
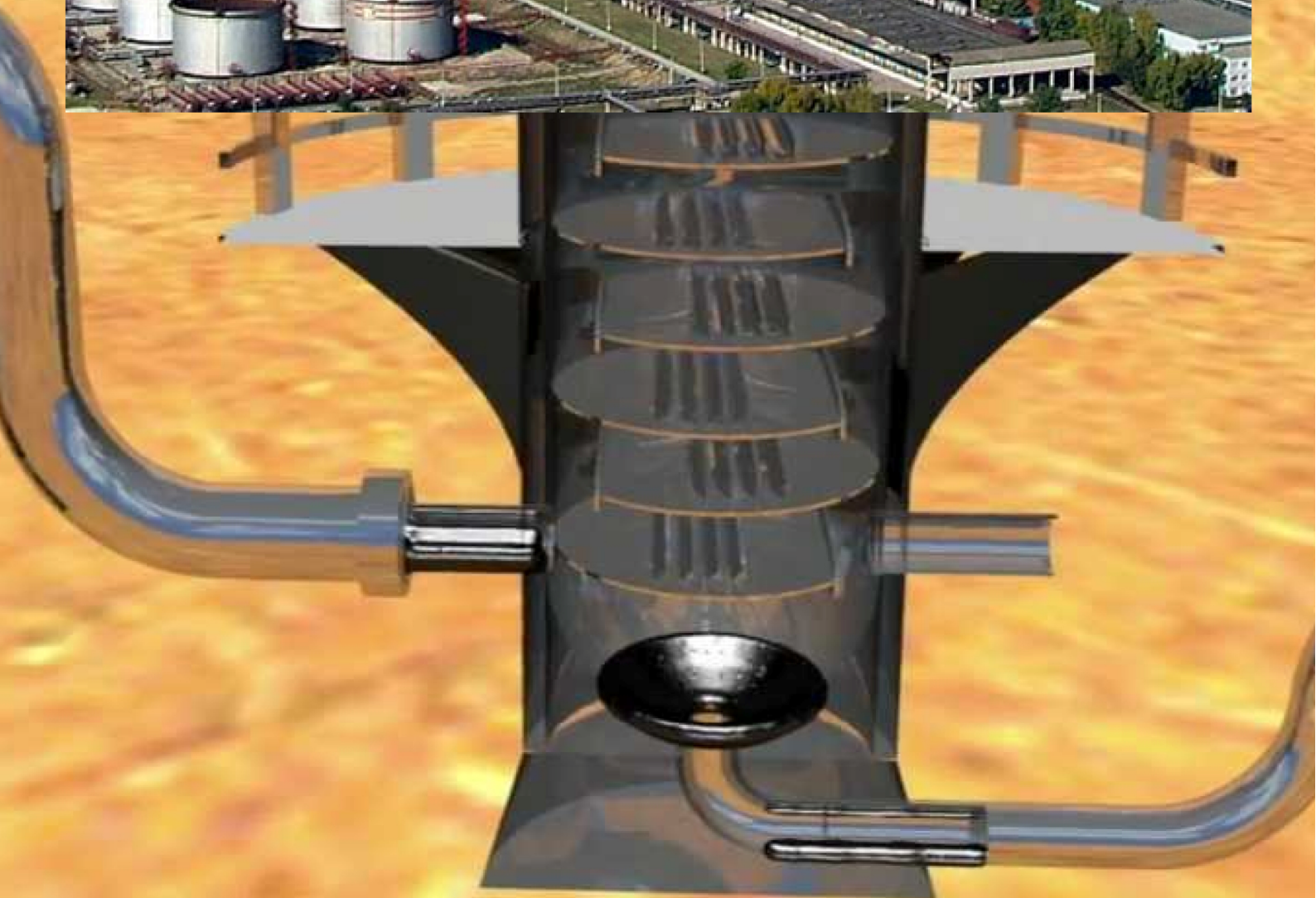




А.В. Борисов, Н.Е. Галанин, Г.П. Шапошников



**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОСНОВНОГО
ОРГАНИЧЕСКОГО И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**



Иваново 2017

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

Ивановский государственный химико-технологический университет

А.В. Борисов, Н.Е. Галанин, Г.П. Шапошников

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОСНОВНОГО
ОРГАНИЧЕСКОГО И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Иваново 2017

УДК 661.7 (075.8)

Борисов, А.В.

Лабораторный практикум по химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза / А.В. Борисов, Н.Е. Галанин, Г.П. Шапошников; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2017. – 76 с.

Лабораторный практикум курсу «Химическая технология основного органического и нефтехимического синтеза» представляет собой сборник лабораторных работ, выполняемых студентами при изучении данной дисциплины, включает методики синтеза основных групп продуктов основного органического синтеза, необходимое оборудование и реагенты, способы выделения и очистки. В основу синтеза положены наиболее типичные реакции, используемые в технологии основного органического синтеза. Методики получения органических соединений в значительной степени соответствуют действующим промышленным технологиям.

Предназначен для студентов, обучающихся по направлению 18.03.01 – Химическая технология, профиль подготовки «Технология органического и нефтехимического синтеза», а также может быть полезен инженерно-техническим работникам, занимающимся синтезом и применением органических веществ алифатического и ароматического ряда.

