

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования

МОГИЛЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ПРОДОВОЛЬСТВИЯ

Кафедра химической технологии высокомолекулярных соединений

СИНТЕЗЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Методические указания

к лабораторному практикуму по курсу «Органическая химия»
для студентов всех технологических специальностей
дневной и заочной форм обучения
(учебная исследовательская работа)

Могилев 2006

УДК 547 (075)

Составители: доктор химических наук, профессор
кандидат химических наук, доцент

Г.Н.Роганов
О.М.Баранов

Рецензенты: доктор технических наук, профессор
кандидат химических наук, доцент

Б.Э.Геллер
А.Я.Гузилов

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
1 Этапы синтеза органического соединения	5
1.1 Выбор пути синтеза.....	5
1.2 Расчет количеств исходных продуктов.....	6
1.3 Выделение и очистка целевого продукта. Контроль чистоты	10
1.4 Подтверждение состава и строения полученного органического соединения	10
2 Структура и содержание отчета.....	11
2.1 Титульный лист	11
2.2 Введение.....	11
2.3 Общие методы получения органических соединений данного класса	11
3 Синтезы органических соединений.....	15
3.1 Галогенирование	15
3.1.1 Синтез бромистого этила.....	15
3.1.2 Синтез бромистого бутила	17
3.2 Нитрование.	19
3.2.1 Синтез 1-нитронафталина	19
3.2.2 Синтез 3-нитрофталевой кислоты	21
3.3 Окисление.....	23
3.3.1 Синтез бензойной кислоты.....	24
3.3.2 Синтез ацетона.....	25
3.4 Алкилирование спиртов и аминов	27
3.4.1 Синтез дибутилового эфира	27
3.4.2 Синтез диэтиланилина.....	28
3.5 Ацилирование	30
3.5.1 Синтез уксусноэтилового эфира.....	30
3.5.2 Синтез уксусноизоамилового эфира.	32
3.6 Присоединение по карбонильной группе.	34
3.6.1 Синтез 2-метилбутанола-2	34
3.6.1.1 Синтез этилмагнийбромида	34

3.6.1.2 Синтез 2-метилбутанола-2	35
3.7 Диазотирование, азосочетание.	36
3.7.1 Синтез 2-нафтолоранжевого красителя	36
3.7.1.1 Диазотирование	38
3.7.1.2 Азосочетание	38
3.7.1.3 Ледяное крашение.....	38
3.7.2 Синтез метилоранжа (гелиантина)	39
3.8 Жиры.	41
3.8.1 Получение мыла	41
3.9 Углеводы	43
3.9.1 Синтез β -пентаацетилглюкозида	44
3.9.2 Синтез фурфурола	45
Список литературы	47
Приложение А	49
Приложение Б	50
Приложение В.....	51

Введение

Целью органического синтеза является получение конечного продукта, имеющего какое-либо практическое применение или служащего исходным материалом для дальнейших исследований. Органический синтез проводится также для доказательства строения природных и искусственно получаемых веществ. Во всех случаях – это комплексное исследование, включающее ряд последовательных этапов:

- выбор пути синтеза;
- экспериментальное проведение реакций;
- выделение и очистка целевого продукта. Контроль чистоты;
- подтверждение состава и строения полученного вещества.

1 Этапы синтеза органического соединения

1.1 Выбор пути синтеза

С точки зрения планирования экспериментов, схемы синтеза условно можно разделить на стандартные, очевидные и сложные.

Стандартные синтезы – это синтезы веществ хорошо изученных классов, общие методы получения которых достаточно полно разработаны и практически неоднократно реализованы. Сведения об общих методах синтеза таких соединений и даже методики получения конкретных веществ можно найти в учебной литературе и в монографиях, а также практических руководствах по методам эксперимента в органической химии. Большую помощь в отыскании методики синтеза, а также сведений о физико-химических свойствах того или иного органического соединения могут оказать вторичные источники информации: справочники и реферативные журналы.

Огромную информацию содержит в себе многотомный справочник Ф.Ф.Бейльштейна, включающий сведения о строении, методах получения и свойствах любых органических соединений, описанных в литературе до 1980 года (???). Справочником, в котором описано около 80000 органических веществ, является «Словарь органических соединений» в 7 томах. Полезным подспорьем служит также «Указатель препаративных синтезов органических соединений». Изданы также многочисленные справочники и энциклопедии по свойствам органических веществ.

Реферативные журналы «Химия» (РЖХим) и «Chemical Abstracts» (С.А.) содержат сведения о текущих публикациях по химии и химической технологии, появляющиеся в многочисленных первичных источниках информации, сведения об учебниках, монографиях, конференциях, совещаниях и т.д.

В очевидных синтезах выбор исходных соединений и запись пути синтеза не вызывает особых затруднений, хотя осуществление этого очевидного плана на практике зачастую требует большого труда и искусства.

Сложные синтезы – это синтезы многостадийные, в которых целевое соединение может быть получено различными путями, из разных исходных продуктов и результаты отдельных превращений не вполне очевидны.

Решение подобных задач во всех случаях требует активного изучения физических и химических свойств исходных и получаемых веществ и типов химических превращений, в которые они вступают. Однако знание свойств соединений и выработка стратегии синтеза еще не может дать практического результата без освоения техники, общепринятых приемов и способов лабораторной работы, типовых приборов и установок из стекла, используемых в синтетической органической химии.

1.2 Расчет количеств исходных продуктов

После определения пути синтеза перед экспериментальным осуществлением его следует выполнить расчет количеств исходных продуктов, используемых в работе. Наиболее важной характеристикой методики синтеза является мольное соотношение вводимых в реакцию продуктов. Оно определяется на основе стехиометрии, термодинамических и кинетических особенностей протекания реакций, физических и химических свойств реагирующих веществ, используемых приемов и способов проведения процессов и т.д., и может быть найдено при учете общих теоретических и практических рекомендаций, содержащихся в литературе. Для стандартных синтезов мольное соотношение реагентов определяется по указанным в методиках количествам исходных веществ. Найденное соотношение позволяет выполнить расчеты количеств исходных веществ. Кроме того, использование мольных соотношений позволяет сделать расчет синтеза для получения других соединений этого класса. Например, приведена методика синтеза этилового эфира уксусной кислоты. Используя мольное соотношение уксусной кислоты и этилового спирта, можно рассчитать синтезы метилового, пропилового, изопропилового эфиров этой или другой (например, муравьиной или пропионовой) кислоты. Помимо этого, в расчетах по мольным соотношениям учитывается концентрация реагентов. Например, в указанных выше методиках синтеза сложных эфиров концентрация этанола, как правило, не выше 95%, а других – 100%-ная.

В практике встречаются два варианта расчета синтеза:

- когда задается количество одного из исходных продуктов (прямой расчет)
- когда задано количество получаемого целевого продукта (обратный расчет).

Рассмотрим порядок вычислений по обоим вариантам.

Прямой расчет.

Задание: получить бромистый этил, исходя из 50 см³ 95% - го этилового спирта.

Уравнения реакций получения бромистого этила и методика синтеза приведена на с. 14. В соответствии с этой методикой в синтезе используется:

29 см³ 95%-ного этилового спирта ($d_{20}^4 = 0,804$),

30 г бромистого калия и

$$32 \text{ см}^3 \text{ серной кислоты } \left(d \frac{20}{4} = 1,84, \omega = 98\% \right)$$

Исходя из этого, находим мольное соотношение реагирующих веществ.

Этиловый спирт:

$$\frac{29 \cdot 0,804 \cdot 0,95}{46} = 0,48 \text{ моль}$$

где: 0,804 – плотность 95%-ного этилового спирта, $\text{г} \cdot (\text{см}^3)^{-1}$;
0,95 – массовая доля этилового спирта в растворе;
46 – молярная масса этилового спирта, $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Бромистый калий:

$$\frac{30}{119} = 0,25 \text{ моль}$$

где: 119 - молярная масса бромида калия, $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Серная кислота:

$$\frac{32 \cdot 1,84 \cdot 0,98}{98} = 0,59 \text{ моль}$$

где: 1,84 – плотность 98%-ной серной кислоты, $\text{г} \cdot (\text{см}^3)^{-1}$;
0,98 – массовая доля серной кислоты в растворе;
98 – молярная масса серной кислоты, $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Мольное соотношение реагентов:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{KBr} : \text{H}_2\text{SO}_4 = 0,48 : 0,25 : 0,59$$

Делим все три числа на 0,48 (число моль вещества, по которому ведем расчет); получаем новое мольное соотношение: **1,00 : 0,52 : 1,23**

Сохраняя это мольное соотношение, находим массовые и объемные количества реагирующих веществ, исходя из выданных по заданию 50 см^3 95%-ного этилового спирта.

В них содержится:

$$\frac{50 \cdot 0,804 \cdot 0,95}{46} = 0,83 \text{ моль}$$

Бромистый калий:

$$\text{число моль } 0,83 \cdot 0,52 = 0,43$$

$$\text{масса } 0,43 \cdot 119 = 51,2 \text{ г}$$

Серная кислота:

$$\text{число моль } 0,83 \cdot 1,23 = 1,05 \text{ моль.}$$

Находим объем 98%-ной серной кислоты, необходимый для нашего синтеза:

$$\frac{98 \cdot 1,05}{1,84 \cdot 0,98} = 57,1 \text{ см}^3 \text{ 98\% - ной } \text{H}_2\text{SO}_4$$

Таким образом, для проведения нашего синтеза необходимо:

50 см³ 95% этилового спирта,

51,2 г бромистого калия,

57,1 см³ 98% серной кислоты.

Из уравнения реакции следует, что из 0,43 моль бромида калия (продукт, взятый в недостатке) получается 0,43 моль бромистого этила. Поэтому теоретический выход бромистого этила:

$$0,43 \cdot 109 = 46,9 \text{ г}$$

Ожидаемый выход бромистого этила можно рассчитать по пропорции, учитывая, что по этой методике (стр.18) из 30 г бромистого калия образуется 22 г бромистого этила:

$$30 — 22$$

$$51,2 — X$$

$$\frac{22,0 \cdot 51,2}{30,0} = 37,5 \text{ г}$$

$$\frac{37,5 \cdot 100}{46,9} = 80\% \text{ от теоретического}$$

Обратный расчет.

Задание: получить 40 г бромистого этила.

В соответствии с методикой синтез, приводимой на стр.16, аналогично тому, как это делалось в прямом расчете (см. выше), находится мольное соотношение реагирующих веществ.

Мольное соотношение реагентов:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{KBr} : \text{H}_2\text{SO}_4 = 0,48 : 0,25 : 0,61.$$

Далее делим все три числа на 0,25 – число молей бромида калия, который в недостатке и получаем новое мольное соотношение: 1,92 : 1,00 : 2,36.

По методике 22 г бромистого этила получают, исходя из 30 г бромистого калия, 40 г – x

$$x = \frac{30 \cdot 40}{22} = 54,2 \text{ г KBr, что составляет } \frac{54,6}{119} = 0,46 \text{ моль KBr}$$

где: 119 - мольная масса бромистого калия.

Если ожидаемый выход по методике указывается в процентах от теоретического (в данной методике выход бромистого этила составляет 80% от теоретического), то находится теоретический выход целевого продукта в граммах:

$$\frac{40,0}{0,80} = 50,0 \text{ г этила бромистого, что составляет}$$

$$\frac{50,0}{109} = 0,46 \text{ моль этила бромистого}$$

где: 109 - молярная масса бромистого этила, г/моль.

Число моль исходного продукта, который берется в недостатке, в данном случае это бромистый калий, также равно 0,46 моль, что составляет $0,46 \cdot 119 = 54,6$ г KBr.

Используя молярное соотношение реагентов, находим количество этилового спирта и серной кислоты.

Число моль этилового спирта.

$$0,46 \cdot 1,92 = 0,88 \text{ моль, что составляет } 0,88 \cdot 46 = 40,5 \text{ г } 100 \% \text{ спирта,}$$

$$\frac{40,5}{0,95} = 42,6 \text{ г } 95\% \text{ этилового спирта, или}$$

$$\frac{42,6}{0,804} = 53,0 \text{ см}^3 95\% \text{ этилового спирта}$$

где 46 г – молярная масса, 0,804 – относительная плотность этилового спирта.

Число моль серной кислоты.

$0,46 \cdot 2,36 = 1,09$ моль, что составляет $1,09 \cdot 98 = 106,4$ г 100%-ной серной кислоты или

$$\frac{106,4 \cdot 100}{98} = 109,0 \text{ } 98\% \text{ или}$$

$$\frac{109,0}{1,84} = 59,2 \text{ см}^3 98\% \text{ серной кислоты}$$

где 98 г - молярная масса, а 1,84 - относительная плотность 98% кислоты.

Таким образом, для получения 40 г бромистого этила необходимо в синтез ввести:

**53,0 см³ 95%-ного этилового спирта,
54,6 г бромистого калия,**

59,2 см³ 98%-ной серной кислоты.

1.3 Выделение и очистка целевого продукта. Контроль чистоты

В результате экспериментального проведения реакций обычно получается смесь, в состав которой помимо основного вещества могут входить растворители и некоторые количества исходных реагентов и продуктов промежуточных и побочных реакций. Поэтому очередной операцией в синтезе является выделение и очистка целевого соединения. Методы ее осуществления зависят от физических и химических свойств разделяемых веществ. В стандартных синтезах очистка обычно описывается в прописях. Очень часто для разделения органических веществ используются химические методы, которые в результате селективного проведения реакций с отдельными компонентами смеси дают возможность перевести их в соединения, легко удаляемые из реакционной массы. Примером может служить извлечение из органических смесей малорастворимых в воде кислот и оснований с переводом их в водорастворимые соли. Вещества, находящиеся в осадке, обычно отделяют от маточного раствора фильтрованием или центрифугированием. Смеси твердых веществ разделяются кристаллизацией или возгонкой. Различные виды перегонки (простая перегонка, перегонка в вакууме, перегонка с водяным паром, экстрактивная и азеотропная перегонки, ректификация и др.) дают возможность разделять смеси жидких, а иногда и твердых веществ. Различия в растворимости органических соединений используются при выделении и очистке их экстрагированием. Иногда для получения чистых веществ применяют хроматографию (тонкослойную, бумажную, колоночную) и некоторые другие физико-химические методы.

Для удаления остатков воды, которая часто используется как растворитель в синтезе и при разделении и очистке веществ, твердые вещества сушат на воздухе или под вакуумом, в сушильных шкафах при повышенной температуре, в эксикаторах с поглощающими влагу веществами. Широко распространены методы сушки жидкостей при помощи осушающих веществ, связывающих воду. Сушка газов проводится вымораживанием влаги или пропусканием их через слой осушающего агента.

Наиболее простым и удобным способом контроля наличия примесей в полученном соединении является сопоставление его физических констант (температур кипения и плавления, показателя преломления и др.) с их справочными значениями. В случае отсутствия справочных данных о чистоте продукта можно судить по достижению неизменных значений физических констант в процессе многократно повторяемых циклов очистки. Чистота вещества проверяется также спектральными и хроматографическими методами, с помощью химического анализа. При проведении органических синтезов часто бывает достаточным достижение 97-99% чистоты целевого продукта.

1.4 Подтверждение состава и строения полученного органического соединения

Заключительным этапом синтеза является подтверждение строения индивидуального соединения. Иногда для этого оказывается достаточным сопоставление его физических констант (температур кипения или плавления, показателя преломления, удельного вращения и т.д.) со справочными значениями.

Однако в ряде случаев (отсутствие справочных данных, наличие у соединения большого числа изомеров с близкими свойствами и т.д.) требуется более надежная идентификация с привлечением химических и физико-химических методов. Химическая идентификация заключается в проведении элементного или функционального анализов вещества, основные принципы которых и пути проведения были разобраны в первой части. Другими химическими способами доказательства строения органического вещества является получение его производных с известными свойствами и так называемый «встречный синтез», когда целевое соединение получается в результате синтеза по иному пути и из других исходных продуктов. Структура вещества может быть также подтверждена определением молекулярной рефракции и другими расчетными и экспериментальными методами.

Исключительно надежными и информативными при установлении строения органических соединений зарекомендовали себя хроматографические и спектральные методы. Физико-химические основы, области применения и практические приемы проведения анализа этими методами освещаются в лекционном курсе и аналитической части практикума.

2 Структура и содержание отчета

Отчет должен быть написан на бумаге стандартного формата А4. Левое поле страницы - не менее 30 мм. Номера страниц – по центру внизу страницы. В отчет входят следующие составные части:

2.1 Титульный лист

Пример оформления титульного листа приведен в **Приложении А** (с. 47).

2.2 Введение

Во введении формулируется цель работы и полученное задание. Описываются особенности синтеза заданного органического соединения и основные области его применения.

2.3 Общие методы получения органических соединений данного класса

Этот раздел является обзором методов получения соединений того класса, к которому принадлежит синтезируемое вещество. Здесь даются уравнения реакций, приводящих к образованию этих веществ, условия протекания процессов и практические рекомендации по их осуществлению. Описываются промышленные схемы получения веществ. Рассматриваются закономерности протекания реакций, связь реакционной способности со строением участвующих в реакциях веществ. При этом необходимо выполнить сопоставление различных способов синтеза соединений данного класса, выявить наиболее удобные и экономичные, практически реализуемые в лабораторных условиях. Результатом обзора должен быть выбор и обоснование методики получения целевого соединения.

Изложение материала должно сопровождаться ссылками на те литературные источники (книги, журналы, методические указания и т.д.), откуда взята информация. Ссылки на литературу нумеруются в порядке упоминания в тексте и обозначаются цифрами в косых скобках сразу после сообщения

информации из соответствующих источников. Примеры проставления ссылок можно найти в первом разделе этого методического указания. Список использованных источников помещается в конце отчета.

2.4. Синтез заданного органического соединения

2.4.1. Уравнения основных реакций:

2.4.2. Уравнения побочных реакций:

2.4.3. Свойства синтезируемого вещества по литературным данным (Приложение Б, с. 48):

молекулярная масса.....

