка 215  
 Колбы  
   для отсасывания (Бунзена) 20  
   для перегонки в вакууме (Кляй-  
   зена) 36, 38  
   перегонная (Вюрца) 29  
 Колонки ректификационные 32  
 Конденсации  
   сложноэфирные 177 сл.  
   соединений, содержащих карбо-  
   нильную группу 188  
 Коричная кислота 188  
 Красители 132 сл.  
*o*-Крезол 102  
*n*-Крезол 128, 145  
 Кристаллизация 18 сл.  
  
 Либиха метод определения углерода  
   и водорода 215  
  
 Магний амальгамированный 206  
 Мазь от ожогов 50  
 Малахитовый зеленый 194  
 Малоновый эфир 183, 184  
 Масляная кислота 184  
 Маслянобутиловый эфир 110  
 Медь  
   окись 151  
   хлористая 131  
   цианистая 132

- Металлы, открытие в орг. соедин.** 214, 215  
**Метиламин** 148  
**2-Метилбутанол-2** 170  
**Метилоранж** 133  
**Мешалки** 16, 17  
**Монохлоруксусная кислота** 56  
**Мышьяк, открытие в орг. соедин.** 214
- Нагревание** 10 сл.  
     под давлением 12  
**Насосы вакуумные** 37  
 **$\beta$ -Нафталинсульфокислота** 143  
 **$\alpha$ -Нафтиламин** 124  
 **$\beta$ -Нафтил-*n*-нитробензоат** 72  
 **$\alpha$ -Нафтойная кислота** 168  
 **$\beta$ -Нафтол** 146  
 **$\beta$ -Нафтоловый оранжевый** 134  
**Натрия амальгама** 101  
**Нафтолоранж** 134  
**Несчастные случаи**  
     меры предосторожности 48  
     первая помощь 49  
**Нитрилы кислот** 156 сл.  
**Нитроанилин**  
     мета- 124  
     пара- 120  
***n*-Нитроацетанилд** 120  
***n*-Нитробензоаты** 72  
***n*-Нитробензойная кислота** 98  
**Нитробензол** 114  
**Нитрометан** 113  
 **$\alpha$ -Нитронафталин** 117  
**Нитросоединения** 112 сл.  
     ароматического ряда 114 сл.  
     восстановление 121 сл.  
     жирного ряда 113 сл.  
***n*-Нитрофенилгидразин** 138  
***n*-Нитрофенилгидразоны** 140  
**Нитрофенол (орто- и пара-)** 118  
***m*-Нитрохлорбензол** 130
- Ожоги, первая помощь** 50  
**Озозон глюкозы** 138  
**Окисление деструктивное** 200 сл.  
**Оксиальдегиды** 196 сл.  
***n*-Оксибензойный альдегид** 197  
**Оксим пинаколина** 208  
 **$\beta$ -Окси- $\alpha$ -нафталальдегид** 197  
***n*-Октан** 162  
**Омыление эфиров** 84, 202  
**Охлаждающие смеси** 15  
**Охлаждение** 14 сл.  
**Очистка орган. соединений** 17 сл.
- Перегонка** 28 сл.  
     вакуумная 35 сл.
- Перегонка**  
     под уменьшенным давлением 35 сл.  
     с водяным паром 33  
     фракционированная 31  
**Перегонная колба** 29  
**Перегруппировки внутримолекулярные** 205 сл.  
**Перемешивание** 16 сл.  
**Печь**  
     для сожжения 215  
     трубчатая 65, 160  
**Пинаколин** 205  
**Пинаконгидрат** 206  
**Пипетка капиллярная** 29  
**Пироллиз** 157  
**Пироксизевова кислота** 109  
**Плотность воды (таблица)** 46  
**Пожары, тушение** 48  
**Пробки** 9
- Растворители** 19  
**Ректификационные колонки** 32  
**Рициноловая кислота** 202
- Салициловый альдегид** 196  
**Сахарная кислота** 97  
**Сера**  
     качественное открытие 214  
     количественное определение 235  
**Серебряное зеркало, реакция образования** 91  
**Сернистокислый калий** 139  
**Сиволобова прибор** 44  
**Скраупа синтез** 198  
**Сожжение** 222 сл., 225, 226, 228  
**Спирт абсолютный** 54  
**Спирты первичные, окисление** 88  
**Сульфаниловая кислота** 144  
**Сульфирование** 140 сл.  
**Сушка см. Высушивание**
- Температура кипения**  
     зависимость от давления 36  
     определение 44  
**Температура плавления, определение** 40  
**Термометры, проверка** 42  
**Тищенко реакция** 107 сл.  
***n*-Толуиловая кислота** 132  
***n*-Толунитрил** 131  
**Толуолсульфокислота** 140  
**Трифенилкарбинол** 172  
**Трубки стеклянные** 10  
     для сожжения 218  
     вскрытие 14  
     запайвание 13

- Углеводороды 161 сл.  
Углекислый газ 227  
Углерод  
    качественное открытие 211  
    количественное определение 215  
Уголь активный 21  
Удельный вес  
    определение 44  
    растворов едкого натра 237  
    растворов азотной кислоты 237  
    растворов серной кислоты 236  
    растворов соляной кислоты 237  
Уксусная кислота, разложение ката-  
    литическое 159  
Уксуснокислый натрий безводный 190  
Уксусноэтиловый эфир 82
- Фенетол 80  
Фенилбензоат 70  
Фенилгидразин 135  
Фенилметилпиразолон 138  
β-Фенилпропионовая кислота 100  
Фенилуксусная кислота 167  
Фенол 126  
    восстановление каталитическое 105  
Фенолфталеин 190  
Фенолы 145 сл.  
Физич. константы, определение 40  
Фильтрование 20, 22  
Флуоресценция 192  
Фосфор, открытие в орг. соедин. 214  
Фракционированная перегонка 31  
Фриделя—Крафта реакция 173  
Фукусиносернистая кислота 92  
Фурфуриловый спирт 103, 109
- Хинолин 198  
Хиннон 111  
Хлорангидриды кислот 69 сл.  
Хлорбензол 131  
Хлористая медь 131  
Хлористый  
    бензил 61  
    бензильден 63
- Хлористый  
    бензоил 69  
    водород 85  
    *n*-нитробензоил 71  
    цинк, безводный 193  
Хлоруксусная кислота 56  
Холодильники 15
- Цианистая медь 132  
Циклогексанол 105  
Цинк  
    амальгамированный 102  
    хлористый, безводный 193
- Шоттен-Баумана реакция 70
- Щавелевоуксусный эфир 180  
Щавелевоэтиловый эфир 84
- Эксикаторы 23  
Экстракторы 24, 26  
Экстракция 23 сл.  
Эозин 193  
Этилат алюминия 104  
Этилбензол 101, 163  
Этилен 64 сл.  
Этиленгликоль 73  
Этилендиамин 149  
Этилмалоновая кислота 188  
Этилмалоновый эфир 186  
Этиловый спирт  
    абсолютный 54  
    дегидратация каталитическая 64  
Этил-*n*-нитробензоат 72
- Эфир  
    абсолютный 167  
    бензойноэтиловый 83  
    диэтиловый 76  
    изоамиловый 78  
    малоновый 183, 184  
    маслянобутиловый 110  
    уксусноэтиловый 82  
    щавелевоуксусный 180  
    щавелевоэтиловый 84  
    этилмалоновый 186