Табл. 7. Библиогр.: 5 наим.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор М.Б. Березин (Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН); кандидат химических наук, технический директор И.Ю. Николаев (ООО «Бета-Силикон»).

© Борисов А.В., Галанин Н.Е.,
Шапошников Г.П. 2017
© ФГБОУ ВО «Ивановский
государственный химико-
технологический университет, 2017

ВВЕДЕНИЕ

Лабораторный практикум курсу «Химическая технология основного органического и нефтехимического синтеза» предназначен для студентов, обучающихся по направлению 18.03.01 – Химическая технология, профиль подготовки «Технология органического и нефтехимического синтеза». Практикум может быть полезен инженерно-техническим работникам, занимающимся синтезом и применением органических веществ алифатического ряда.

Целью проведения лабораторного практикума является углубление и расширение знаний по химии алифатических соединений, овладение техникой лабораторного синтеза, а также приобретение практических знаний о свойствах важнейших органических веществ и реагентов.

Основу практикума составляют наиболее типичные синтезы продуктов основного органического и нефтехимического синтеза, которые рассматриваются в курсе «Химическая технология основного органического и нефтехимического синтеза».

Лабораторные работы сгруппированы по разделам, соответствующим основным методам получения различных соединений с использованием конкретных химических реакций (этерификация, галогенирование и дегидрогалогенирование, гидролиз, конденсация, аминирование, окисление и восстановление и т. д.).

В прописях синтезов указываются условия получения соединений, необходимые количества исходных реагентов, последовательность проведения операций, характеристики получаемых продуктов.

В зависимости от физико-химических свойств получаемых соединений, их идентификация может проводиться по температурам кипения или плавления, а также с использованием инструментальных методов исследования.

При проведении работ должны приниматься меры предосторожности. Особое внимание уделено требованиям техники безопасности, изложенным в отдельном разделе, которые, в зависимости от специфики проведения синтеза или характера веществ, должны дополняться специальными инструкциями при работе в лаборатории органического синтеза.

В приложении к практикуму приведены справочные данные по растворам минеральных и органических кислот, щелочей, солей, которые используются при выполнении работ.

1. МЕРЫ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ СИНТЕЗЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

1.1. ОБЩИЕ ПРАВИЛА ПОВЕДЕНИЯ И РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ

Обычно характер предупредительных мер, обеспечивающих безопасность эксперимента, зависит от вида работы. Однако существует ряд общих правил, которые должен соблюдать каждый работающий в химической лаборатории и, конечно, в органическом практикуме.

Прежде всего, эти правила касаются самого экспериментатора: он должен быть здоров и достаточно подготовлен к работе. Нельзя работать в лаборатории при недомогании или сильной усталости, а также с незащищенными царапинами и ссадинами на руках, так как эксперимент требует постоянного внимания и сосредоточенности, а руки при его проведении будут неизбежно соприкасаться с едкими и вредно действующими веществами.

Работающий в практикуме должен знать основные свойства всех используемых и синтезируемых им препаратов. Прежде чем начинать эксперимент, он должен обсудить с преподавателем план, место и время проведения работы, а также общий вид прибора, в котором она будет проводиться (собранный прибор должен быть показан преподавателю до получения необходимых для работы реактивов). Если синтез не может быть выполнен в течение одного рабочего дня, необходимо заранее обсудить, в какой момент работа может быть прервана до следующего дня. Работа может быть начата только после того, как в рабочем журнале будут завизированы преподавателем план работы и расчетная таблица.

Каждый приступающий к работе в органическом практикуме должен иметь в личном пользовании: рабочий халат из хлопчатобумажной ткани, полотенце, мыло, щетку для мытья рук и тряпку для поддержания чистоты на рабочем месте.

Каждый работающий должен знать, где в лаборатории находится аптечка, содержащая все необходимое для оказания первой помощи*, углекислотные огнетушители, ящики с песком, укомплектованные специальными совками, асбестовые одеяла для тушения больших пожаров.

Обстановка в лаборатории должна способствовать высокой эффективности работы: необходимо всеми средствами бороться с загрязненностью воздуха и захламленностью лабораторного помещения.

Запрещается держать на лабораторных столах портфели, сумки и другие посторонние предметы, вешать в лаборатории верхнюю одежду и оставлять обувь, засорять раковины бумагой, песком и другими твердыми предметами, выливать в раковины остатки растворителей, реакционных смесей, дурно пахнущих и слезоточивых веществ.

** В аптечке всегда должны находиться: бинт, вскрытый тампон ваты, 5 %-й раствор иода, 2 %-й раствор борной кислоты, раствор двууглекислой соды, разбавленный раствор перманганата калия, 5 %-й раствор танина, нашатырный спирт, валериановые капли, мазь от ожогов.*

Реакционные смеси, дурно пахнущие и слезоточивые вещества надо сливать в специально отведенную стеклянную посуду, снабженную пробками. Для отогнанных из вытяжек растворителей в каждой лаборатории должна быть отведена специальная посуда.