$t_{\text{кип}}$°C

$t_{\text{пл}}$ °C

$d_{\frac{20}{4}}$

$n_{\frac{20}{D}}$

растворимость в воде и органических растворителях (в граммах вещества на 100 г растворителя или общие сведения о растворимости).

2.4.4. Свойства основных исходных соединений (Приложение Б, с. 49-50).

Формула	Молярная масса, г·моль ⁻¹	$t_{\text{пл}}$, °C	$t_{\text{кип}}$, °C	$d_{\frac{20}{4}}$	$n_{\frac{20}{D}}$	Растворимость	
						в воде	в орг. растворит.

2.4.5. Расчет количеств исходных веществ, необходимых для синтеза

2.4.6. Количества исходных веществ, применяемых в синтезе

Реагент	Число моль	Избыток , %	В граммах		Объем, см ³
			химически чистого	раствора	

2.4.7. Теоретический выход целевого продукта (в граммах).

2.4.8. Ожидаемый выход целевого продукта (в граммах и в процентах от теоретического выхода).

2.4.9. Схемы приборов и установок

2.4.10. Описание хода синтеза. (Дается описание операций, наблюдений, объяснения – от 3-го лица множественного числа в прошедшем времени).

2.4.11. Выделение и очистка сырого продукта. Контроль чистоты.

2.4.12. Подтверждение строения полученного соединения.

2.4.13. Практический выход целевого продукта (в граммах и в процентах от теоретического выхода).

2.4.14. Список использованных источников

Он должен содержать перечень библиографических описаний литературных источников, используемых при написании отчета. Источники следует располагать в порядке появления ссылок в тексте и в соответствии с требованиями ГОСТ 7.1-84 «Библиографическое описание документов».

Объектами библиографического описания являются произведения печати: книга, отдельный том многотомного издания, сборник статей и докладов, отдельная статья в журнале или сборнике, журнал, стандарт, каталог, патент, авторское свидетельство, открытый отчет и т.д.

Список использованных источников дается на отдельном листе. Примером составления списка и библиографического описания источников может служить список литературы, использованной при составлении настоящего методического указания (с. 45).

Перед началом выполнения практической работы по синтезу органического соединения необходимо ознакомиться с «Инструкцией по технике безопасности, производственной санитарии и противопожарным мероприятиям для студентов в учебных химических лабораториях», после чего преподаватель, ведущий занятие, может дать разрешение на начало работы.

3 Синтезы органических соединений

3.1 Галогенирование

Реакция галогенирования. Получение галогенопроизводных прямым галогенированием. Галогенирование алканов, циклоалканов и гомологов бензола в боковую цепь. Условия и механизм цепных радикальных реакций.

Галогенирование непредельных углеводородов. Условия, способствующие протеканию ионных реакций. Механизм электрофильного присоединения галогенов, галогенводородов по кратной связи и системе сопряженных связей. Перекисный эффект. Радикальный механизм присоединения по кратной связи.

Галогенирование ароматических углеводородов (бензола, нафталина). Условия и механизм галогенирования как реакции электрофильного замещения. Применяемые катализаторы и их роль.

Непрямое галогенирование. Нуклеофильное замещение гидроксигруппы на галоген. Применяемые реагенты. Моно- и бимолекулярное нуклеофильное замещение (S_N1 и S_N2 -механизмы реакций) у насыщенного углеродного атома, скорость реакции для первичных, вторичных и третичных спиртов.

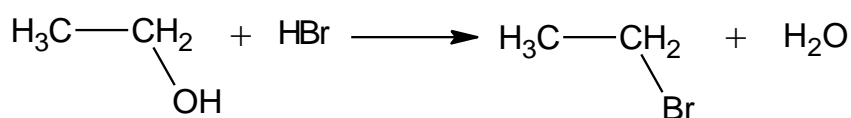
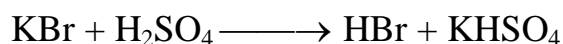
Замещение диазогруппы на галоген. Применяемые реагенты и условия проведения реакций.

Замещение кислорода карбонильной группы на галоген. Применяемые реагенты.

Особенности получения иод- и фторпроизводных алифатических и ароматических углеводородов.

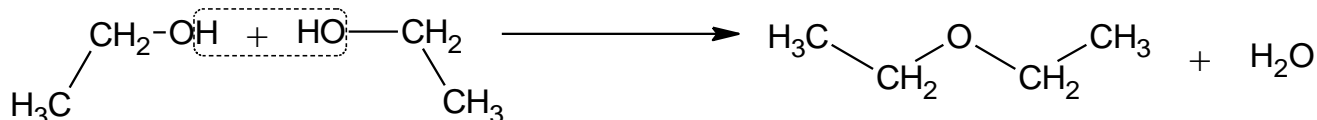
3.1.1 Синтез бромистого этила

Уравнения основных реакций:

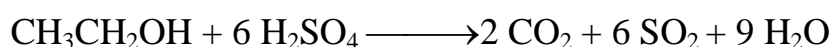


Побочные реакции:

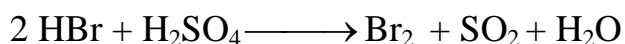
а) дегидратация спирта до простого эфира:



б) окисление спирта серной кислотой:



в) окисление бромистого водорода серной кислотой:



Реактивы

Основные

Этиловый спирт	29 см ³
Бромистый калий	30 г
Серная кислота ($d_4^{20} = 1,84$ г/см ³)	32 см ³

Вспомогательные.

Кальций хлорид безводный	
Дистиллированная вода	20 см ³

Посуда и приборы

Колбы круглодонные перегонные (100 и 300 см ³)	2 шт.
Колбы конические приемные (50 или 100 см ³)	3 шт.
Холодильник Либиха	1 шт.
Насадка Вюрца	1 шт.
Дефлегматор	1 шт.
Аллонж	1 шт.
Воронка делительная	1 шт.
Термометр (100-150°C)	1 шт.
Нагреватель (электроплитка с закрытой спиралью)	1 шт.
Ванна со льдом	1 шт.

Выполнение синтеза

В реакционной колбе емкостью 300 см³ смешивают 29 см³ этилового спирта с 20 см³ холодной воды, добавленной для уменьшения образования побочного продукта (диэтиловый эфир), сокращения потерь бромоводородной кислоты, которая обладает большей летучестью, и для частичного разбавления серной кислоты, чтобы избежать окислительно-восстановительной реакции образования брома. Для более полного использования образующейся бромоводородной кислоты спирт берут в избытке.

При постоянном перемешивании реакционной смеси и охлаждении колбы проточной водой к смеси осторожно добавляют 32 см³ серной кислоты, а затем 30 г тонко растертого бромистого калия. Колбу соединяют с дефлегматором и длинным, хорошо действующим водяным холодильником, к которому присоединен аллонж (Приложение В, рис.1).

Реакционную смесь нагревают на песочной бане до тех пор, пока в приемник 6 не перестанут поступать не растворяющиеся в воде маслянистые капли, опускающиеся на дно. Если реакционная смесь в колбе начинает сильно пениться, то на короткое время прерывают нагревание. Перегонку ведут с такой скоростью, чтобы в приемник непрерывно поступали маслянистые капли бромистого этила, а жидкость из приемника не поднималась бы в холодильник.

Так как бромистый этил чрезвычайно летуч, то, для уменьшения потерь вследствие испарения, его собирают в ледяную воду. В приемник 6 наливают немного воды с несколькими кусочками льда и погружают в нее конец аллонжа. Иногда при перегонке налитая в приемник вода втягивается обратно в аллонж. В этом случае приемник опускают ниже, чтобы освободить конец аллонжа. Когда вода стечет, аллонж устанавливают в первоначальное положение.


После окончания реакции переливают содержимое приемника в делительную воронку, отделяют тяжелый (нижний) слой бромистого этила в коническую колбу емкостью 100 см³.

Для осушки бромистого этила (удаления воды) в колбу добавляют несколько кусочков прокаленного хлористого кальция и колбу закрывают пробкой. Через 30-40 мин. бромистый этил становится прозрачным и его перегоняют.

Неочищенный бромистый этил окрашен в желтый цвет. Это свидетельствует о наличии в нем примеси растворенного брома. Для очистки бромистый этил перегоняют в интервале температур 36-40°C. Перегонку ведут на электроплитке из перегонной колбы емкостью 100 см³, в которую предварительно вносят «кипелки». Колбу снабжают термометром и водяным холодильником с аллонжем, который опускают в сухой приемник, охлажденный снаружи льдом (Приложение В, рис. 2).

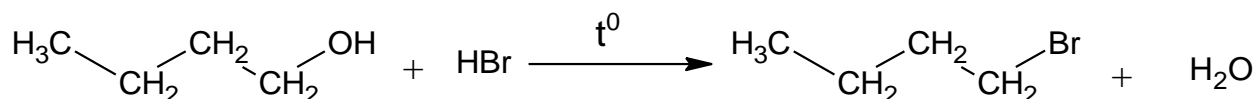
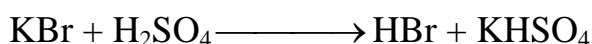
Выход бромистого этила 22 г.

Аналогично можно получить бромистый пропил и бромистый изопропил.

 **Техника безопасности:** особую осторожность следует проявлять при смешении бромида калия с концентрированной серной кислотой. Недопустим перегрев вследствие недостаточного охлаждения или слишком быстрого смешения. В этом случае возможно вскипание смеси, выделение ядовитых паров брома и даже выброс содержимого колбы наружу. Кислоту и бромид добавлять в реакционную колбу только небольшими порциями. Эту операцию проводить обязательно в защитных очках или маске.

3.1.2 Синтез бромистого бутила

Уравнения основных реакций:



Побочные реакции:

(см. предыдущий синтез, с. 14)

Реактивы

Основные.

Бутиловый спирт	29 см ³
Бромистый калий	30 г

Серная кислота	23 см ³
----------------	--------------------

Вспомогательные.

Дистиллированная вода	30 см ³
Раствор соды кальцинированной 10%-ный	20 см ³
Кальций хлорид безводный	

Посуда и приборы

Колба реакционная круглодонная (250 см ³)	1 шт.
Холодильник обратный шариковый	1 шт.
Холодильник Либиха	1 шт.
Насадка Вюрца	1 шт.
Перегонная колба (50 см ³)	1 шт.
Колба-приемник коническая (50 см ³)	1 шт.
Аллонж	1 шт.
Воронка коническая	1 шт.
Воронка делительная	1 шт.
Нагреватель (электроплитка с закрытой спиралью)	1 шт.
Охладительная смесь	1 шт.

Выполнение синтеза

В круглодонную колбу емкостью 250 см³ помещают несколько «кипелок», вливают 30 см³ воды, 29 см³ бутилового спирта и вносят 30 г тонко растертого бромида калия. Присоединяют обратный холодильник, вставляют во внутреннюю трубку холодильника воронку и через нее порциями по 3-4 см³ прибавляют 23 см³ концентрированной серной кислоты, каждый раз хорошо перемешивая смесь покачиванием колбы вместе со штативом. После приливания всего количества серной кислоты смесь нагревают до легкого кипения на электроплитке в течение 2-х часов (Приложение В, рис. 3).

Затем заменяют обратный холодильник нисходящим Либиха (Приложение В, рис. 2), соединяя последний с колбой при помощи насадки Вюрца. Усилив нагревание, отгоняют бутил бромид вместе с водой (до исчезновения маслянистого верхнего слоя в реакционной колбе). Дистиллят содержит два слоя: внизу – бромид, сверху – вода. Переливают его в делительную воронку, отделяют бромид, воду выбрасывают. Бутил бромид опять помещают в делительную воронку, промывают водой (воды около 20 см³), потом промывают 20 см³ 10%-ного раствора кальцинированной соды, чистой водой и сушат хлористым кальцием, слегка нагревая на водяной бане.

Как только содержимое колбы станет прозрачным, перегоняют высушенный бромистый бутил на установке для перегонки при атмосферном давлении (Приложение В, рис. 2), собирая фракцию в пределах 98-103°C.

Выход бромистого бутила 23 г.



Техника безопасности: особую осторожность следует проявлять при смешении компонентов в реакционной колбе. Недопустим перегрев вследствие недостаточного охлаждения или слишком быстрого смешения. В этом случае возможно вскипание смеси, выделение ядовитых паров брома и даже выброс содержимого колбы наружу. Кислоту добавлять в реакционную колбу только небольшими порциями, каждый раз перемешивая содержимое осторожным покачиванием штатива. Эту операцию проводить обязательно в защитных очках или маске.

3.2 Нитрование.

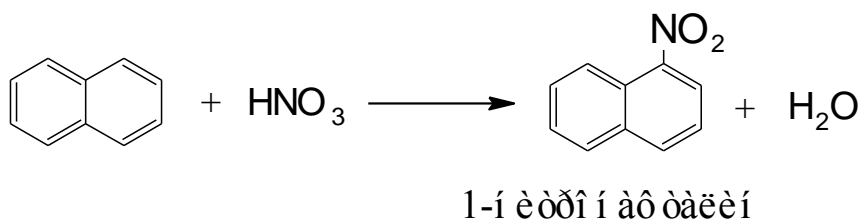
Реакция нитрования. Нитрующие агенты. Строение нитрогруппы. Нитрование алифатических углеводородов, циклопарафинов и гомологов бензола в боковую цепь. Жидкофазное (по Коновалову) и паровфазное нитрование. Условия и механизм реакций. Процессы, сопутствующие нитрованию. Получение алифатических и жирно-ароматических нитросоединений из соответствующих галогенпроизводных углеводородов.

Нитрование ароматических углеводородов. Нитрование бензола. Условия проведения реакции. Нитрующая смесь. Механизм реакции. Нитрование нафталина. Направленность и условия реакции.

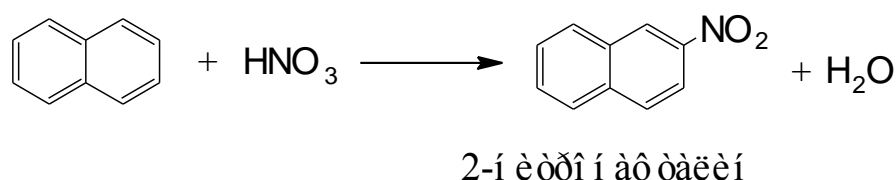
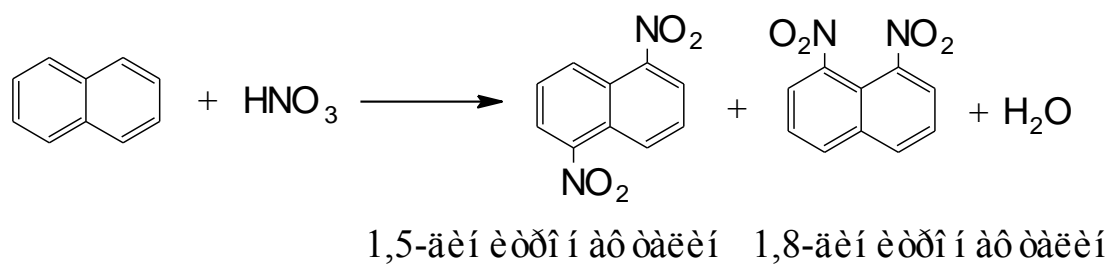
Нитрогруппа как заместитель бензольного кольца. Влияние нитрогруппы на протекание реакций электрофильного и нуклеофильного замещения в ароматических углеводородах.

3.2.1 Синтез 1-нитронафталина

Уравнения основных реакций:



Побочные реакции:



Реактивы

Основные.

Нафталин	16,7 г
Азотная кислота	11,3 см ³
Серная кислота	14,3 см ³

Вспомогательные.

Дистиллированная вода	300 см ³
Этиловый спирт	50 см ³

Посуда и приборы

Стаканы химические (200 и 500 см ³)	3 шт.
Термометр	1 шт.
Установка для вакуум-фильтрования	1 шт.
Электроплитка	1 шт.
Водяная баня	1 шт.
Стеклянная палочка для перемешивания	1 шт.
Круглодонная колба	1 шт.
Холодильник обратный	1 шт.

Выполнение синтеза

В стакан емкостью 200 см³, помещенный в водяную баню с холодной водой, снабженный термометром, доходящим до дна стакана, помещают 11,3 см³ азотной кислоты и при охлаждении и перемешивании осторожно добавляют 14,3 см³ серной кислоты. Затем к смеси кислот небольшими порциями, при перемешивании прибавляют 16,7 г тонко растертого нафталина. Добавление последнего ведут с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала 50°C, в случае необходимости стакан охлаждают проточной водой.

Так как нафталин нитруется при температуре, лежащей ниже температуры его плавления, перед реакцией необходимо тщательно растереть его; в противном случае выход продукта окажется пониженным. При несоблюдении температурного режима наряду с 1-нитронафталином могут получаться в значительном количестве 1,5- и 1,8-нитронафталины.

После добавления всего количества нафталина реакционную массу выдерживают в водяной бане в течение 1 часа при 60°C, постоянно перемешивая содержимое стакана, при этом выделяются ядовитые окислы азота (см. примечание). Затем реакционную массу выливают в стакан на 500 см³, содержащий 200 см³ холодной воды, при этом 1-нитронафталин застывает в виде лепешки, плавающей на поверхности раствора.

Водно-кислотный слой сливают, а сырой 1-нитронафталин кипятят несколько раз по 15 минут в стакане с 100 см³ воды. После каждого кипячения воду сливают. Продукт кипятят до тех пор, пока жидкость не перестанет показывать кислую реакцию. Расплавленный 1-нитронафталин при энергичном перемешивании выливают тонкой струей в стакан с 200 см³ холодной воды, в которой он застывает в виде красноватых шариков.

Осадок отфильтровывают на установке для вакуум-фильтрования (Приложение В, рис. 4), отжимают между листами фильтровальной бумаги и сушат на воздухе.

Для получения чистого продукта его перекристаллизовывают из разбавленного спирта. Перекристаллизацию ведут следующим образом. Растворяют

1-нитронафталин в небольшом количестве кипящего спирта в колбе с обратным холодильником (Приложение В, рис. 3). Затем осторожно, при перемешивании, по каплям добавляют горячую воду до тех пор, пока не появится слабое помутнение. Снова вносят несколько капель горячего спирта до исчезновения мути и охлаждают раствор. Выпавшие чистые кристаллы 1-нитронафталина отфильтровывают на установке для вакуум-фильтрования и сушат между листами фильтровальной бумаги.

Выход 1-нитронафталина 20 г.



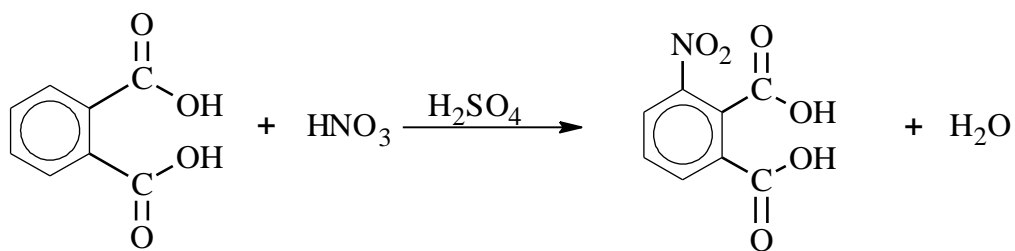
Техника безопасности. Диоксид азота NO₂ и его димеры – газ красно-бурого цвета с резким запахом. Водой разлагается. Растворим в азотной и серной кислотах, хлороформе, сероуглероде. T_{кип.} = 21,3°C. Вызывает раздражение слизистых оболочек глаз и дыхательных путей, сухость в горле, кашель, тошноту, возможен отек легких. Обладает скрытым периодом действия.

Первая помощь при отравлении: дышать чистым воздухом, избегать физических усилий. Полный покой, тепло. Пить молоко (лучше небольшими порциями) или каждые 10 минут по 2-3 глотка воды, содержащей хлороформ (2-3 капли хлороформа на стакан воды).

Меры предосторожности: синтез проводить только в вытяжном шкафу с опущенными стеклами, колбу (стакан) с реакционной смесью не выносить из-под вытяжного шкафа.

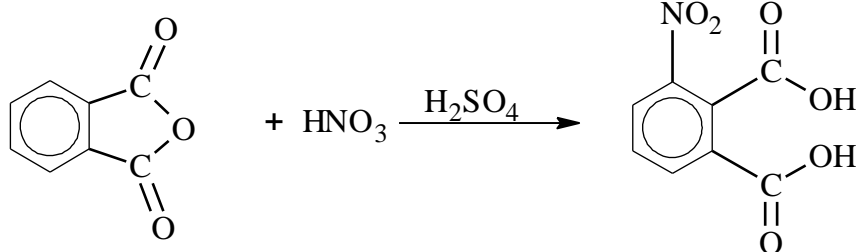
3.2.2 Синтез 3-нитрофталевой кислоты

Уравнения основных реакций:



Фталева кислота

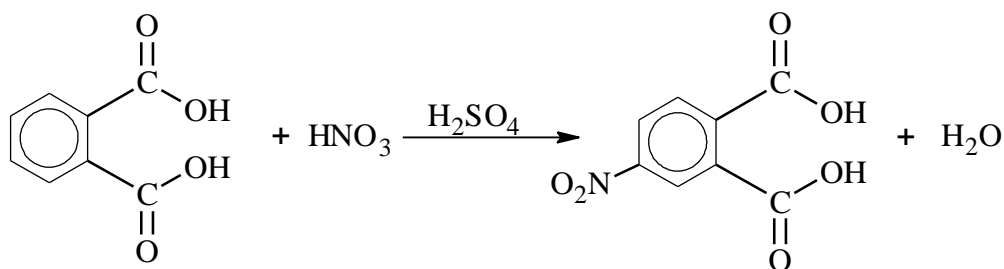
3-Нитрофталева кислота



Фталев ангидрид

3-Нитрофталева кислота

Побочные реакции:



Фталева кислота

4-Нитрофталева кислота

Реактивы

Основные.

Фталева кислота	10 г
или фталевый ангидрид	9 г
Серная кислота	8,1 см ³
Азотная кислота (65%)	10,1 см ³

Вспомогательные.

Дистиллированная вода	48 см ³
-----------------------	--------------------

Посуда и приборы


Реакционная круглодонная колба (100 см ³)	1 шт.
Колба Эрленмейера коническая (50 см ³)	1 шт.
Электроплитка	1 шт.
Водяная баня	1 шт.
Лед	1 шт.

Выполнение синтеза

В круглодонную колбу емкостью 100 см³ вносят 10 г фталевой кислоты (или 9 г фталевого ангидрида), 8,1 см³ концентрированной серной кислоты и 10,1 см³ ($d_{20}^4 = 1,5 \text{ г/см}^3$) азотной кислоты. Реакционную смесь нагревают 2 часа на кипящей водяной бане, при этом наблюдается энергичное выделение ядовитых окислов азота. К концу реакции 3-нитрофталева кислота начинает выпадать в виде блестящих призм.

После охлаждения к реакционной смеси добавляют 48 см³ воды. Если добавить меньше воды, то наряду с 3-нитрофталева кислотой в осадок частично выпадает лучше растворимая в воде 4-нитрофталева кислота, образовавшаяся в качестве побочного продукта реакции. Раствор охлаждают в бане со льдом и выпавшую через некоторое время (приблизительно через час) 3-нитрофталева кислоту трижды перекристаллизовывают из минимального количества воды, каждый раз охлаждая раствор в бане со льдом. Такой прием позволяет полностью освободиться от примеси 4-нитрофталева кислоты.

Выход 3-нитрофталева кислоты 5 г.

 **Техника безопасности.** Диоксид азота NO₂ и его димеры – газ красно-бурого цвета с резким запахом. Водой разлагается. Растворим в азотной и серной кислотах, хлороформе, сероуглероде. $T_{\text{кип.}} = 21,3^\circ\text{C}$. Вызывает раздражение слизистых оболочек глаз и дыхательных путей, сухость в горле, кашель, тошноту, возможен отек легких. Обладает скрытым периодом действия.

Первая помощь при отравлении: дышать чистым воздухом, избегать физических усилий. Полный покой, тепло. Пить молоко (лучше небольшими порциями) или каждые 10 минут по 2-3 глотка воды, содержащей хлороформ (2-3 капли хлороформа на стакан воды).

Меры предосторожности: синтез проводить только в вытяжном шкафу с опущенными стеклами, колбу (стакан) с реакционной смесью не выносить из-под вытяжного шкафа.

3.3 Окисление

Окисление алканов. Условия окисления и применяемые окислители. Получаемые продукты. Окисление алканов как способ получения высших жирных кислот.

Окисление непредельных углеводородов. Реакция окисления без расщепления углеродного скелета молекулы: реакция Вагнера, получение эпоксидов. Реакции окисления с расщеплением углеродного скелета: озонирование и окисление сильными окислителями (K₂Cr₂O₇, KMnO₄ и др.). Реакция окисления как метод установления строения непредельных углеводородов.

Окисление алициклических углеводородов. Окисление моно- и полициклических ароматических углеводородов и их гомологов. Окислительное расщепление бензола и нафталина (озонирование, окисление кислородом на катализаторе). Окисление боковых цепей ароматических углеводородов: до альдегидов, кетонов и карбоновых кислот (катализаторы и условия реакции).

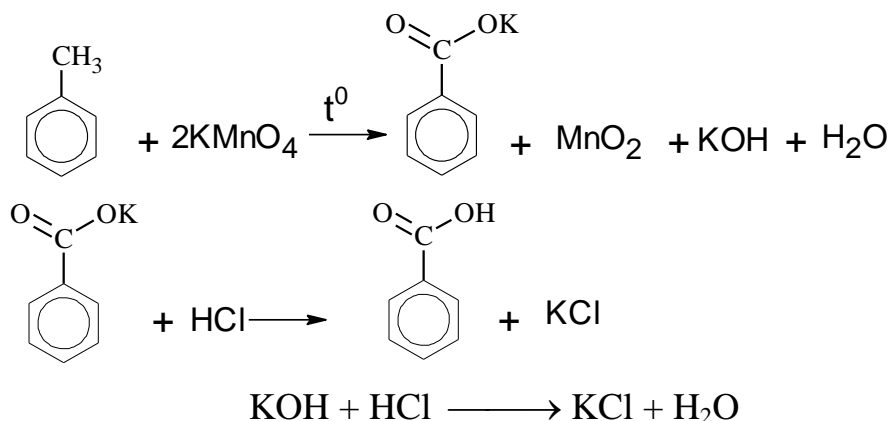
Окисление первичных и вторичных спиртов в карбонильные соединения. Применяемые окислители. Применяемые катализаторы. Окисление третичных спиртов.

Окисление альдегидов кислородом воздуха. Окисление альдегидов другими окислителями. Реакция с аммиачным раствором гидрата окиси серебра, с Фелинговым раствором. Окисление сильными окислителями (HNO_3 , KMnO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Условия проведения этих реакций.

Окисление кетонов. Применяемые окислители и направление реакции.

3.3.1 Синтез бензойной кислоты

Уравнения основных реакций:



Окисление толуола идет в щелочной среде, которую создает образующееся во время реакции едкое кали.

Реактивы

Основные.

Толуол	2,1 см ³
Марганцевокислый калий	3,2 г

Вспомогательные.

Дистиллированная вода (для синтеза)	75 см ³
Этиловый спирт или щавелевая кислота	0,5 г

Посуда и приборы

Круглодонная колба	1 шт.
Холодильник обратный шариковый	1 шт.


Электроплитка	1 шт.
Прибор для вакуум-фильтрования	1 шт.
Стакан химический	1 шт.
Лакмусовая бумага	1 шт.
Фильтровальная бумага	1 шт.

Выполнение синтеза

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником (Приложение В, рис. 3), помещают 2,1 см³ толуола, 3,2 г тонко измельченного марганцевокислого калия и 75 см³ воды. Для равномерного кипения реакционной смеси в колбу бросают несколько «кипелок». Содержимое колбы нагревают на электрической плитке в течение 3-х часов, периодически перемешивая (при этом диоксид марганца оседает на дно колбы), до обесцвечивания раствора. В течение 3-х часов кипячения жидкость должна находиться в состоянии равномерного кипения, не должно наблюдаться «захлебывание» холодильника.

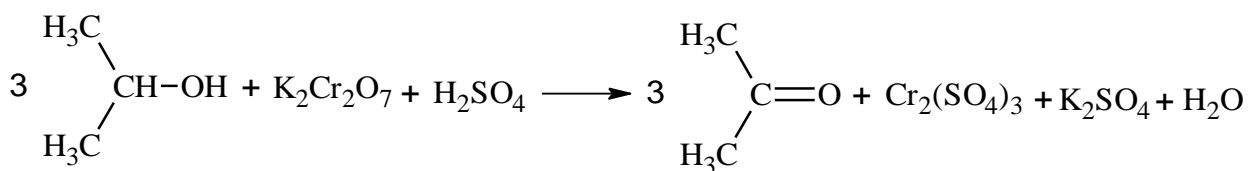
Если реакционная жидкость не обесцветилась, для разложения оставшегося окислителя прибавляют 1-2 см³ этилового спирта (можно вводить спирт через верх внутренней трубки холодильника) или 0,5 г щавелевой кислоты (вводят в предварительно охлажденную реакционную жидкость), взбалтывают и нагревают несколько минут. Бесцветный раствор отфильтровывают от выпавшего диоксида марганца на установке для вакуум-фильтрования (Приложение В, рис.4), диоксид марганца промывают два раза кипящей водой (по 10-15 см³). Фильтраты собирают и упаривают на водяной бане примерно до 25 см³. Вновь выпавший диоксид марганца отфильтровывают и промывают небольшим количеством горячей воды. Фильтрат – раствор бензойнокислого калия – действием концентрированной соляной кислоты (ее добавляют до явно кислой реакции на лакмус) переводят в свободную бензойную кислоту. Бензойная кислота выделяется в виде белых кристаллов. Кристаллы отфильтровывают на установке для вакуум-фильтрования, промывают небольшим количеством холодной воды и сушат на воздухе (не в сушильном шкафу, может возогнаться). Идентифицируют полученную бензойную кислоту по температуре плавления.

Выход бензойной кислоты 2 г.

 **Техника безопасности.** Марганцевокислый калий – один из сильнейших окислителей, поэтому следует избегать его контакта с органическими веществами и кожей рук. Остатки KMnO₄ на фильтровальной бумаге не выбрасывать в мусор, а смыть над раковиной обильно холодной водой.

3.3.2 Синтез ацетона

Уравнения основных реакций:



Реактивы

Изопропиловый спирт	15 г
Двуххромовокислый калий	28 г
Серная кислота (d = 1.84)	24.4 см ³

Посуда и приборы

Колба круглодонная (100 и 250 см ³)	2 шт.
Колба приемная коническая (100 см ³)	1 шт.
Капельная воронка	1 шт.
Холодильник Либиха	1 шт.
Термометр	1 шт.
Аллонж	1 шт.
Электроплитка	1 шт.

Выполнение синтеза

Собирают установку для синтеза (Приложение В, рис. 5) и 15 г изопропилового спирта приливают через капельную воронку в реакционную колбу, воронку промывают несколько раз водой (60 см³ суммарно). Водно-спиртовой раствор в колбе нагревают до кипения, убирают нагреватель и и через капельную воронку прибавляют предварительно охлажденный раствор 28 г двуххромовокислого калия в смеси 100 см³ воды и 45 см³ концентрированной серной кислоты. **Прибавление окислителя необходимо вести с такой скоростью, чтобы жидкость в колбе кипела, но не отгонялась.** После окончания прибавления окислителя капельную воронку заменяют термометром и медленно перегоняют продукт реакции, собирая одну фракцию до 90°C. Дистиллят помещают в небольшую круглодонную колбу, снабженную дефлегматором (Приложение В, рис. 1), и фракционируют, собирая две фракции: первую – до 65°C и вторую – в интервале 65-75°C. Вторую фракцию перегоняют еще раз, собирая продукт до 60°C. Чистоту и идентификацию целевого продукта проверяют хроматографически с использованием газового хроматографа.

Выход ацетона 5 г.



Техника безопасности. В синтезе крайне важно выдерживать температурный режим окисления. При слишком быстром прибавлении окислителя происходит неконтролируемый саморазогрев реакционной смеси с выбросом ее наружу! Ацетон – бесцветная жидкость с характерным запахом,

растворимая в воде во всех соотношениях; т. кип. 56,3°C. Пары его среднетоксичны.

3.4 Алкилирование спиртов и аминов

Понятие процесса алкилирования. Типы реакций алкилирования: по атому углерода, кислорода, азота.

Алкилирование алкенов алканами и алкенами. Условия протекания и механизмы этих реакций.

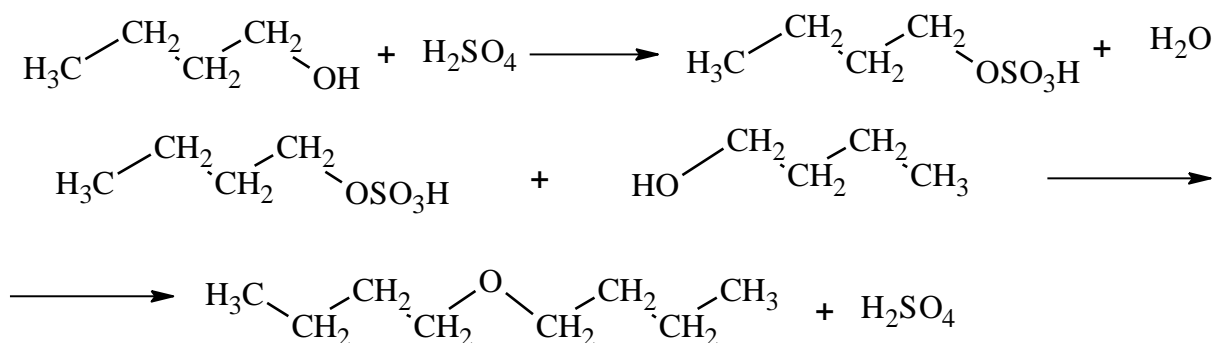
Алкилирование ароматических углеводородов. Алкилирующие агенты, катализаторы, условия проведения. Алкилирование аренов как процесс электрофильного замещения. Механизм реакции.

Алкилирование спиртов как процесс нуклеофильного замещения по атому кислорода. Механизм кислотной межмолекулярной дегидратации спиртов. Влияние условий процесса и строения спирта на выход простого эфира.

Алкилирование аммиака и аминов как процесс нуклеофильного замещения по атому азота. Алкилирующие агенты. Условия получения первичных, вторичных и третичных аминов. Основность аминов; факторы, влияющие на эту характеристику. Соли аминов и четвертичных аммониевых оснований.

3.4.1 Синтез дибутилового эфира

Уравнения основных реакций:



Реактивы

н-Бутиловый спирт	50 г.
-------------------	-------

Посуда и приборы

Круглодонная колба	1 шт.
Водоотделитель (ловушка Дина-Старка)	1 шт.
Обратный холодильник с водяным охлаждением	1 шт.
Делительная воронка	1 шт.
Круглодонная колба	1 шт.

Холодильник Либиха с водяным охлаждением	1 шт.
Аллонж	1 шт.
Колба-приемник	1 шт.
Термометр	1 шт.
Электроплитка	1 шт.

Выполнение синтеза

В реакционную колбу (Приложение В, рис. 6) помещают 50 г н-бутилового спирта и 7 см³ концентрированной серной кислоты (катализатор). Смесь тщательно перемешивают. Затем колбу присоединяют к водоотделителю и обратному холодильнику, нагревают на воздушной бане (электроплитка) до тех пор, пока в водоотделителе не соберется расчетный объем воды. Реакционную массу переносят в большую колбу, прибавляют 100 см³ воды и перегоняют, затем отделяют в делительной воронке от воды (эфир находится в верхнем слое!). Промывают 30 см³ насыщенного раствора хлорида кальция для отделения непрореагировавшего спирта (с первичными спиртами хлористый кальций дает кристаллическое молекулярное соединение $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, которое нерастворимо в простых эфирах), затем еще раз 30 см³ воды, отделяют. Высушивают безводным хлористым кальцием и перегоняют (**но не досуха, так как эфиры образуют взрывчатые пероксиды!**), собирая фракцию с т. кип. 141-144°C.