Все работы, при проведении которых может произойти загрязнение воздуха (работа с нагретыми до высокой температуры масляной или силиконовой банями, работы, сопровождающиеся выделением вредных газообразных веществ, перекристаллизация из токсичных растворителей, работа с бромом, возгонка веществ, вызывающих раздражение слизистых оболочек, и т. д.), должны выполняться только в вытяжном шкафу. Нельзя ни на минуту забывать, что здоровье и работоспособность каждого работающего в лаборатории в первую очередь, зависят от него самого.

В лаборатории категорически запрещается принимать и хранить пищу, пить, а также курить. Перерывы в работе, связанные с принятием пищи и курением, делаются с ведома преподавателя и только после тщательного мытья рук. Курение разрешается только в местах, специально отведенных для этого администрацией.

Во время работы не следует касаться руками лица: многие органические вещества (например, нитросоединения, альдегиды, непредельные соединения) сильно раздражают кожу, а при попадании на слизистую оболочку глаз вызывают сильное жжение и последующее воспаление.

Выдача ядов и их использование в синтезах проводится только в присутствии преподавателя.

При отмеривании жидких веществ пипеткой запрещается всасывать их ртом, необходимо пользоваться грушей. Категорически, запрещается в целях выяснения соответствия получаемого препарата требующемуся для синтеза пробовать его на вкус. Испытывать вещества на запах можно, осторожно направляя на себя его пары легким движением руки, а не наклоняясь к сосуду и вдыхая их полной грудью.

Прежде чем приступить к наиболее опасной и ответственной части синтетической работы (проверка исправности мотора для мешалки, перегонка в вакууме, введение в реакционную массу натрия или брома, запаивание в ампулу легколетучих веществ и др.), учащийся должен поставить об этом в известность ведущего преподавателя и, особенно на первой стадии обучения, выполнять такие операции только в его присутствии.

Категорически запрещается работать в химической лаборатории одному, поскольку малейшая ошибка в этом случае может привести к самым тяжелым последствиям, так как некому будет оказать первую помощь пострадавшему и быстро ликвидировать последствия несчастного случая.

Ежедневно для поддержания чистоты и порядка в лаборатории из числа учащихся назначается по два дежурных; график дежурств составляется заранее. К концу рабочего дня дежурные должны сдать помещение старшему лаборанту.

Перед окончанием работы уходящий последним обязан проверить, чтобы на каждом рабочем столе и в вытяжных шкафах были выключены во-

да, газ и электрический ток, а также слита вода из холодильников в оставшихся смонтированными приборах. Особое внимание надо обратить на то, чтобы в последних закончились все химические процессы. Только после такой проверки выключается ток и перекрываются водяные и газовые коммуникации в наружных шахтах.

1.2. ПОРЯДОК РАБОТЫ С ХИМИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Причиной большего числа несчастных случаев в органическом практикуме и вообще в химических лабораториях является небрежное или неумелое обращение с различными реактивами. Отравления, ожоги, взрывы являются неизбежным следствием нарушения правил работы.

1.2.1. ВЕЩЕСТВА, ОБЛАДАЮЩИЕ ТОКСИЧЕСКИМ ДЕЙСТВИЕМ

Многие соединения, используемые в качестве реагентов или синтезируемые при выполнении той или иной задачи, обладают токсичностью. В большинстве случаев они поражают организм, будучи в газо- или парообразном состоянии, реже – попадая в незначительных дозах в кристаллическом или жидком состоянии в ротовую полость при принятии пищи, курении или просто из воздуха, в котором они могут находиться в виде пыли или тумана.

Всем лицам, начинающим работать в органическом практикуме, в первую очередь необходимо знать, какие именно вещества являются наиболее опасными, по каким признакам можно обнаружить их присутствие в атмосфере, каковы симптомы различных стадий отравления ими и, что очень важно, какую первую помощь следует оказать пострадавшему до прибытия неотложной врачебной помощи или, в более тяжелых случаях, до отправления пострадавшего на пункт первой помощи или в больницу.

Обнаружить в атмосфере токсичное вещество по цвету возможно лишь в ограниченном числе случаев (хлор, окислы азота, пары брома). Значительно легче (часто еще до появления признаков отравления) это можно сделать по запаху (синильная кислота, фосген, сероводород, сернистый газ, сероуглерод, аммиак, озон и др.). Наиболее опасны вещества, которые нельзя обнаружить в воздухе ни по цвету, ни по запаху (например, окись углерода, пары ртути).

Оказание первой помощи при отравлении парами и газами следует начинать с удаления пострадавшего из зоны отравления (свежий воздух). Далее необходимо освободить стесняющую дыхание одежду, при наличии у пострадавшего дыхания предоставить ему абсолютный покой, предохранив организм от охлаждения. В значительном числе случаев облегчение приносит вдыхание кислорода (например, при отравлении синильной кислотой, окисью углерода, хлором, окислами азота и др.).

При особенно тяжелых отравлениях (остановка дыхания) за исключением тех случаев, когда повреждены ткани легкого (например, при отравлении фосгеном или хлором), необходимо применить искусственное дыхание.