Выход дибутилового эфира 25 г.

Дибутиловый эфир - бесцветная подвижная жидкость, нерастворимая в воде со слабым сладковатым запахом; т. кип. 142,4 °C.

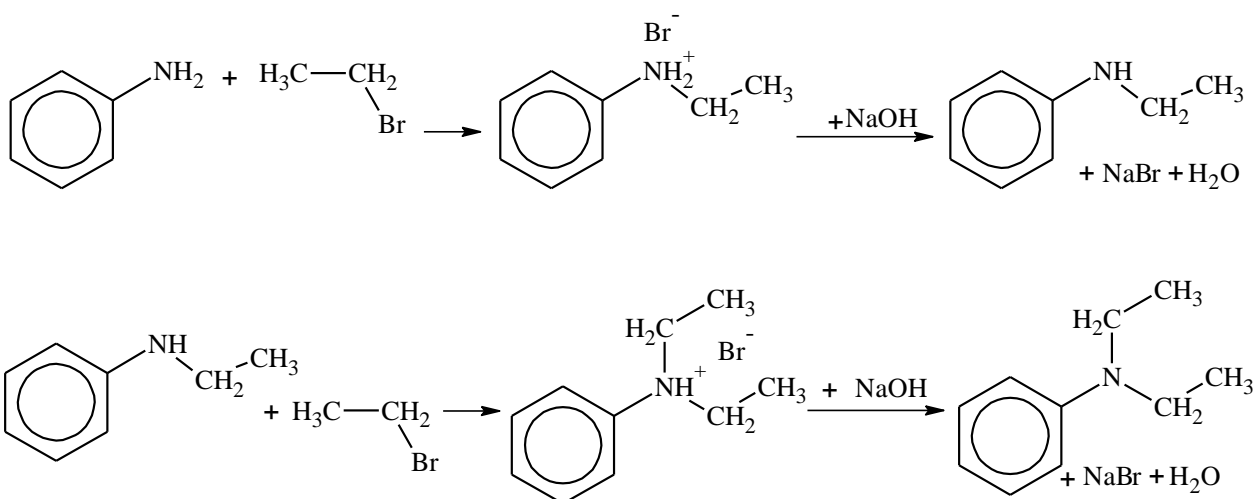
Диизоамиловый эфир получают по той же методике из изоамилового спирта, собирая при перегонке фракцию 165-172 °C. Выход 55% от теоретического, т. кип. 172 °C.



Техника безопасности. Все простые эфиры при хранении на воздухе быстро накапливают нелетучие пероксиды в результате самоокисления. В ходе перегонки пероксиды концентрируются и в конце ее может произойти сильный взрыв. Поэтому перегонку никогда не ведут «досуха», а долго стоявшие на свету и воздухе простые эфиры необходимо проверять на наличие свободных пероксидов раствором иодида калия (выделение свободного иода вследствие окисления KI пероксидами).

3.4.2 Синтез диэтиланилина

Уравнения основных реакций:



Реактивы

Основные:

Анилин	18.6 г.
Бромистый этил	48 г.

Вспомогательные:

Едкий натр (25 %-ный)	100 см ³
-----------------------	---------------------

Посуда и приборы:

Колба круглодонная	1 шт.
Холодильник обратный	1 шт.
Холодильник нисходящий	1 шт.
Трубка хлоркальциевая	1 шт.
Воронка делительная	1 шт.
Воронка коническая	1 шт.
Электродплитка	1 шт.

Все детали прибора должны быть сухими!

В колбу загружают 18,6 г анилина, 24,0 г бромистого этила, присоединяют обратный холодильник и нагревают до кипения в течение 1,5 часа. В колбе образуется твердая масса бромоводородной соли моноэтиланилина. Колбу охлаждают и постепенно прибавляют 50 см³ 25 %-ного раствора NaOH, при этом образуется два жидких слоя. Выделившийся моноэтиланилин (верхний жидкий слой) отделяют в делительной воронке, переливают в сухую колбу и сушат полчаса над твердой щелочью.

За это время прибор должен быть вымыт и высушен. Высушенный моноэтиланилин декантируют со щелочи в колбу, приливают 24 г бромистого этила и снова 2 часа осторожно кипятят с обратным холодильником до затвердевания всей массы.

К охлажденному продукту прибавляют 50 см³ 25 % раствора NaOH, отделяют в делительной воронке диэтиланилин, высушивают твердой щелочью, декантируют и перегоняют, собирая фракцию при 214-216 °С.

Выход диэтиланилина 20 г.



Техника безопасности. Анилин, относящийся к классу ароматических аминов, обладает токсичностью (проникает в организм через органы дыхания и через кожу. Поэтому все детали приборов при работе с ним должны быть тщательно уплотнены, а все операции по подготовке синтеза проводиться под тягой. Диэтиланилин - бесцветная маслянистая жидкость с неприятным запахом, ядовита; т. кип. 216°С.

3.5 Ацилирование

Реакция ацилирования (определение). Ацильные радикалы, их номенклатура. Ацилирующие средства. Ряд активности ацилирующих средств. Влияние углеродного радикала и других группировок, связанных с карбонатом, на реакционную способность ацилирующих средств. Зависимость скорости реакции ацилирования от нуклеофильности реагента. Катализаторы и их роль в реакциях ацилирования.

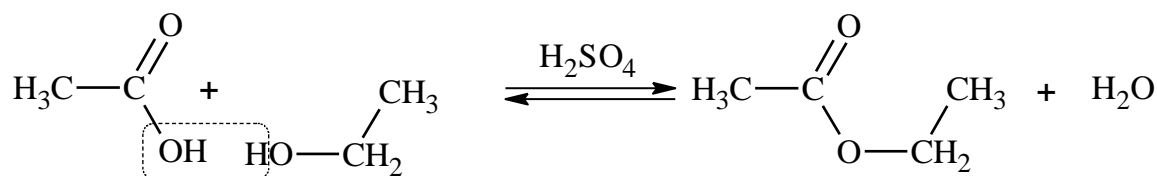
Ацилирование спиртов. Реакция этерификации, ее механизм. Обратимость реакции и методы смещения равновесия. Факторы, влияющие на скорость реакции этерификации: катализатор, температура, строение кислоты и спирта. Реакция омыления сложных эфиров кислотами и основаниями и основаниями, ее механизм. Реакция переэтерификации. Реакции, сопутствующие этерификации: внутри- и межмолекулярная дегидратация спиртов.

Ацилирование фенолов. Условия проведения реакции и применяемые реагенты.

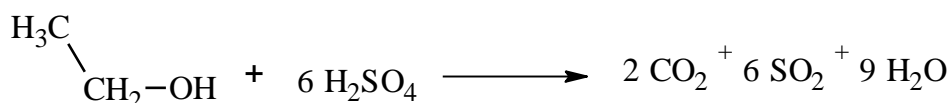
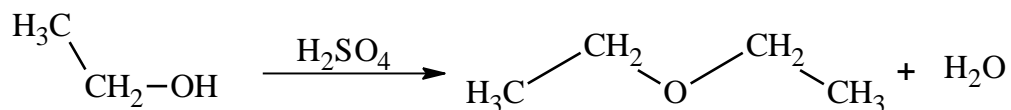
Сложные эфиры карбоновых кислот как фруктовые эссенции.

3.5.1 Синтез уксусноэтилового эфира

Уравнения основных реакций:



Побочные реакции:



Реактивы

Основные.

Этиловый спирт, 95%-ный	45 см ³
Уксусная кислота (ледяная)	40 см ³

Вспомогательные.

Серная кислота	5 см ³
Кальций хлорид	8 г
Сода кальцинированная	
Дистиллированная вода (для приготовления раствора CaCl ₂)	8 см ³
Сернокислый натрий Na ₂ SO ₄ (безводный)	

Посуда и приборы

Колба Вюрца (250 см ³)	1 шт.
Капельная воронка	1 шт.
Холодильник Либиха	1 шт.
Термометр	1 шт.
Аллонж	1 шт.
Колба коническая Эрленмейера (100 см ³)	2 шт.
Электроплитка	1 шт.

Выполнение синтеза

В колбу Вюрца (250 см³), снабженную воронкой и соединенную с холодильником Либиха (Приложение В, рис.5), вливают 5 см³ этилового спирта и 5 см³ концентрированной серной кислоты и нагревают на электрической плитке с закрытой спиралью до 110-120°C. (На этом этапе не следует сильно перегревать смесь спирта с серной кислотой, так как это может привести к разложению и обугливанию спирта и выделению едких паров диоксида серы (IV). **Место капельной воронки на этом этапе заменяет термометр.** Как только эта температура будет достигнута, начинают постепенно приливать из капельной воронки смесь 40 см³ ледяной уксусной кислоты и 40 см³ спирта с такой скоростью, с какой отгоняется образующийся эфир, при этом должна поддерживаться температура (110-120°C), так как при более высокой температуре образуется диэтиловый эфир.


После окончания реакции содержимое приемника переносят в делительную воронку и промывают концентрированным раствором соды для удаления уксусной кислоты (проба на лакмус). Раствор углекислого натрия следует прибавлять постепенно, так как жидкость сильно вспенивается выделяющимся диоксидом углерода. Затем отделяют нижний водный слой, а верхний эфирный

слой встряхивают с насыщенным раствором хлористого кальция (8 г хлористого кальция в 8 см³ воды) для удаления непрореагировавшего спирта (с первичными спиртами хлористый кальций дает кристаллическое молекулярное соединение CaCl₂·2C₂H₅OH, которое нерастворимо в уксусноэтиловом эфире).

Снова отделяют верхний эфирный слой и сушат его безводным серноокислым натрием (не менее 2-х часов). После высушивания эфир перегоняют на водяной бане из колбы Вюрца с водяным холодильником (Приложение В, рис.2).

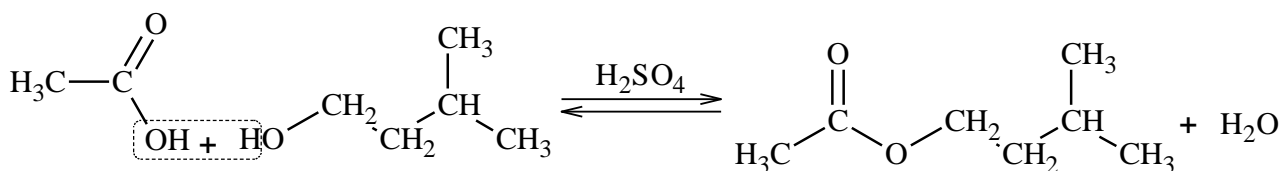
При 71-75 °С будет отгоняться смесь спирта и уксусноэтилового эфира, а при 75-78 °С – сравнительно чистый уксусноэтиловый эфир.

Выход уксусноэтилового эфира 40 г.

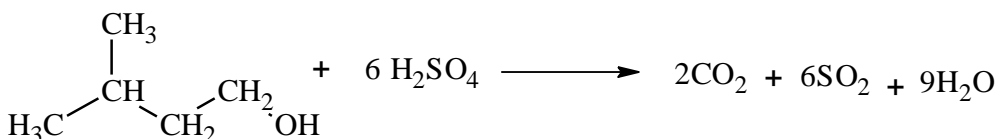
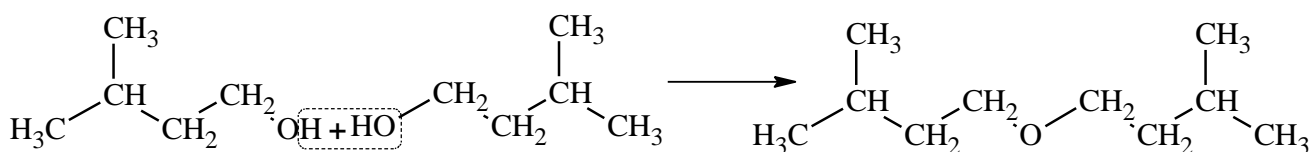
 **Техника безопасности.** Концентрированная уксусная кислота – едкая жидкость с резким удушающим запахом. Все подготовительные операции с ней проводить только под тягой. Сильно разъедает кожу, поэтому при попадании на нее немедленно смыть обильной струей воды и место ожога обработать раствором пищевой соды и опять водой. Уксусноэтиловый эфир и этанол – летучие огнеопасные жидкости, при работе с ними следует удалить источники открытого огня. Обладают слабым наркотическим действием.

3.5.2 Синтез уксусноизоамилового эфира.

Уравнения основных реакций:



І і аі ÷і ū ā āāēōēē:



Реактивы

Основные.

Уксусная кислота (ледяная)	14,3 см ³
Изоамиловый спирт	27,7 см ³

Вспомогательные

Серная кислота (4 капли)
Сода Na_2CO_3 , 5%-ный раствор - до нейтральной реакции
Сульфат натрия или сульфат магния (безводные)

Посуда и приборы

Круглодонная колба (100 см ³)	2 шт.
Холодильник Либиха	1 шт.
Водоотделитель (ловушка Дина-Старка)	1 шт.
Делительная воронка	1 шт.
Аллонж	1 шт.
Колба-приемник (50 см ³)	1 шт.
Термометр	1 шт.

Выполнение синтеза

В круглодонную колбу на 100 см³ с ловушкой и обратным водяным холодильником (Приложение В, рис. 6) помещают смесь 14,3 см³ ледяной уксусной кислоты и 27,7 см³ изоамилового спирта. Прибавляют 4 капли концентрированной серной кислоты, бросают несколько «кипелок» и нагревают на электроплитке (Приложение В, рис.6). Реакционная смесь должна кипеть. Постепенно в ловушке собирается жидкость, разделяющаяся на два слоя. Реакция считается законченной, когда количество выделившейся воды (нижний слой) будет равно вычисленному по уравнению реакции. Верхний слой из ловушки с помощью делительной воронки возвращают обратно в колбу.

После охлаждения реакционную смесь из колбы переливают в делительную воронку, промывают водой, затем 5%-ным раствором кальцинированной соды и вновь водой (до нейтральной реакции по лакмусу). Уксусноизоамиловый эфир сушат безводным сульфатом натрия или магния (до прозрачности раствора). Затем продукт перегоняют (Приложение В, рис. 2). Собирают фракцию, кипящую при 138-142°C.

Выход уксусноизоамилового эфира 21 г.

По аналогичной методике можно синтезировать другие амиловые (пентиловые), бутиловые и гексиловые спирты.



Техника безопасности. Концентрированная уксусная кислота – едкая жидкость с резким удушающим запахом. Все подготовительные операции с ней проводить только под тягой. Сильно разъедает кожу, поэтому при попадании на нее немедленно смыть обильной струей воды и место ожога обработать раствором пищевой соды и опять водой. Сложные эфиры и этанол – летучие огнеопасные жидкости, при работе с ними следует удалить источники открытого огня. Обладают слабым наркотическим действием.

3.6 Присоединение по карбонильной группе.

Электронное строение карбонильной группы. Присоединение по двойной углерод-кислородной связи как нуклеофильный процесс. Относительная активность в этих реакциях альдегидов и кетонов.

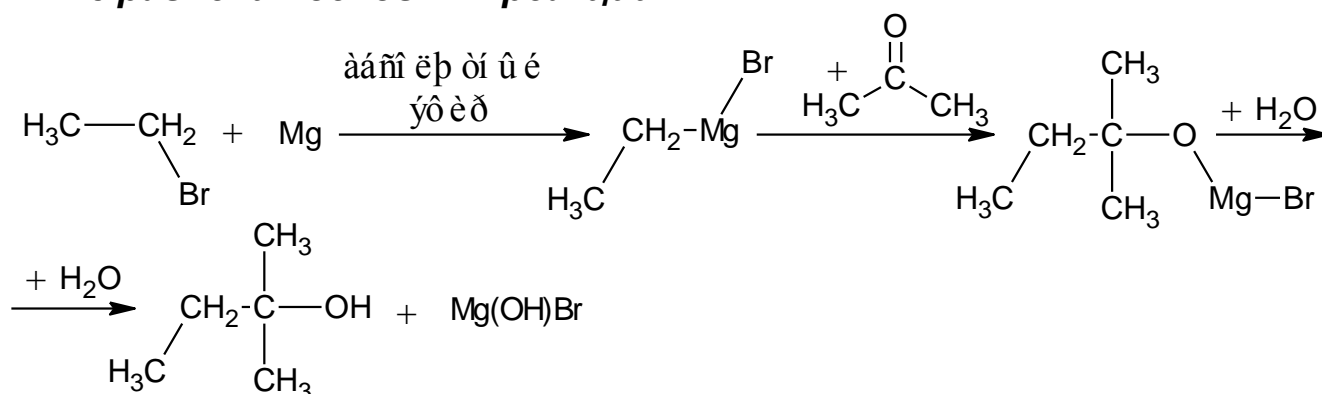
Реакции оксосоединений с синильной кислотой, гидросиламином, гидросульфитом натрия, аммиаком, гидразином и его фенильными производными, образование полуацеталей и ацеталей.

Циклическая и линейная полимеризация алифатических альдегидов.

Магнийорганические синтезы первичных, вторичных и третичных спиртов.

3.6.1 Синтез 2-метилбутанола-2

Уравнения основных реакций:



Реактивы

Этил бромистый	46 г
Магний (стружки)	9.6 г
Ацетон абсолютный (безводный)	22 г
Эфир абсолютный (безводный)	130 см ³

Посуда и приборы:

Трехгорлая реакционная колба (500 см ³)	1 шт.
Мешалка с герметичным уплотнением	1 шт.
Капельная воронка	1 шт.
Холодильник обратный	1 шт.
Хлоркальциевая трубка	1 шт.

Все части прибора хорошо высушить!

Выполнение синтеза

3.6.1.1 Синтез этилмагнийбромид

В колбу на 500 см³ (Приложение В, рис. 7) помещают 9,6 г стружек магния и вливают 25 см³ абсолютного эфира. Затем через капельную воронку прибавляют 2-3 см³ бромистого этила из 46 г, взятых для синтеза, и ждут начала реакции (5-10

мин., примечание 1). Если реакция не начинается, колбу нагревают на водяной бане, подогретой до 40°C. Начало реакции заметно по помутнению раствора и по кипению эфира.

Когда реакция начнется, включают мешалку и прибавляют из капельной воронки раствор оставшегося бромистого этила в 75 см³ эфира с такой скоростью, чтобы эфир слегка кипел. После прибавления всего бромистого этила реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 30 минут при перемешивании. О конце реакции судят по почти полному растворению металлического магния.

3.6.1.2 Синтез 2-метилбутанола-2

Колбу с полученным магниибромэтилом охлаждают ледяной водой, при перемешивании и охлаждении из капельной воронки приливают по каплям раствор

22 г абсолютного ацетона в 30 см³ абсолютного эфира. Прибавление каждой капли ацетона сопровождается энергичной реакцией, причем образуется белый осадок, который сначала растворяется в эфире, а к концу реакции осаждается в виде довольно густой серой массы.

После того как весь ацетон прибавлен, охлаждение прекращают, дают колбе нагреться до комнатной температуры, а затем нагревают 30 минут на водяной бане, подогретой до 40°C. Снова охлаждают колбу ледяной водой и при перемешивании осторожно приливают через капельную воронку раствор 35 г хлорида аммония в 150 см³ воды (примечание 3) для гидролиза алкоголята. После разложения и полного растворения соли магния, отделяют эфирный слой от водного в делительной воронке, а водный слой дважды экстрагируют эфиром (по 30 см³). Эфирный слой и вытяжки сливают в сухую колбу и сушат прокаленным поташом.

Эфирный слой отфильтровывают, отгоняют эфир, а остаток переливают в небольшую круглодонную колбу с дефлегматором и перегоняют 2-метилбутанол-2, собирая три фракции: первая – 70-95°C, вторая – 95-105°C и третья – 105-110°C. Первую фракцию (предгон) отбрасывают, а вторую и третью объединяют. При вторичной перегонке второй и третьей фракций собирают основную фракцию в пределах 100-104°C.

Выход 2-метилбутанола-2 16-18 г

2-метилбутанол-2 – бесцветная подвижная жидкость с сивушным запахом, ограниченно растворимая в воде; т. кип. 101,8°C.

Примечания:

1. Реакция галоидного алкила со стружками магния часто имеет большой индукционный период, особенно если абсолютирование эфира не было проведено достаточно тщательно. Поэтому не следует приливать сразу слишком много эфирного раствора алкилгалогенида, пока не появятся достоверные признаки начала реакции (кипение эфира, помутнение раствора). В противном случае произойдет бурное вскипание диэтилового эфира в реакционной колбе с выбросом содержимого наружу. По этой же

причине необходимо держать на столе водяную баню с ледяной водой для охлаждения вскипевшей реакционной смеси в случае необходимости.

2. Алкоголяты третичных спиртов разлагают хлористым аммонием, а не минеральными кислотами, т.к. при действии последних может произойти дегидратация с образованием непредельных углеводородов.
3. При получении третичных спиртов алифатического ряда не рекомендуется активировать магний йодом, т.к. при последующей перегонке третичного спирта в присутствии следов йода происходит частичная дегидратация с образованием непредельного углеводорода, что значительно понижает выход целевого продукта.

По аналогичной методике получают:

1. 3-метилгексанол-3 из пропилмагнийбромида и метилэтилкетона. При перегонке собирают фракцию 138-143°C.
2. 2-фенилпропанол-2 из фенилмагнийбромида и ацетона. Перегоняют, собирая фракцию 215-220°C. Фенилмагнийбромид получают из 4,8 г магния и 31,4 г бромбензола; магний активируют кристалликом йода для ускорения начала реакции.



Техника безопасности. Используемый при перекристаллизации диэтиловый эфир крайне огнеопасен и образует с воздухом взрывчатую смесь (1,2-51% по объему. При отгонке эфира следует проявлять чрезвычайную осторожность по причине его высокой летучести ($t_{\text{кип}} = 34,6^\circ\text{C}$) и неполной конденсации паров эфира в холодильнике. Вдыхание паров эфира в помещении вызывает быстрое к нему привыкание и потерю чувствительности. Поэтому при отгонке необходимо использовать достаточно длинный нисходящий холодильник; на отводную трубку аллонжа рекомендуется надеть резиновую трубку и другой ее конец опустить в сток водопроводной раковины или вывести под тягу.

3.7 Диазотирование, азосочетание.

Диазосоединения и соли диазония, их строение. Реакция диазотирования, условия проведения реакции, ее механизм. Зависимость условий и скорости реакции диазотирования от основности амина. Превращение диазосоединений в зависимости от pH-среды.

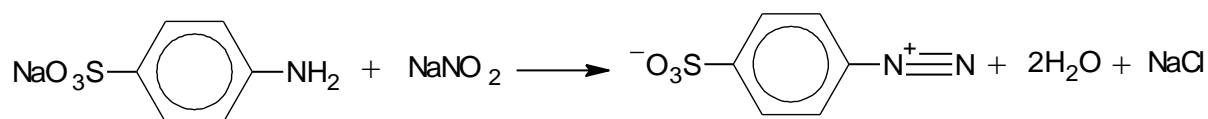
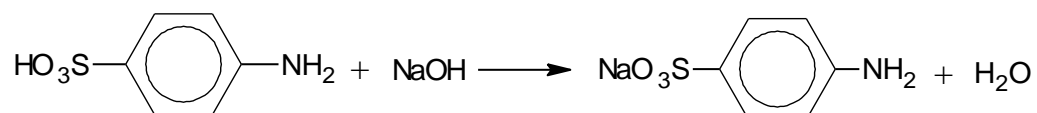
Реакции солей диазония без выделения азота. Восстановление солей диазония. Реакция азосочетания. Азосоединения, их строение. Активность диазокатиона как электрофильного реагента в реакции азосочетания. Зависимость реакционной способности диазокатиона от природы заместителя в ароматическом ядре. Условия проведения реакции азосочетания солей диазония с амином и фенолами: pH-среды, температура, соотношение компонентов.

Азокрасители. Связь строения с цветностью органических соединений. Хромофоры и ауксохромы. Изменение цвета азокрасителей в зависимости от pH среды. Ледяное крашение.

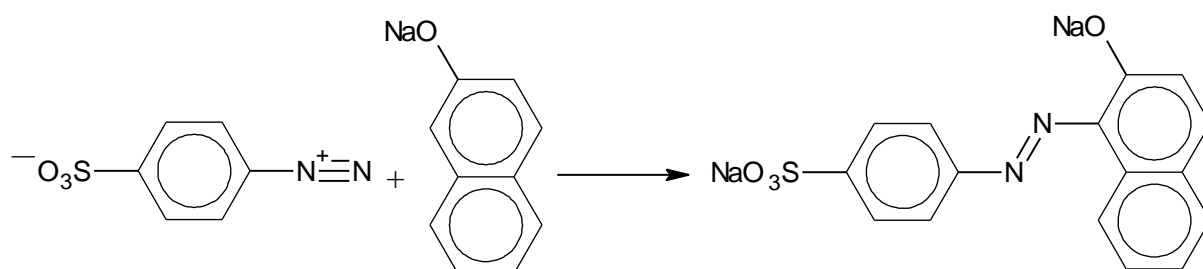
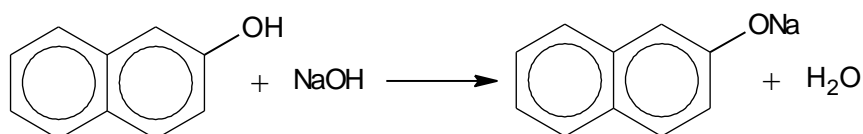
3.7.1 Синтез 2-нафтолоранжевого красителя

Уравнения основных реакций:

а) Диазотирование



б) Азосочетание



Реактивы

Основные

Сульфаниловая кислота	4,3 г
Натрий азотистокислый	2,1 г
Нафтол-2	3,6 г

Вспомогательные

Едкий натр, 2н раствор	12,5 см ³
Соляная кислота, 2н раствор	12,5 см ³
Едкий натр (порошок)	2 г
Натрий хлорид	25 г
Бумага лакмусовая	
Лед	

Посуда и приборы.

Стаканы химические (100 и 500 см ³)	2 шт.
Установка для вакуум-фильтрации	1 шт.
Стеклянная палочка	1 шт.

Выполнение синтеза

3.7.1.1 Диазотирование

В стакане емкостью 100 см³ растворяют при легком нагревании 4,3 г кристаллической сульфаниловой кислоты в 12,5 см³ 2н раствора едкого натра. (Поскольку сульфаниловая кислота плохо растворима в воде, ее переводят в водо-растворимую натриевую соль).

После растворения всей кислоты жидкость должна иметь щелочную реакцию (по лакмусу). Полученный раствор охлаждают водой, добавляют 2,1 г азотистокислого натрия в 25 см³ воды и перемешивают до полного его растворения. Далее раствор охлаждают льдом и приливают его при помешивании в стакан емкостью 500 см³, содержащий 12,5 см³ 2н раствора соляной кислоты. Через несколько минут выделяется белый порошкообразный осадок соли диазония в виде биполярного иона: диазотированная сульфаниловая кислота.

Полученный продукт не отделяют, а используют в виде взвеси. Он более устойчив, чем другие соли диазония, и может храниться несколько часов.

3.7.1.2 Азосочетание

В стакане растворяют 2 г едкого натра в 40 см³ воды, в полученный раствор вносят 3,6 г 2-нафтола и приливают при перемешивании взвесь диазотированной сульфаниловой кислоты. Перемешивание продолжают в течение 30 минут. Затем для уменьшения растворимости красителя прибавляют 25 г хлористого натрия и оставляют стоять стакан на льду 1 час, время от времени перемешивая смесь. Выпавший краситель отфильтровывают на установке для вакуум-фильтрации (Приложение В, рис.4), промывают небольшим количеством холодной воды, плотно отжимают на воронке, снимают с фильтра и сушат на воздухе.

Выход красителя 2- нафтолоранжевого 8 г.

2-Нафтолоранж - кристаллическое вещество ярко-оранжевого цвета, хорошо растворимое в воде.

3.7.1.3 Ледяное крашение

Для ледяного крашения ткани используется 2-нафтолоранж. Диазосоставляющую красителя - диазобензолсульфоокислоту - получают диазотированием сульфаниловой кислоты. 0,75 г сульфаниловой кислоты и 0,38 г нитрита натрия растворяют в нескольких миллилитрах разбавленной щелочи. Этот раствор вливают при помешивании в стаканчик со смесью 0,75 см³ концентрированной серной кислоты и 10 г льда или снега. Быстро выделяется белый осадок диазобензолсульфоокислоты.

Для получения красителя азосоставляющую – 2-нафтол - в количестве 0,1 г растворяют в 2-3 см³ щелочи. Полученный щелочной раствор разбавляют в 3-5 раз водой и погружают в него на несколько минут полоски белой ткани. Вынув пропитанные щелочным раствором полоски ткани, слегка отжимают и погружают в подготовленный раствор соли диазония, в который

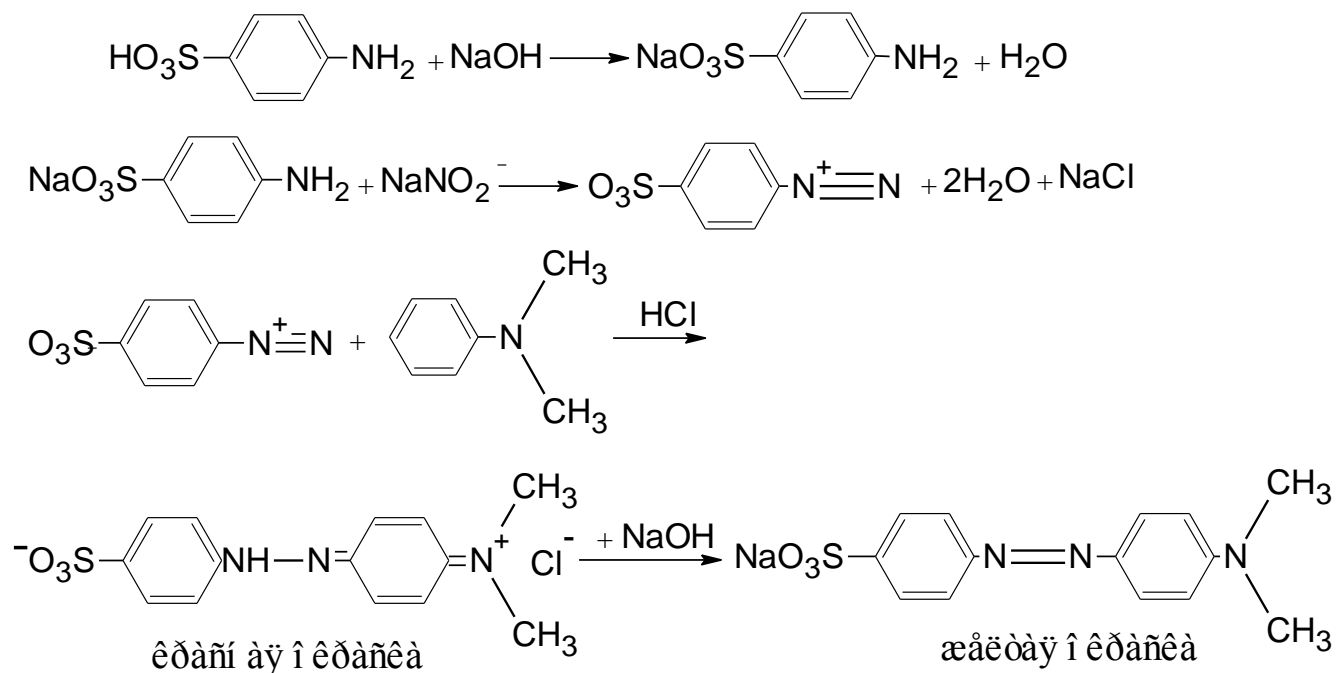
предварительно помещают 1-2 кусочка льда и добавляют 1-2 см³ насыщенного раствора уксуснокислого натрия. Полоски сразу окрашиваются в ярко-оранжевый цвет. Через 5-6 минут вынимают окрасившиеся полоски, хорошо промывают в воде и сушат. Отмечают, что краситель фиксируется на ткани и почти не смывается водой при промывке.



Техника безопасности. В синтезе красителя используют достаточно концентрированные растворы едкого натра, которые при попадании на кожу или слизистые оболочки могут вызвать сильное раздражение и даже химические ожоги. В этом случае места поражения следует промыть обильно струей воды, затем 1%-ным раствором уксусной кислоты (находится в уголке по технике безопасности) и опять обильно водой. Сульфаниловая кислота и нафтол также могут вызвать раздражение кожи при небрежном с ними обращении.

3.7.2 Синтез метилоранжа (гелиантина)

Уравнения основных реакций:



Реактивы.

Основные.

Сульфаниловая кислота (кристаллогидрат)	4,3 г
Азотистокислый натрий	2,1 г
Диметиланилин	3,2 г

Вспомогательные

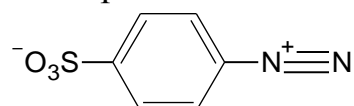
Едкий натр, 2н раствор	12,5 см ³
Соляная кислота, 2н раствор	12,5 см ³
Соляная кислота, 1н раствор	25 см ³
Лед	

Посуда и приборы

Стаканы химические (50, 100 и 500 см ³)	3 шт.
Установка для вакуум-фильтрования	1 шт.
Стеклянная палочка	1 шт.

Выполнение синтеза

В стакане емкостью 100 см³ растворяют при легком нагревании 4,3 г кристаллической сульфаниловой кислоты в 12,5 см³ 2н раствора едкого натра. (Поскольку сульфаниловая кислота плохо растворима в воде, ее переводят в растворимую натриевую соль). После растворения всей кислоты жидкость должна иметь щелочную реакцию (по лакмусу). Полученный раствор охлаждают водой, добавляют 2,1 г натрия азотистокислого в 25 см³ воды и перемешивают до полного его растворения. Далее раствор охлаждают льдом и приливают его при помешивании в стакан емкостью 500 см³, содержащий 12,5 см³ 2н раствора соляной кислоты. Через несколько минут выделяется белый порошкообразный осадок соли диазония в виде биполярного иона:



Полученный продукт не отделяют, а используют в виде взвеси. Он более устойчив, чем другие соли диазония, и может храниться несколько часов.

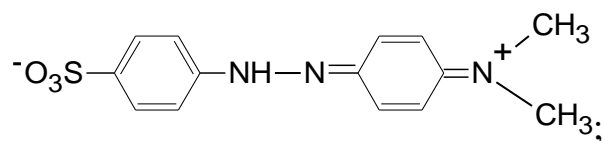
В маленьком стаканчике растворяют 3,2 см³ свежеперегнанного диметиланилина в 25 см³ 1н раствора соляной кислоты. Необходимо следить, чтобы весь диметиланилин растворился, о чем свидетельствует отсутствие масляного слоя над раствором. Полученный раствор приливают к взвеси диазотированной сульфаниловой кислоты, находящейся в стакане емкостью 500 см³, и хорошо перемешивают. Через 5-10 минут образуется густая паста красной модификации красителя, устойчивой в кислоте. Для превращения красителя в натриевую соль к пасте добавляют 2н раствор едкого натра до резко щелочной реакции, хорошо перемешивают и нагревают до кипения; при этом большая часть красителя переходит в раствор.

Смесь охлаждают в ледяной воде, выделившиеся оранжевые кристаллы натриевой соли красителя отфильтровывают на установке для вакуум-фильтрования (Приложение В, рис. 4).

Продукт может быть сразу перекристаллизован из небольшого количества воды.