Искусственное дыхание следует проводить по возможности на свежем воздухе и поочередно двумя сменяющимися друг друга лицами так, чтобы не было перерывов. Пострадавшего обнажают до пояса, кладут на спину и под поясницу подкладывают валик из одеяла или одежды. Затем открывают ему рот (иногда приходится насильно разжимать челюсти) и следят за тем, чтобы язык не западал в глотку. Для этого целесообразно осторожно вытянуть его изо рта посредством двух обернутых в носовой платок пальцев.

Искусственное дыхание можно осуществлять двумя способами. Первый способ: подающий помощь становится над пострадавшим на колени так, чтобы они приходились справа и слева на уровне бедер пострадавшего. Обе кисти рук подающего помощь кладутся на нижнюю часть грудной клетки пострадавшего с таким расчетом, чтобы большие пальцы сходились у грудной кости, а остальные располагались вдоль ребер. Оставаясь в таком положении, подающий помощь наклоняется вперед до тех пор, пока его локти не упрутся в нижнюю часть собственного корпуса, и на несколько секунд переносит центр тяжести на руки, сдавливая при этом грудную клетку пострадавшего (выдох). Затем он выпрямляется и прекращает давление, отчего грудная клетка пострадавшего, освобожденная от тяжести, вновь расширяется (вдох). Описанные приемы повторяются с частотой 15 – 20 раз в минуту. При этом целесообразно, чтобы другой подающий помощь синхронно вытягивал и отпускал язык пострадавшего.

Второй способ: подающий помощь становится на колени позади головы пострадавшего, повернувшись к нему лицом, берет за предплечья вблизи от локтей его согнутые под углом руки и сильно прижимает их к грудной клетке (выдох). Затем закидывает руки пострадавшего ему за голову и сильно вытягивает их (вдох). Через 2 – 3 секунды руки снова возвращаются к грудной клетке. Если помощь оказывают одновременно два лица, то каждый берет по одной руке пострадавшего, и оба одновременно проделывают описанные выше движения с частотой 15 – 20 раз в минуту. И в этом случае надо следить, чтобы язык пострадавшего не западал ему в глотку.

В настоящее время считается, что наиболее эффективной мерой является вентиляция легких посредством дыхания «изо рта в нос» или «изо рта в рот». При оказании этого вида первой помощи пострадавшего кладут на спину, подложив под плечи какой-либо валик, и, запрокинув ему голову, отводят до отказа его нижнюю челюсть, следя за тем, чтобы язык не закрывал дыхательного пути. Затем, сделав глубокий вдох, оказывающий помощь закрывает своим ртом нос пострадавшего и вдвухает воздух в его легкие, предварительно закрыв ему рот полотенцем. По окончании вдоха подающий помощь отводит свое лицо от лица пострадавшего, причем легкие пострадавшего вследствие их эластичности сами должны сделать выдох. Вдувание воздуха полагается делать с частотой 15 – 16 раз в минуту.

Когда пострадавший начнет дышать самостоятельно, искусственное дыхание прерывают и возобновляют только в том случае, если он снова перестанет дышать. Иногда искусственное дыхание приходится периодически возобновлять в течение нескольких часов.

После того как дыхание окончательно восстановится, рекомендуется применение средств, способствующих повышению скорости циркуляции крови; растирание полотенцем, душ, кофе, чай.

Как было упомянуто выше, жидкие и твердые токсичные вещества могут попасть в организм чаще всего вместе с пищей или с внешней поверхности папирос, а также в виде аэрозолей.

Первая помощь при отравлениях веществами, механически внесенными в ротовую полость, должна в первую очередь заключаться в попытке вызвать рвоту (механическим путем – щекотанием неба или, по рекомендации врача, рвотными средствами). Чтобы удалить яд из желудка, дают пострадавшему 5 – 8 стаканов воды и снова вызывают рвоту.

Пострадавших, потерявших сознание, нужно привести в чувство внешним раздражителем (например, вдыханием паров аммиака из раствора) и затем, вызвав рвоту, поддерживать в бодрствующем состоянии до оказания последующей медицинской помощи.

1.2.2. ПРОФИЛАКТИЧЕСКИЕ МЕРЫ ПРИ РАБОТЕ С ВЕЩЕСТВАМИ, ОБЛАДАЮЩИМИ ТОКСИЧЕСКИМ ДЕЙСТВИЕМ

Возможность несчастных случаев при осмотрительной и продуманной работе может быть исключена. Для того чтобы максимально обезопасить работу с токсичными веществами, необходимо строгое соблюдение определенных правил.

Синтезы, в которых используются или выделяются в результате реакции токсичные вещества, должны обязательно проводиться в вытяжном шкафу с хорошо действующей приточно-вытяжной вентиляцией. Створки шкафа при проведении самого синтеза должны быть опущены. В случае необходимости их разрешается поднять не выше чем на 1/3 от общей высоты.

Перед началом работы надо тщательно проверить качество посуды, из которой будет монтироваться прибор. Детали прибора должны соединяться друг с другом посредством шлифов или хорошо подогнанных пробок (корковые пробки должны быть пропитаны парафином или герметизированы коллодием).