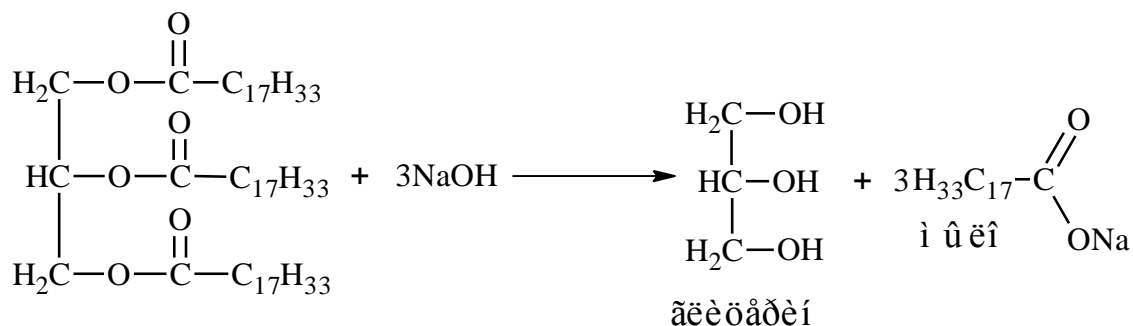
Можно убедиться в индикаторных свойствах метилоранжа. В щелочной среде гелиантин имеет желтый, в нейтральной - оранжевый, в кислой - красный цвет. Он изменяет цвет при рН = 3,2-4,4, вследствие превращения одной хромофорной группы в другую.

Красный гелиантин имеет хиноидную группировку:



при прибавлении к нему щелочи образуется желтый гелиантин с азогруппой:

Если в качестве жира использовать растительное масло, то образуется глицерин и преимущественно олеиновокислый натрий:



Реактивы.

Основные

Растительное масло	30 г
Едкий натр, 5н раствор	30 см ³

Вспомогательные.

Натрий хлорид	10 г
---------------	------

Посуда и приборы:

Чашка фарфоровая	1 шт.
Палочка стеклянная	1 шт.
Стакан химический (500 см ³)	1 шт.
Электроплитка	1 шт.
Сетка асбестовая	1 шт.
Бумага фильтровальная	

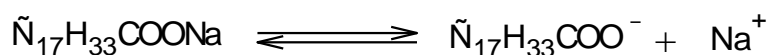
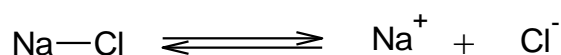
Выполнение синтеза

В фарфоровой чашке на электроплитке с асбестовой сеткой предварительно нагревают до слабого кипения смесь из 10 см³ 5н раствора едкого натра и 10 см³ воды, прибавляют 30 г жира (растительного масла) и продолжают нагревать при постоянном перемешивании реакционной смеси стеклянной палочкой.

Через час добавляют еще 10 см³ раствора щелочи и продолжают все время перемешивать при слабом нагревании. Если при этом вода быстро испаряется, то ее компенсируют прибавлением новой порции так, чтобы постоянно была жидкая фаза.

По истечении второго часа прибавляют последнюю порцию раствора щелочи и добавляют снова 10 см³ дистиллированной воды. После трех часов непрерывного нагревания к реакционной смеси прибавляют 30-40 см³ воды и кипятят до образования густой однородной массы.

Для выделения мыла в свободном состоянии производят процесс **высаливания**, который сводится к увеличению концентрации ионов натрия:



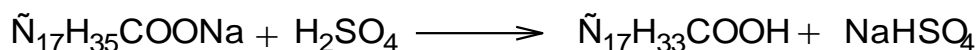
Благодаря увеличению концентрации ионов натрия равновесие смещается в сторону образования недиссоциированных молекул мыла, которое выделяется в виде твердой, всплывающей на поверхность массы. Процесс высаливания дает возможность отделить мыло от глицерина, избытка щелочи и воды. С этой целью, в отдельном химическом стакане при нагревании на асбестовой сетке приготавливают раствор 10 г поваренной соли в 100-150 см³ дистиллированной воды. Раствор доводят до кипения, переносят в него из фарфоровой чашки образовавшуюся однородную массу, энергично перемешивают и оставляют его на ночь.

Затвердевший и отделившийся слой мыла вынимают из стакана, удаляют с поверхности раствор щелочи, ополаскивая водой нижнюю поверхность мыла, помещают его на бумагу и оставляют на открытом воздухе на несколько дней до полного высушивания.

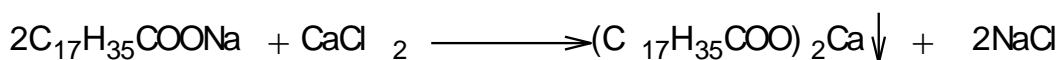
С полученным препаратом сделайте качественные реакции на мыло.

Качественные реакции на мыло

1. Выделение свободных высших жирных кислот. Около 1 г мыла растворяют в 8-10 см³ воды при нагревании. К полученному раствору прибавляют 3-4 см³ 5%-ного раствора серной кислоты. При этом выделяется осадок нерастворимых высших жирных кислот.



2. Действие солей многовалентных металлов. К 3 см³ 0,5%-ного раствора мыла прибавляют несколько капель 10%-ного раствора хлористого кальция. Наблюдают образование осадка нерастворимых кальциевых солей высших жирных кислот.



Техника безопасности. При омылении жира используют достаточно концентрированные растворы едкого натра, которые при попадании на кожу или слизистые оболочки могут вызвать сильное раздражение и даже химические ожоги. В этом случае места поражения следует промыть обильно струей воды, затем 1%-ным раствором уксусной кислоты (находится в уголке по технике безопасности) и опять обильно водой.

3.9 Углеводы

Моносахариды. Строение моносахаридов. Стереохимия моносахаридов. D- и L-ряды. Кольчато-цепная таутомерия моносахаридов. Аномеры. Эпимеры. Характер окисных колец. Мутаротация моносахаридов. Получение моносахаридов: гидролиз ди- и полисахаридов, альдольная конденсация,

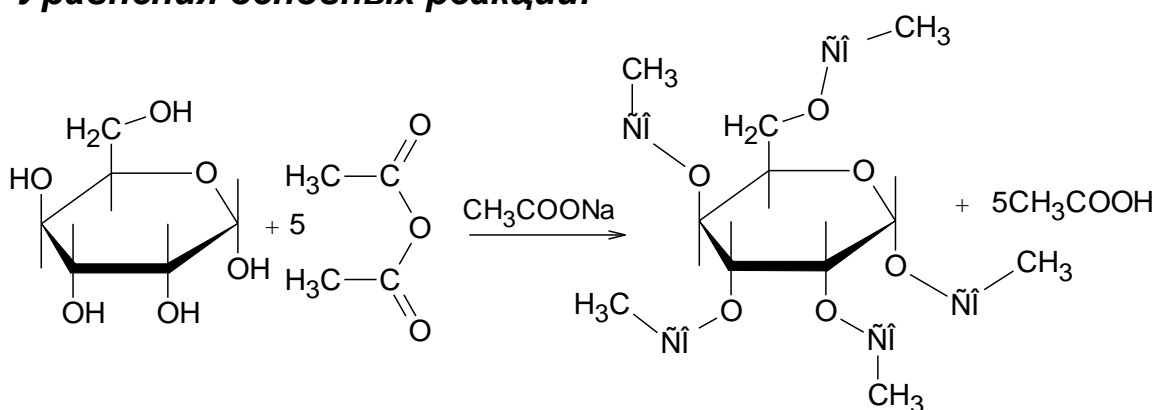
оксинитрильный синтез, распад по Руффу, взаимные переходы в щелочных, водных растворах. Реакции с фенилгидразином, переход от альдоз к кетозам. Условия проведения реакций.

Дисахариды. Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды. Инверсия сахарозы, условия проведения.

Полисахариды. Строение крахмала и клетчатки. Гидролиз крахмала: условия проведения, продукты гидролиза, взаимодействие с иодом. Пентозаны. Получение фурфурола. Нахождение в природе и использование полисахаридов.

3.9.1 Синтез β-пентаацетилглюкозида

Уравнения основных реакций:



Реактивы

Основные.

Глюкоза (безводная)	5 г
Уксусный ангидрид	23 см ³

Вспомогательные.

Ацетат натрия (безводный)	2,5 г
Дистиллированная вода	200 см ³
Этиловый спирт	50 см ³
Лед	

Посуда и приборы

Колба круглодонная (100 см ³)	2 шт.
Обратный холодильник шариковый	1 шт.
Трубка хлоркальциевая	1 шт.
Чашка фарфоровая со ступкой	1 шт.
Стакан (500 см ³)	1 шт.
Стеклянная палочка	1 шт.
Установка для вакуум-фильтрации	1 шт.
Электроплитка	1 шт.
Водяная баня	1 шт.

Выполнение синтеза


Тщательно растирают и смешивают в фарфоровой чашке со ступкой 5 г растертой в порошок безводной глюкозы с 265 г **безводного** ацетата натрия.

Смесь помещают в круглодонную колбу емкостью 100 см³ и добавляют при размешивании 23 см³ уксусного ангидрида. Колбу соединяют с обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой (Приложение В, рис. 3), и нагревают на кипящей водяной бане в течение 2,5 часа при периодическом перемешивании реакционной смеси (путем покачивания вместе со штативом).

По окончании реакции жидкость выливают тонкой струей (при размешивании) в стакан, в который предварительно помещают около 200 см³ воды со льдом. Выпавшую массу белого цвета тщательно размешивают стеклянной палочкой и оставляют на 1,5 часа под слоем воды. В это время происходит гидролиз не вступившего в реакцию уксусного ангидрида. Затем β-пентаацетилглюкозид (белую кристаллическую массу) отфильтровывают на установке для вакуум-фильтрования (Приложение В, рис. 4), хорошо отжимают на фильтре и перекристаллизовывают из этилового спирта.

Для перекристаллизации требуется примерно 50 см³ этилового спирта. Растворение производят в колбе, снабженной обратным холодильником (Приложение В, рис. 3), на кипящей водяной бане. Если при кипячении раствора вещество полностью не растворяется, то через верх внутренние трубки холодильника приливают еще некоторое количество растворителя. Дальнейший принцип работы с приготовленным горячим раствором обычен и описан в /9, 27-29/.

Выход β- пентаацетилглюкозида 9 г.

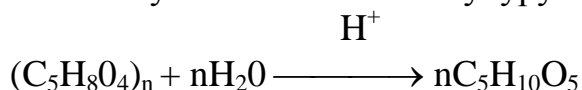
 **Техника безопасности.** Используемый при синтезе уксусный ангидрид огнеопасен. Очень сильно действует на кожу даже при кратковременном контакте. Так же огнеопасен используемый при перекристаллизации этиловый спирт. Образует с воздухом взрывчатую смесь (2,6-18,9% спирта по объему).

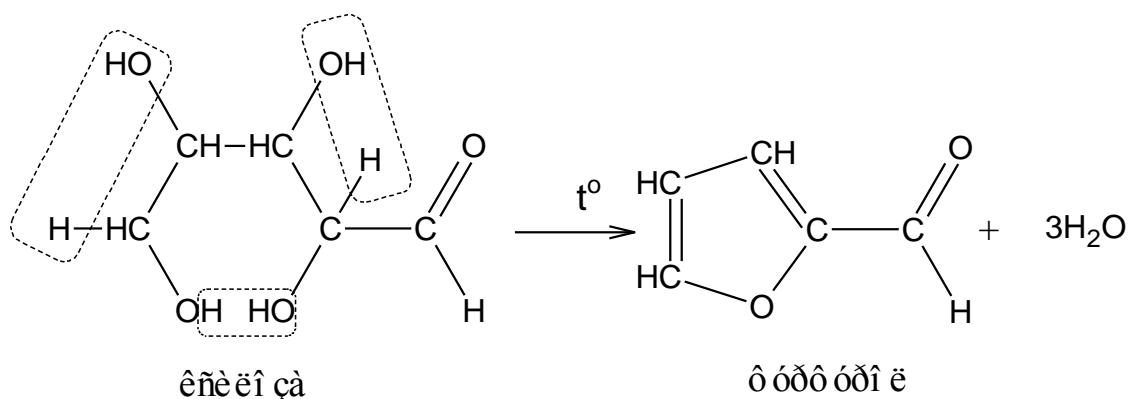
Пентаацетат -D-глюкозы (пентаацетил- β -D-глюкопиранозид) – бесцветное кристаллическое вещество. Растворимость: в 100 г воды 0,09 г (при 18°C);

в 100 г этилового спирта 0,82 г (при 19°C); в 100 г диэтилового эфира 2,1 г (при 15°C. T_{пл.} = 131°C.

3.9.2 Синтез фурфурола

Основная реакция синтеза: Гидролиз пентозанов, содержащихся в подсолнечной лузге или початках кукурузы до пентоз :





Реактивы.

Основные.

Подсолнечная лузга (початки кукурузы)	50 г
Соляная кислота концентрированная	120 см ³

Вспомогательные.

Сода кальцированная
Натрия хлорид
Натрия сульфат безводный

Посуда и приборы

Колба Вюрца (500 см ³)	2 шт.
Капельная воронка	1 шт.
Холодильник Либиха	1 шт.
Плоскодонные колбы	1 шт.
Делительная воронка	1 шт.
Электроплитка	1 шт.
Баня водяная	1 шт.

Выполнение синтеза

В колбу Вюрца, снабженную капельной воронкой и холодильником Либиха (Приложение В, рис. 5), помещают 50 г мелкоизмельченной подсолнечной лузги или кукурузных початков и приливают из капельной воронки 95 см³ соляной кислоты в 180 см³ воды. Колбу нагревают на электроплитке и медленно отгоняют жидкость; по мере уменьшения объема жидкости в колбе из капельной воронки добавляют 25 г соляной кислоты в 260 см³ воды. Перегонку прекращают, когда объем дистиллята составит 350 см³.

Дистиллят нейтрализуют кальцинированной содой (прибавляют небольшими порциями при перемешивании), насыщают порошкообразным хлоридом натрия и переносят в колбу Вюрца. Присоединяют нисходящий холодильник и отгоняют примерно 1/3 объема смеси. Первые фракции, представляющие собой эмульсию, собирают отдельно. Эмульсии дают

отстояться, отделяют фурфурол в делительной воронке, а водный слой присоединяют ко второй части дистиллята.

Дистиллят насыщают хлоридом натрия и 1/3 его отгоняют. Отгон снова насыщают хлоридом натрия и экстрагируют эфиром три раза, добавляя эфир небольшими порциями (по 25 см³). Перед вторым экстрагированием в дистиллят снова добавляют хлорид натрия до насыщения.

Эфирную вытяжку присоединяют к фурфуролу и сушат безводным сульфатом натрия. Эфир осторожно отгоняют на водяной бане и остаток перегоняют, собирая фракцию 160-162°C.

Выход 4-4,8 г.



Техника безопасности. Используемый при перекристаллизации диэтиловый эфир крайне огнеопасен и образует с воздухом взрывчатую смесь (1,2-51% по объему. При отгонке эфира следует проявлять чрезвычайную осторожность по причине его высокой летучести ($t_{\text{кип}} = 34,6^\circ\text{C}$) и неполной конденсации паров эфира в холодильнике. Вдыхание паров эфира в помещении вызывает быстрое к нему привыкание и потерю чувствительности. Поэтому при отгонке необходимо использовать достаточно длинный нисходящий холодильник; на отводную трубку аллонжа рекомендуется надеть резиновую трубку и другой ее конец опустить в сток водопроводной раковины или вывести под тягу.

Фурфурол – маслянистая, бесцветная, желтеющая на воздухе жидкость с запахом, напоминающим запах свежее испеченного хлеба.

Список литературы

Основная

1. Практикум по органической химии. Под ред. О.Ф.Гинзбурга. М.: Высшая школа, 1989. – 320 с.
2. Ф.В.Травень. Органическая химия. – М.: ИКЦ «Академкнига». 2004. – т. 1-2. – 1310 с.
3. Нечаев Н.П., Еременко Т.В. Органическая химия. – М.: Высшая школа, 1985. – 463 с.
4. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Г. Органическая химия. – М.: Высшая школа. 1981. – 570 с.

Дополнительная

1. Органикум. Практикум по органической химии. Пер. с нем. под ред. В.М.Потапова. – М.: Мир, 1979. – т. 1- 2. – 890 с.
2. Несмеянов А.И., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. – М.: Высшая школа. 1981 г. – т. 1-2. – 1480 с.
3. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. – М.: Мир, 1974.–1133 с.
4. Препаративная органическая химия. Перевод с польского, под ред. Н.С.Вульфсона – Л.: Химия, 1964. – 720 с.

5. Лернер И.М., Берлин А.И., Словачевская Н.М. Указатель препаративных синтезов органических соединений. – М.: Химия, 1983. – 277 с.
6. Потапов В.М., Кочетова Э.К. Химическая информация. Как искать химику нужные сведения. Справочник. – М.: Химия. 1988. – 262 с.
7. Маки Р., Смит Д. Путеводитель по органическому синтезу. – М.: Мир. 1985. – 352 с.
8. Пейн Ч., Пейн Л. Как выбирать путь синтеза органического соединения. – М.: Мир. 1973. – 159 с.
9. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
10. Свойства органических соединений. Справочник. Под ред. А.А.Потехина. – Л.: Химия, 1984. – 520 с.

Методические указания

1. Роганов Г.Н., Баранов О.М., Емельяненко В.Н. «Методы очистки». Методические указания к лабораторным работам по курсу органической химии. Для студентов всех технологических специальностей дневной и заочной форм обучения. – Могилев: Ротапринт МГТИ, 2002 г. – 20 с.
2. Баранов О.М. Методы хроматографического анализа органических соединений. Методические указания по курсу «Органическая химия» для студентов всех технологических специальностей. . – Могилев: РИО УО МГУП, 2003 г. – 17 с.
3. Гузиков А.Я., Баранов О.М. Анализ органических соединений (УИРС). Методические указания к лабораторным занятиям по курсу «Органическая химия» для студентов специальностей 48 01 02, 49 01 01, 49 01 02, 91 01 01. – Могилев: РИО УО МГУП, 2004 г. – 48 с.
4. Баранов О.М. Аналитическое применение ИК-спектроскопии в органической химии. Методические указания к учебной исследовательской работе. – Могилев: Ротапринт МТИ, 1997 г. – 36 с.
5. Геллер Б.Э., Сорокина Г.С. Методические указания по выполнению учебной исследовательской работы в химических лабораториях института. Техника лабораторных работ. – Могилев: Ротапринт ПКТИАМ, 1987 г. – 33 с.