Выделяющиеся газообразные токсичные вещества нельзя выпускать непосредственно в вентиляционную сеть. Поэтому внутренний объем собранного прибора должен сообщаться с окружающей атмосферой только через буферную и поглотительную склянки. В последней должен находиться раствор вещества, способного химически реагировать с выделяющимся ядовитым газом. Для поглощения паров веществ и газов, обладающих кислотными свойствами (синильная кислота, галогены, фосген, окислы азота, сернистый газ, сероводород, галогеноводороды и др.), используются водные растворы калийной или натриевой щелочи, гашеной извести, соды или поташа. Способ поглощения ядовитых газов и паров, выделяющихся при проведении реакции, в каждом конкретном случае выбирается только после консультации с

преподавателем при обсуждении плана проведения синтеза.

Измельчение твердых токсичных веществ в ступках и взвешивание их на весах должно обязательно проводиться в вытяжном шкафу в присутствии преподавателя. При этом необходимо защитить лицо маской из органического стекла.

Место, на котором было просыпано или разлито токсичное вещество, должно быть немедленно продегазировано. Сулема удаляется большим количеством воды; синильная кислота и ее соли дегазируются суспензией железного купороса и гашеной извести, приготовленной из расчета 24 вес. ч. купороса и 12 вес. ч. гашеной извести на 1 вес. ч. синильной кислоты. Вещества кислотного характера нейтрализуются раствором соды или щелочи, а вещества основного характера – растворами соляной или уксусной кислот. Все работы, связанные с дегазацией токсичных жидких и твердых веществ, должны проводиться в резиновых перчатках. В качестве подсобных материалов рекомендуется использовать тампоны из ваты или фильтровальной бумаги, которые по окончании дегазации должны сжигаться в специально отведенном месте, а не выкидываться в мусорный ящик.

После окончания синтеза с использованием ядовитых веществ необходимо сразу же, не вынимая из вытяжного шкафа, продегазировать указанными выше реагентами всю использованную посуду.

Не разрешается выливать неразложенные токсичные и дурно пахнущие вещества в канализационные трубы. Категорически запрещается принятие пищи, а также курение (которые, как уже отмечалось, могут проводиться только вне лабораторного помещения) без предварительного тщательного мытья рук теплой водой с мылом (желательно с применением щетки).

1.2.3. ЛЕГКОВОСПЛАМЕНЯЮЩИЕСЯ ВЕЩЕСТВА

Экспериментальная работа в органическом практикуме сопряжена с опасностью получения ожогов – термического или химического, поражения кожных покровов.

Термические ожоги могут повлечь за собой не только временную потерю трудоспособности, но и тяжелое увечье, а в случае поражения больших площадей кожного покрова – даже смерть.

Термические ожоги обычно являются следствием неумелого или неосторожного обращения с легковоспламеняющимися или нагретыми до высокой температуры веществами или предметами. Они могут сопровождаться отравлениями, вызванными вдыханием паров горящего вещества и действием его на обожженные, не защищенные кожей участки тела. В зависимости от тяжести поражения различают четыре степени ожогов.

Наиболее легким является ожог первой степени. Он выражается в покраснении кожи и появлении болевых ощущений. Ожог проходит сам собой и заканчивается шелушением кожи, не оставляя на ней никаких следов.

Ожог второй степени приводит к возникновению пузырей, под которыми образуется новый слой кожи. Прокалывать пузырь и выпускать из него

жидкость обычно не рекомендуется. Эту операцию должны проводить медицинские работники. Ожоги второй степени также не оставляют рубцов на коже.

При ожогах третьей и четвертой степени образуются очень болезненные, долго не заживающие мокнущие струпья и язвы, после которых остаются шрамы и рубцы.

Термические ожоги чаще всего получают при соприкосновении с нагретыми до высокой температуры предметами или веществами, при воспламенении легко загорающих веществ и, наконец, при выбросе горячей реакционной массы или при взрыве.

Рассмотрим первый из перечисленных случаев. Раскаленными или сильно нагретыми предметами, прикосновение к которым незащищенными руками вызывает ожог, обычно являются газовые горелки, раскаленные «проскочившим» пламенем, только что приготовленные изделия из стекла (заготовки ампул, изогнутые стеклянные трубки, мешалки и т. д.), кольца и лапки, фарфоровые чашки, тигли и т. п. Степень ожога зависит от времени контакта с раскаленными предметами. В большинстве случаев при этом получают ожоги первой и второй степени.

Наиболее эффективная первая помощь при ожогах первой степени состоит в прикладывании к обожженному участку кожи тампона из ваты или марли, обильно смоченного спиртом. Тампон держат до тех пор, пока не прекратится жжение, в случае необходимости повторно смачивая его спиртом. При получении ожогов второй степени на обожженное место накладывают стерильную повязку и обращаются к врачебной помощи. При получении ожогов третьей и четвертой степени пострадавшему дают обезболивающее средство, накладывают на пораженное место стерильную повязку или, при большой площади поражения, укутывают в проглаженную горячим утюгом простыню, а затем в одеяло, после чего без промедления бережно транспортируют в ближайшее лечебное заведение. При большой площади поражения рекомендуется пить много воды.

Очень серьезные ожоги вызывает попадание на кожу нагретых выше 100 °С веществ (силиконовое масло, глицерин, масло ВТ-4 др.), обычно используемых в обогревательных банях. Чаще всего такие ожоги получают, когда пытаются незащищенными руками удалить от реакционного сосуда обогревающую его масляную баню. Сильно нагретое масло может нанести ожоги и в том случае, если в него попадает вода (чаще всего с внешней поверхности рубашки вертикально поставленного холодильника). В этом случае нагретое масло сильно вспенивается и, разбрызгиваясь, может попасть на руки и лицо. Горячее масло причиняет наиболее тяжелые термические ожоги. Первая помощь в данном случае должна заключаться в возможно быстром удалении посредством полотенца, ваты и фильтровальной бумаги попавшего на кожу масла, после чего пострадавший должен немедленно обратиться к медицинской помощи.

Термические ожоги в сочетании с химическими могут быть получены при выбросе из прибора нагретой до высокой температуры реакционной сме-

си. Причиной выброса может быть недостаточно эффективное перемешивание реагентов, нарушение скорости и последовательности введения реагентов, чрезмерное предварительное охлаждение реакционной массы, что вызывает задержку реакции, использование реагентов иной, чем предписано методикой, концентрации и др.

Особенно тяжелые ожоги не только кожных покровов лица, но и роговицы глаз получают в тех случаях, когда выполняющий синтез, не пользуясь защитной маской, наклоняется к прибору с целью контроля за соблюдением температурного режима и наблюдения за особенностями протекания реакции.

Второй причиной получения термических ожогов может быть воспламенение различных органических веществ. В этом случае последствия обычно оказываются значительно более тяжелыми, так как у пострадавшего может оказаться пораженной значительно большая поверхность тела, ожог может сопровождаться отравлением воспламенившимся веществом, а возникший при этом пожар – нанести значительный материальный ущерб. Поэтому каждый работающий должен знать какие из используемых в практикуме веществ являются легковоспламеняющимися и какие профилактические меры надо принимать, чтобы избежать их воспламенения.

Легковоспламеняющиеся жидкости характеризуются двумя константами: температурой вспышки и температурой самовоспламенения.

Температура вспышки – это наименьшая температура горючего вещества, при которой над его поверхностью образуются пары, способные вспыхивать в воздухе от внешнего источника зажигания (и затем воспламенить само вещество).

Вещества, температура вспышки которых ниже комнатной температуры, категорически запрещается выпаривать из фарфоровых чашек или стаканов на водяной бане, обогреваемой газовой горелкой. Для этой цели запрещается пользоваться даже электроплиткой с закрытой спиралью.

Газовую горелку нельзя применять также и в тех случаях, когда отгонка легковоспламеняющейся жидкости проводится из колбы Кляйзена или Вюрца, снабженной нисходящим холодильником.

Отгонка из вытяжек или перегонка таких легковоспламеняющихся веществ, как диэтиловый эфир, сероуглерод, петролейный эфир и др., должна проводиться путем нагревания лампой с рефлектором или на электроплитке с закрытой спиралью, или на водяной бане, нагретой вдали от места перегонки. При этом надо следить, чтобы поблизости не было зажженных газовых горелок. При отгонке легковоспламеняющихся растворителей на роторном испарителе с водоструйным насосом должны соблюдаться такие же предосторожности, так как пары отгоняемого растворителя, уносимые водой насоса, будут выделяться из раковины.

Посуда, в которой находится легковоспламеняющаяся жидкость, должна быть обязательно закрыта (не слишком плотно) корковой пробкой и находиться вдали от зажженных газовых горелок. Отогнанный из вытяжки растворитель должен быть сдан лаборанту или слит в специально отведенную

для этого посуду.

Категорически запрещается выливать легковоспламеняющиеся жидкости в раковины, ведра, мусорные ящики и урны.

Перед разборкой прибора, в котором находится даже небольшое количество легковоспламеняющегося вещества, следует потушить все находящиеся поблизости горелки.

Нельзя нагревать растворы органических веществ в легковоспламеняющихся растворителях (например, при перекристаллизации) в открытой посуде, не снабженной обратным холодильником, с водяным или по крайней мере с воздушным охлаждением.

Экстракцию легковоспламеняющимися жидкостями (например, эфир или бензол) в делительных воронках нельзя проводить вблизи зажженных горелок, так как при встряхивании воронки и последующем открывании крышки выделяются пары растворителя, которые могут вспыхнуть. Кроме того, при неумелой работе может быть выбита пробка делительной воронки, что влечет за собой выброс части растворителя.

Вблизи от открытой посуды с легковоспламеняющимися жидкостями запрещается подключать электроприборы к клеммам, находящимся под током: пожар может возникнуть от электрической искры.

Как уже отмечалось выше, категорически запрещается курение в лабораториях, поскольку это может привести как к отравлению курящего, так и к возникновению пожара.

Температура самовоспламенения – наименьшая температура, до которой должна быть нагрета смесь паров вещества с воздухом, чтобы при отсутствии внешнего источника зажигания произошло самовоспламенение.