Приложение А
(справочное)

Пример оформления титульного листа отчета

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
**МОГИЛЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОДОВОЛЬСТВИЯ**

Кафедра химической технологии высокомолекулярных соединений

СИНТЕЗ БРОМИСТОГО ЭТИЛА

Лабораторная работа № 1
по дисциплине «Органическая химия»
Специальность 48 01 02 Химическая технология органических веществ,
материалов и изделий
Специализация 48 01 02 02 Технология химических волокон

Проверил
к.х.н., доцент
_____ И.П.Иванов
«__» _____ 200__ г.

Выполнил
студент группы ТХВ-031
_____ П.И.Петров
«__» _____ 200__ г.

Могилев, 200__

Приложение Б

(справочное)

Основные физические константы соединений,
используемых в практикуме по органической химии

1. Органические соединения

Название	Формула	Т _{пл.}	Т _{кип.}	d ₂₀ ⁴	n _D ²⁰	Растворимость	
						в 100 г воды	в органических растворителях*)
Амиловый спирт	C ₅ H ₁₂ O	-79,0	138	0,8144	1,4101	2,7 ²⁰	∞ эт, эф, ац,
Анилин	C ₆ H ₇ N	-5,9	184,4	1,0217	1,5863	3,4 ²⁰	∞ эт, эф, ац, бзл, CCl ₄
Ацетон	C ₃ H ₆ O	-95,3	56,2	0,7908	1,3591	∞	∞ эт, бзл, хлф, эф
Бензойная к-та	C ₇ H ₆ O ₂	122,7	249,0	1,2659	1,5397	2,2 ⁷⁵	∞ ац, эф, бзл, хлф, мет
Бензол	C ₆ H ₆	5,5	80,1	0,8790	1,5011	0,082 ²²	∞ эт, ац, хлф, укс, эф
Бутил бромистый	C ₄ H ₉ Br	-112,4	101,6	1,2990	1,4398	0,061 ³⁰	р. хлф, эт, эф, ац
Бутиловый спирт	C ₄ H ₁₀ O	-89,5	117,2	0,8098	1,3993	9,0 ¹⁵	∞ эт, эф, ац
Дибутиловый эфир	C ₈ H ₁₈ O	-95,3	142,2	0,7689	1,3992	н.р.	∞ эт, эф, ац
N,N-Диметиланилин	C ₈ H ₁₇ N	2,4	194,1	0,9557	1,5582	м.р.	р. эт, эф, ац, бзл
Изоамилацетат	C ₈ H ₁₆ O ₂	-78,5	142,5	0,8719	1,4053	0,16 ²⁵	∞ эт., эф.
Изоамиловый спирт	C ₅ H ₁₂ O	-117,2	132,0	0,8120	1,4053	2,67 ²²	х.р. ац, эт, эф
Изопропиловый спирт	C ₃ H ₈ O	-89,5	82,4	0,7851	1,3776	∞	∞ эт, эф, р. ац
Нафталин	C ₁₀ H ₈	80,3	87,5	1,1680	1,4003	0,003 ²⁰	р. эт; х.р. эф, CCl ₄ , хлф
Нафтол-2	C ₁₀ H ₈ O	123	286,0	1,2800	—	0,074 ²⁰	р. эт; эф, хлф
1-Нитронафталин	C ₁₀ H ₇ NO ₂	61,5	304	1,3320	—	н.р.	р. эт, эф, бзл, хлф
3-Нитрофталева к-та	C ₈ H ₅ NO ₆	219,5	разл.	—	—	н.р.	м.р. эф; н.р. бзл, хлф
Сульфаниловая к-та	C ₆ H ₇ NO ₄	288	разл.	1,4850	1,4850	6,7 ¹⁰⁰	м.р. эт; н.р. эф
Толуол	C ₆ H ₅ CH ₃	-95,0	110,6	0,8669	1,4969	м.р.	∞ эт, эф; р. ац
Уксусная к-та	C ₂ H ₄ O ₂	16,75	118,1	1,0492	1,3720	∞	∞ эт, эф, ац
Фталева кислота	C ₈ H ₆ O ₄	200,0	разл.	1,5930	—	р.	р. эт, мет, эф, н.р. хлф
Фталевый ангидрид	C ₈ H ₄ O ₃	131,6	возг.	1,5270	—	м.р.	м.р. эф; р. эт
Этил бромистый	C ₂ H ₅ Br	-125,5	38,4	1,4555	1,4239	н.р.	∞ эт, эф, хлф
Этилацетат	C ₄ H ₈ O ₂	-83,6	77,15	0,901	1,3728	м.р.	∞ эт, эф, ац
Этиловый спирт 96%	C ₂ H ₅ OH	-114,1	78,4	0,7893	1,3611	∞	∞ эф, хлф, мет, укс
Эфир диэтиловый	C ₄ H ₁₀ O	-116,3	35,6	0,7135	1,3526	м.р.	х.р. эт, ац, хлф, бзл

2. Неорганические соединения

Название	Формула	Т _{пл.} °C	Т _{кип.} °C	d ₂₀ ⁴ г/см ³	Конц. (%)	Растворимость	
						в 100 г воды	в органических растворителях*)
Азотная кислота	HNO ₃	-41,6	83	1,345	56	∞	—
Кали едкое	KOH	380	1320	2,12	100	112,4	р. эт, мет н.р. эф
Калия бромид	KBr	730	1380	2,75	100	65,2	р. эт, глиц; м.р. эф
Калия дихромат	K ₂ Cr ₂ O ₇	398	—	2,68	100	12,5	н.р. эт
Калия перманганат	KMnO ₄	разл.	—	2,70	100	6,4	р. мет, ац; реаг. эт
Натр едкий	NaOH	320	1378	2,13	100	108,7	х.р. эт, эт; н.р. эф, ац
Натрия нитрит	NaNO ₂	271	разл.	2,17	100	82,9	х.р. эт, пир, ж. NH ₃
Серная кислота	H ₂ SO ₄	10,3	279,6	1,84	98	∞	реаг. эт
Соляная кислота	HCl	—	—	1,18	36	∞	—

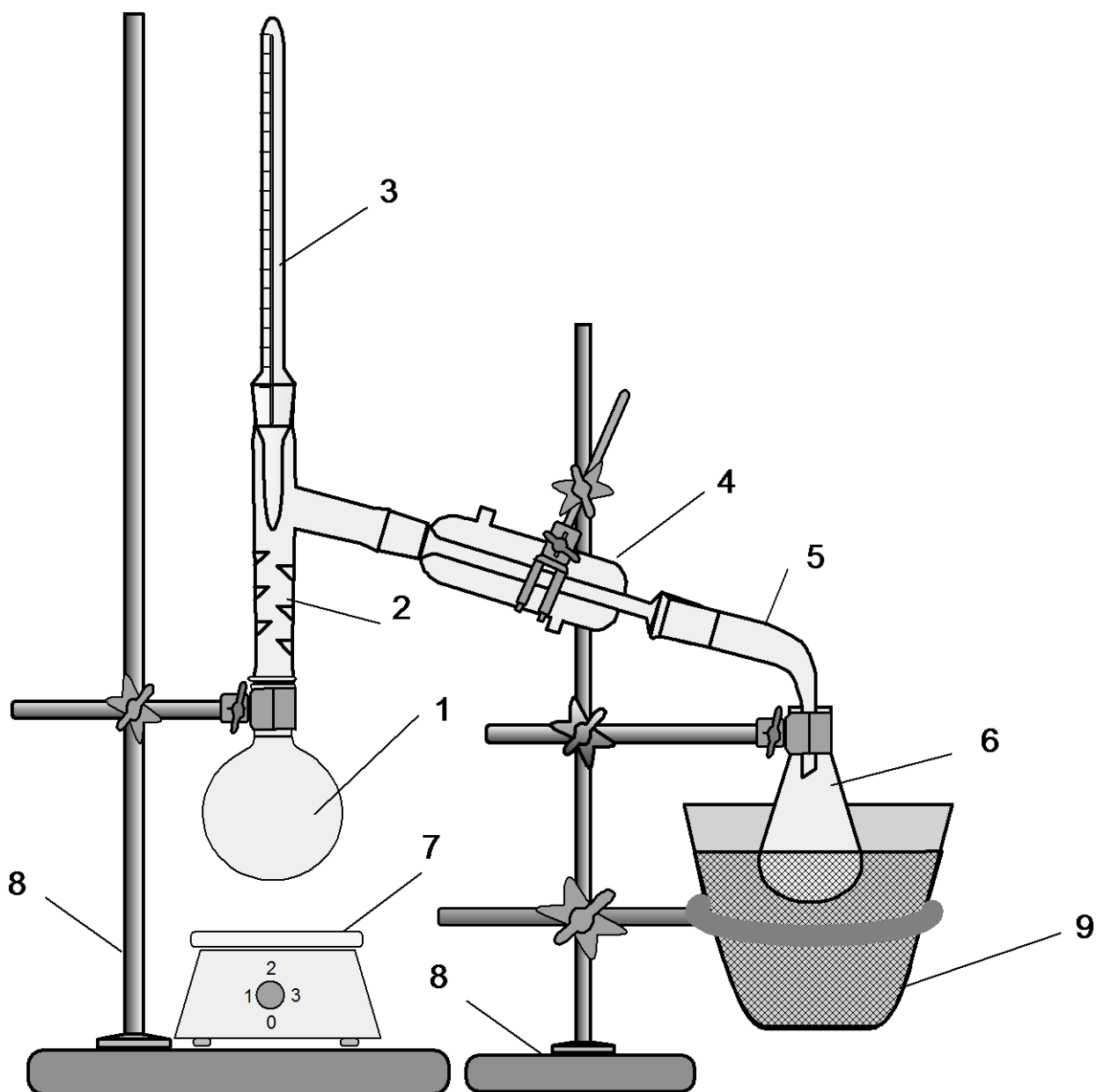
*) ац – ацетон; бзл – бензол; мет – метанол; сп – спирты; укс – уксусная кислота; хлф – хлороформ; эт – этанол; эф – эфир; пир – пиридин.

∞ – бесконечно растворим; р. – растворим; х.р. – хорошо растворимо; м.р. – мало растворимо; н.р. – не растворим; реаг. – реагирует.

Приложение В

(справочное)

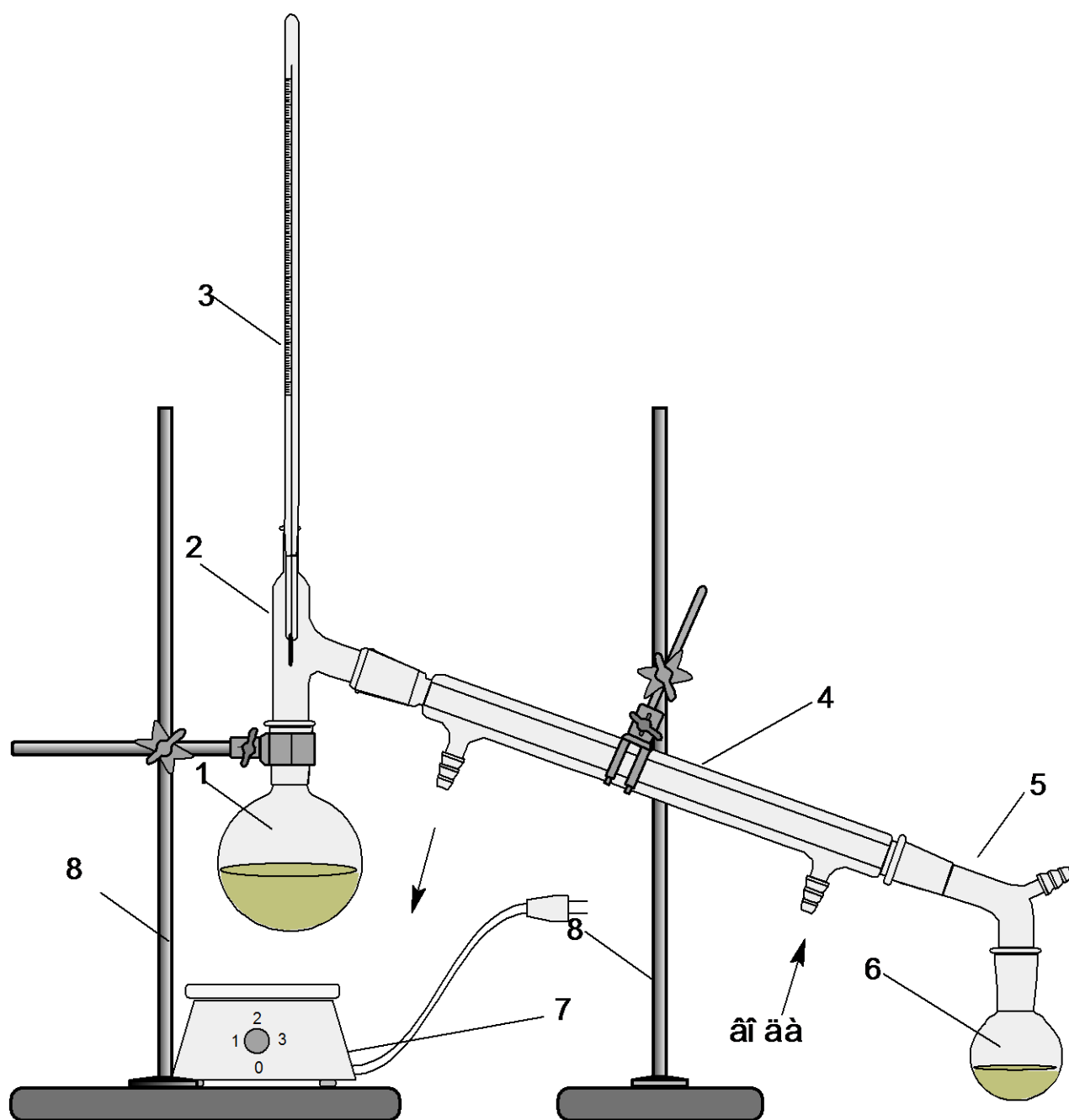
Рисунки основных приборов и установок,
используемых в органических синтезах



1 – круглодонная реакционная колба; 2 – дефлегматор; 3 – термометр;
4 – холодильник нисходящий; 5 – аллонж; 6 – колба-приемник;
7 – электронагреватель; 8 – штативы лабораторные; 9 – охлаждающая смесь.

Рисунок 1 – Установка для синтеза
с одновременной отгонкой продукта реакции

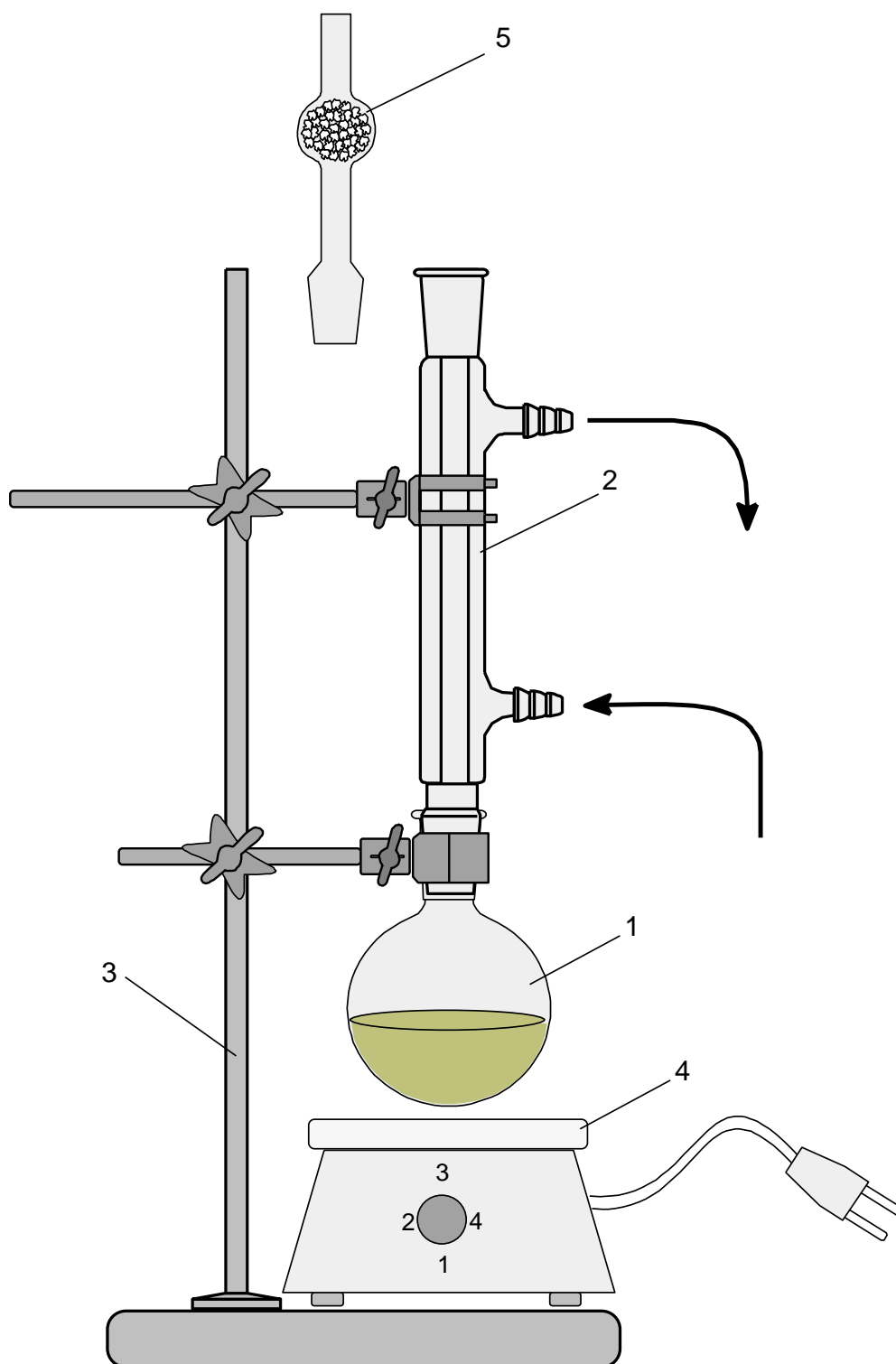
Продолжение приложения В
(справочное)



1 – перегонная колба; 2 – насадка Вюрца; 3 – термометр; 4 – холодильник нисходящий; 5 – аллонж; 6 – колба-приемник; 7 – электронагреватель; 8 – штативы лабораторные.