Случаи самовоспламенения веществ в практикуме встречаются реже. Они наблюдаются при попадании веществ на сильно нагретые предметы: электроплитки с закрытой спиралью, асбестовые сетки, электролампы и пр. Следует иметь в виду, что значительную опасность представляет работа с веществами, которые сами могут воспламеняться при контакте с воздухом, например с белым фосфором, некоторыми литий- и цинкорганическими соединениями, тонкими порошками некоторых металлов, используемых в качестве катализаторов (никель, железо, платина). Особенно опасно, когда самовозгорание происходит по соседству с легковоспламеняющимися жидкостями и газами. Известны случаи самовозгорания порошкообразного платинового катализатора при неосторожном внесении его в сосуд для гидрирования, в котором находился спиртовой раствор гидрируемого вещества. Последствия возникших при этом пожаров были тяжелыми.

Большую опасность представляет контакт органических веществ с окислителями. В связи с этим надо быть особенно осторожным при использовании в качестве реагентов и осушителей безводных перманганатов, хлоратов, перхлоратов и нитратов. Нельзя также забывать, что опилки, стружки, вата, бумага и тряпки могут самовозгораться при попадании на них концентрированных азотной, хлорной и серной кислот и некоторых других окислителей.

Наконец, термические ожоги могут быть получены в тех случаях, когда реакция выходит из-под контроля. При этом возможен выброс реакционной смеси из прибора и, при наличии вблизи него зажженных горелок, воспламенение. Такие несчастные случаи обычно являются следствием несоблюдения методики, неправильной сборки прибора или использования некондиционных реактивов.

Так, например, при получении магнийорганических соединений или проведении синтезов с их участием реакция долго не начинается, если использованы недостаточно сухой эфир, загрязненные стружки магния, а алкилгалогенид содержит примесь исходного спирта. Если для инициирования реакции в реакционную смесь добавляют слишком большое количество алкилгалогенида, реакция, начавшись, выходит из-под контроля, и при недостаточно энергичном охлаждении реакционного сосуда происходит выброс эфирного раствора из колбы через холодильник или затвор. Пожар и даже взрыв могут возникнуть в данном случае не только от пламени находящейся поблизости газовой горелки, но и от искр в электромоторе, используемом для механического перемешивания реакционной смеси.

Аналогичный случай может произойти и на второй стадии магнийорганического синтеза при слишком быстром введении к полученному магнийорганическому соединению второго компонента реакции.

Ожоги, причиняемые загоревшимся легковоспламеняющимся веществом, оказываются особенно тяжелыми в тех случаях, когда горящая жидкость попадает на одежду. В этих случаях у пострадавшего возникает инстинктивное желание бежать. Однако это не сбивает пламени, напротив, оно делается еще более интенсивным. Задача окружающих в этот момент заключается в том, чтобы остановить горящего, сбить пламя посредством одеяла или, направив на него струю воды или углекислоты из огнетушителя. При отсутствии вблизи названных средств надо повалить пострадавшего и попытаться сбить пламя, перекатывая его по полу. После того как огонь потушен, с пораженных мест надо немедленно удалить тлеющую и обгоревшую одежду (первая помощь при ожогах см. выше).

Сильные ожоги получают в тех случаях, когда на пострадавшем была одежда из синтетических тканей, которая не горит, а плавится.

При возгорании легковоспламеняющегося вещества могут возникать пожары. Чтобы предотвратить распространение пламени, особенно опасное в условиях химической лаборатории, и затем ликвидировать сам пожар, необходимы быстрые, решительные и умелые действия. В первую очередь необходимо немедленно выключить все газовые горелки и электронагревательные приборы, а также перекрыть магистральные краны газовой сети всей лаборатории. Одновременно следует, соблюдая спокойствие, удалить в безопасное место запасы горючего и мобилизовать всех присутствующих на немедленную ликвидацию пожара. Вопрос о способе тушения пожара должен решаться с учетом свойств воспламенившегося вещества и создавшейся обстановки. В распоряжении каждой лаборатории должны быть следующие средства тушения пожаров: углекислотные или пенные огнетушители, асбе-

стовые или шерстяные одеяла, ящики с песком и сопками и вода.

Наиболее эффективным средством ликвидации пожаров являются углекислотные огнетушители. Они обычно закрепляются в специальных кронштейнах на стенке вытяжного шкафа.

Начинать тушить пожар следует с периферии, направляя струю наклонно к поверхности, а не «в упор», так как в этом случае может происходить разбрызгивание горячей жидкости. При пользовании огнетушителем не рекомендуется крепко брать рукой за раструб; при длительной работе он может сильно охладиться и вызвать ожог.

Вода, хотя она и имеет большую теплоемкость и способна изолировать горящий предмет от воздуха, ограниченно применяется при тушении пожаров в химических лабораториях. Ею нельзя пользоваться, если в зоне пожара находятся такие вещества, как щелочные металлы и карбид кальция, или если воспламенилась органическая жидкость, плотность которой меньше, чем плотность воды. Водой нельзя тушить пожары, возникшие вследствие неисправности электропроводки. Ее можно использовать в случае самовозгорания белого фосфора или загорания мебели.

1.2.4. ВЕЩЕСТВА, ВЫЗЫВАЮЩИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ОЖОГИ

Химические ожоги могут вызывать такие жидкие или твердые минеральные и органические вещества, которые активно взаимодействуют с тканями тела. Пораженными могут оказаться не только кожные покровы (особенно сильные ожоги наблюдаются при попадании вещества под ногти), но и слизистые оболочки ротовой полости и пищевого тракта, а также роговица глаз. Ожоги слизистых оболочек и, особенно, роговицы глаз, как правило, имеют более тяжелые последствия, чем ожоги кожного покрова.