Рисунок 2 – Установка для перегонки при атмосферном давлении

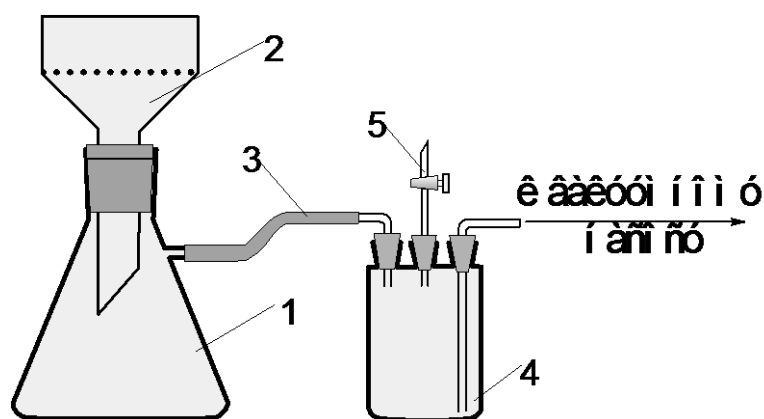
Продолжение приложения В
(справочное)



1 – колба для кипячения раствора; 2 – обратный холодильник;
3 – штатив лабораторный; 4 – электронагреватель; 5 – хлоркальциевая
трубка (осушитель).

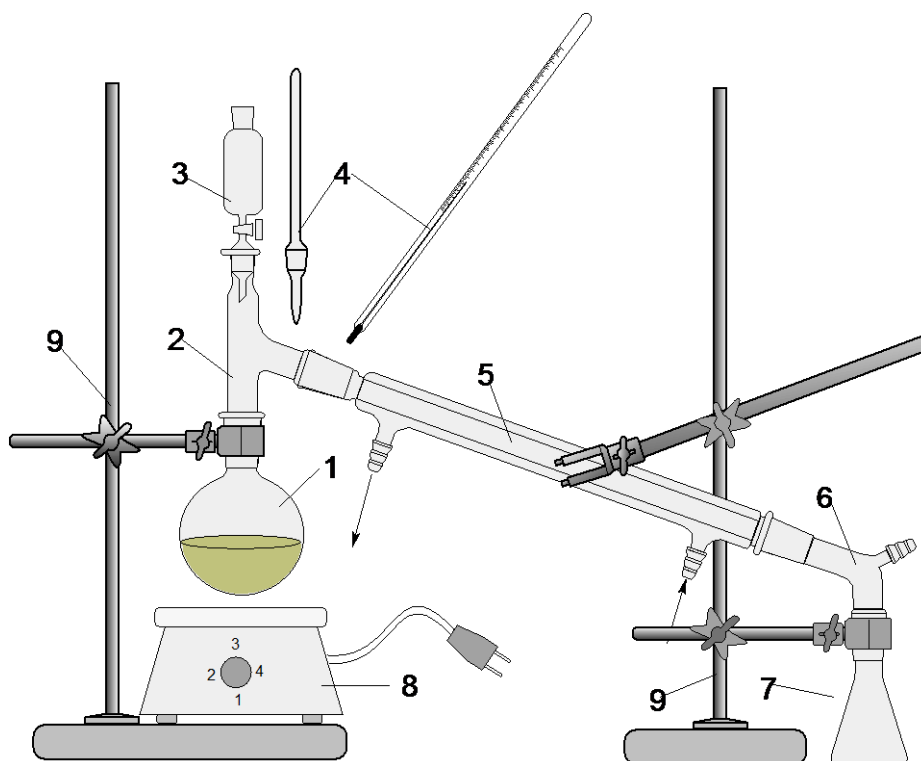
Рисунок 3 – Установка для синтеза
при кипячении с обратным холодильником

Продолжение приложения В
(справочное)



1 – колба Бунзена, 2 – воронка Бюхнера, 3 – вакуумный шланг; 4 – предохранительная склянка (склянка Вульфа), 5 – воздушный кран.

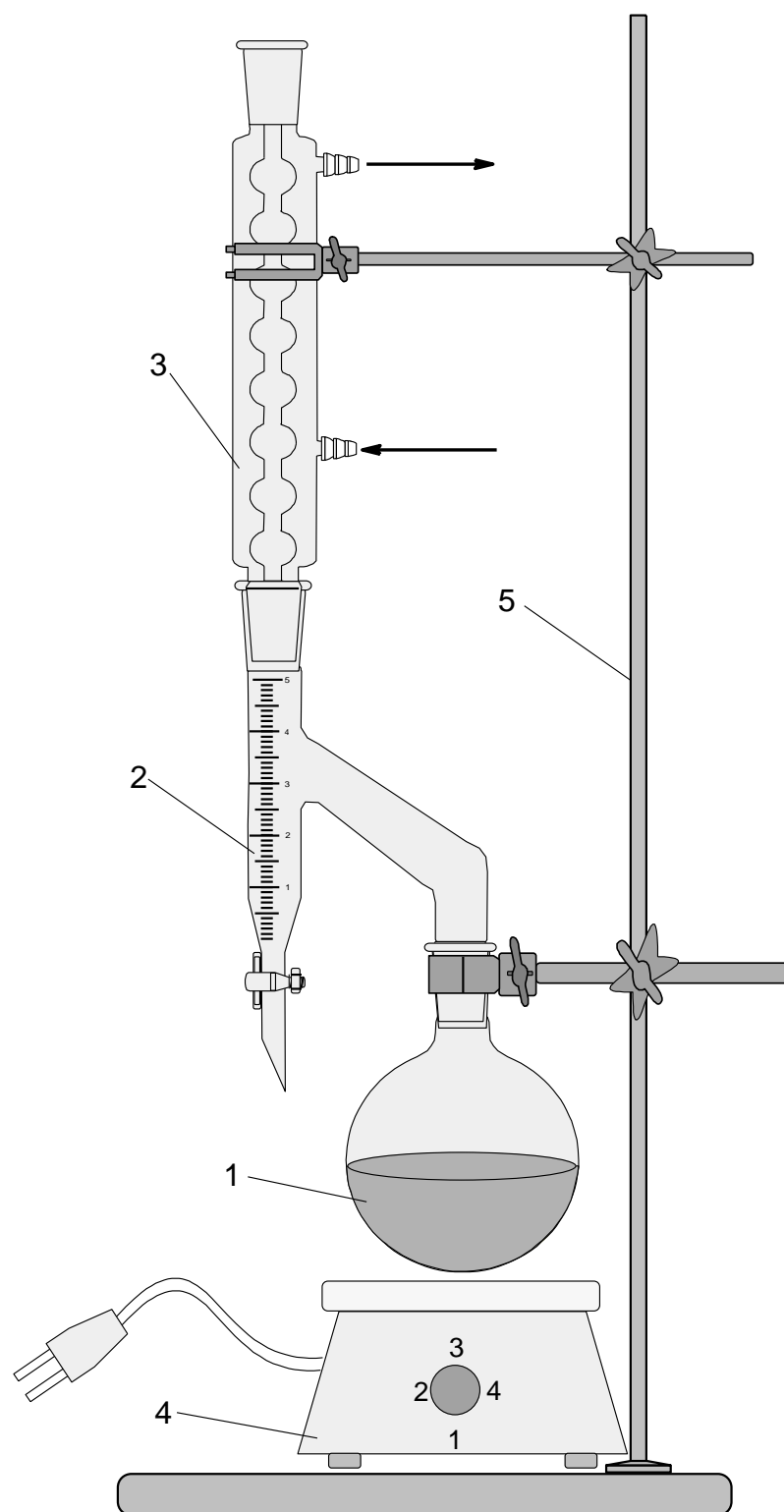
Рисунок 4 – Установка для вакуумного фильтрования



1 – реакционная колба; 2 – насадка Вюрца; 3 – капельная воронка; 4 – термометры; 5 – холодильник Либиха; 6 – аллонж; 7 – приемная колба; 8 – электроплитка; 9 – штативы.

Рисунок 5 – Установка для синтеза
с одновременным прибавлением реагента и отгонкой продукта реакции

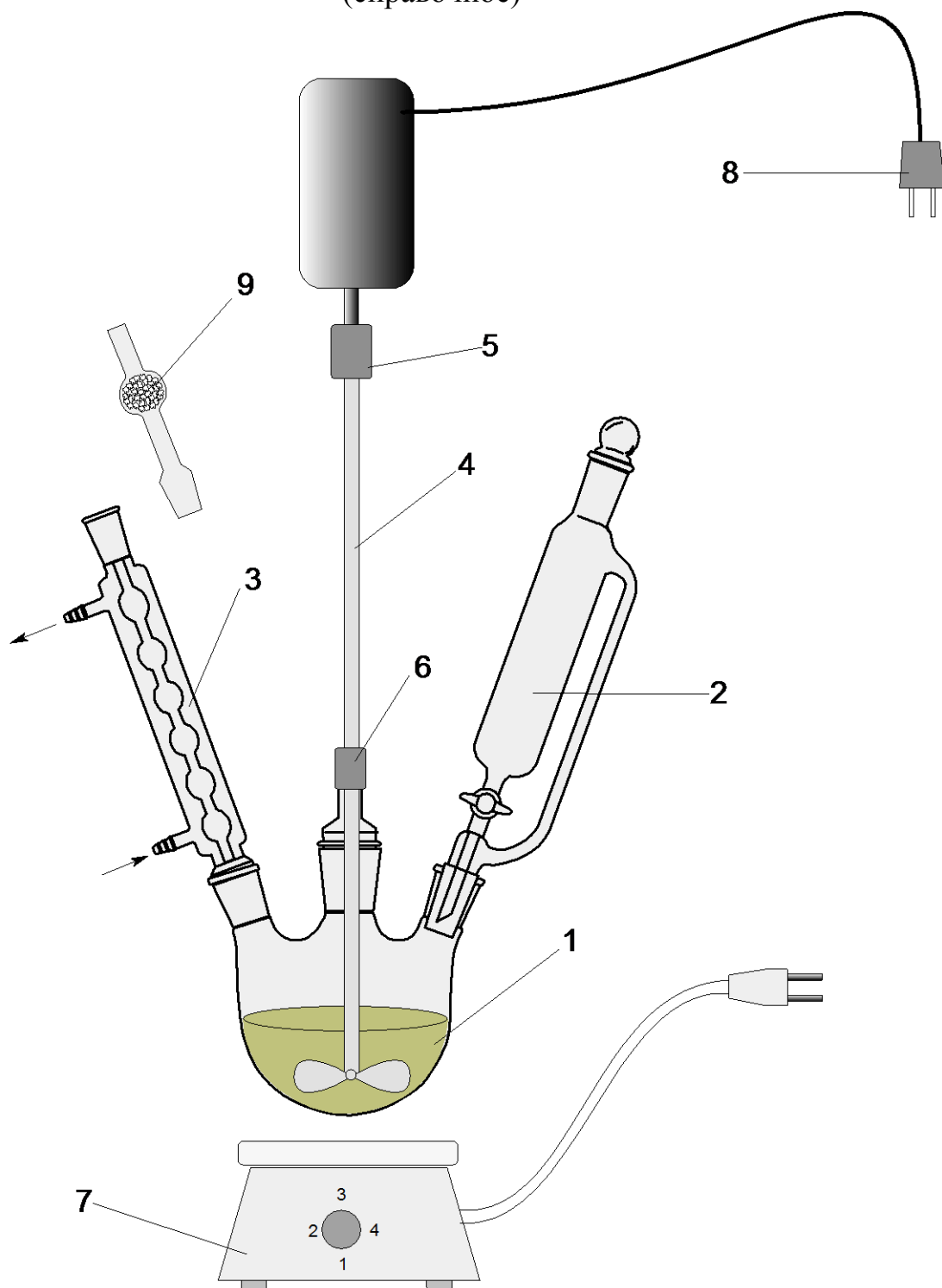
Продолжение приложения В
(справочное)



1 – реакционная колба; 2 – водоотделитель; 3 – обратный холодильник; 4 – электронагреватель; 5 – штатив лабораторный.

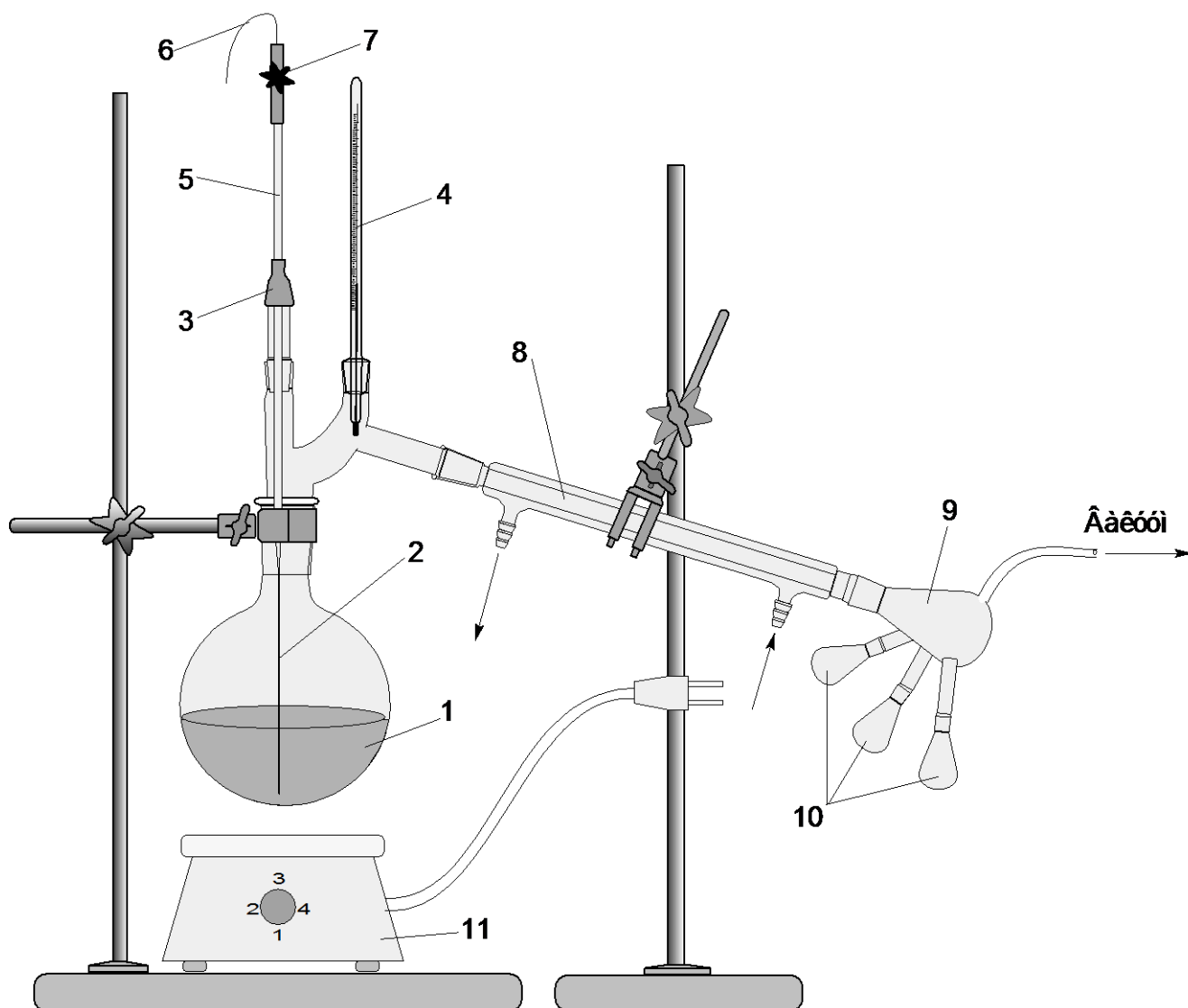
Рисунок 6 – Установка для синтеза
с удалением воды из реакционной смеси

Продолжение приложения В
(справочное)



1 – реакционная колба; 2 – капельная воронка; 3 – холодильник обратный; 4 – мешалка лопастная; 5 – соединительная муфта; 6 – уплотнительная муфта; 7 – электронагреватель; 8 – вилка подсоединения к ЛАТРу; 9 – хлоркальциевая трубка.

Рисунок 7 – Установка для проведения реакций, требующих механического перемешивания



1 – перегонная колба; 2 – капилляр; 3 – уплотнительная резиновая трубка; 4 – термометр; 5 – стеклянная трубка; 6 – проволока; 7 – зажим; 8 – холодильник нисходящий; 9 – «паук»; 10 – колбы-приемники; 11 – нагреватель (электроплитка).

Рисунок 8 – Установка для перегонки в вакууме

СИНТЕЗЫ

Методические указания к
лабораторному практикуму по
курсу «Органическая химия»
для студентов всех
специальностей дневной и
заочной форм обучения

Составители: Геннадий Николаевич Роганов,
профессор, доктор химических наук.

Олег Матвеевич БАРАНОВ,
доцент, кандидат химических наук.

Редактор
Технический редактор

Татьяна Леонидовна Бажанова
Анна Апполинариевна Щербакова

Подписано в печать _____
Печать офсетная. Усл. печ. л. 3,5
Тираж 250 экз. Заказ _____
ЛП № 226 от 12.02.2003 г.
ЛИ № 604 от 03.06.2003 г.

Формат 60×84 1/16
Уч.-изд. л. _____
Бесплатно

Отпечатано на ризографе УО МГУП
212027, г. Могилев, пр. Шмидта, 3