Вещества, вызывающие химические ожоги, могут принадлежать к различным классам соединений: минеральные и некоторые карбоновые кислоты (например, уксусная, хлоруксусная, ацетилендикарбоновая и др.), хлорангидриды кислот (например, хлорсульфоновая кислота, хлористые сульфурил и тионил), галогениды фосфора и алюминия, фенол, едкие щелочи и их растворы, алкоголяты щелочных металлов, а также вещества нейтрального характера – жидкий бром, белый фосфор, диметилсульфат, нитрат серебра, хлорная известь, нитросоединения ароматического ряда.

Из минеральных кислот наиболее опасны фтористоводородная и концентрированная азотная кислоты, а также смеси азотной кислоты с соляной («царская водка») и концентрированной серной («нитрующая смесь») кислотами. Концентрированная фтористоводородная кислота очень быстро разъедает кожу и ногти; при этом образуются чрезвычайно болезненные и долго незаживающие язвы. При попадании на кожу концентрированной азотной кислоты сразу же ощущается сильное жжение, кожа окрашивается в желтый цвет. При более длительном контакте образуется рана.

Концентрированная серная и хлорсульфоновая кислоты также очень опасны, особенно для глаз. Однако если серную кислоту немедленно смыть с

поврежденного участка кожи большим количеством воды, а потом 5 %-м раствором бикарбоната натрия, ожога можно избежать. Хлорсульфоновая кислота более агрессивна, чем серная, и ее попадание на кожу вызывает сильный химический ожог. При длительном контакте эти кислоты вызывают обугливание кожи и образование глубоких язв. Попадание названных кислот в глаза в большинстве случаев приводит к частичной и даже полной потере зрения. Наименее опасной из минеральных кислот является соляная. Она вызывает только зуд, не проникая глубоко внутрь тканей. Кожа становится жесткой и сухой и через некоторое время начинает шелушиться.

Аналогичное действие на кожу оказывают хлористый тионил, галогениды фосфора и хлористый алюминий. Гидролизуясь влагой кожи, они разлагаются с образованием соляной и фосфорной кислот, которые и вызывают химический ожог.

Некоторые органические кислоты, например трифтор- и трихлоруксусные, ацетилендикарбоновая и, в меньшей степени, моно- и дихлоруксусные кислоты, также могут вызывать сильные химические ожоги и появление язв. Особенно тяжелые поражения наблюдаются при попадании на кожу их растворов в органических растворителях (например, в диэтиловом эфире).

Едкие щелочи и их растворы причиняют более тяжелые химические ожоги, чем кислоты, так как вызывают набухание кожи и поэтому не могут быть быстро смыты водой с пораженного места. При продолжительном действии образуются очень болезненные глубокие ожоги. Удалять раствор щелочи с пораженного места рекомендуется не водой, а разбавленным раствором уксусной кислоты. Попадание щелочи в глаза почти всегда вызывает полную слепоту.

Алкоголяты и их спиртовые растворы действуют на кожу и слизистые оболочки аналогично едким щелочам, однако они более агрессивны.

Химические ожоги вызывают многие органические вещества. Например, фенол и большинство замещенных фенолов, попадая на кожу, вызывают появление мокнущих лишаев. При продолжительном воздействии происходит омертвление тканей и появляются струпья. Большинство нитросоединений ряда бензола, а также полинитро- и нитрозосоединения вызывают экзему. Особенно сильно действуют галогендинитробензолы и нитрозометилмочевина, используемая для получения диазометана. Химические ожоги вызывают диалкилсульфаты, особенно диметилсульфат.

Меры предосторожности, позволяющие избежать химических ожогов, во многом совпадают с изложенными выше в разделе «Легковоспламеняющиеся вещества». В большинстве случаев химические ожоги являются следствием неумелого и небрежного обращения с вызывающими ожоги веществами. Работа с такими веществами обязательно должна проводиться с применением индивидуальных средств защиты: резиновых перчаток и защитной маски из органического стекла или защитных очков.

Особенную осторожность необходимо соблюдать при измельчении твердых щелочей, карбида кальция, гидрида лития и амида натрия, которые вызывают тяжелые поражения не только кожных покровов, но и слизистых

оболочек дыхательных путей и глаз. При выполнении этих работ помимо обязательного применения защитных перчаток и маски (а не очков) следует надевать марлевую повязку, предохраняющую нос и рот.

Работая с концентрированной серной кислотой, необходимо помнить, что разбавление ее водой протекает чрезвычайно бурно и в некоторых случаях может сопровождаться разбрызгиванием или даже выбросом жидкости. Поэтому разбавление концентрированной серной кислоты производят путем постепенного добавления кислоты к воде, а ни в коем случае не наоборот. Надо также иметь в виду, что при случайном попадании воды или небольших кусочков льда в реакционную смесь, содержащую концентрированную серную или хлорсульфоновую кислоту, реакция может выйти из-под контроля и произойдет выброс реакционной массы.

Химические ожоги могут быть получены при работе с сосудами большой емкости, в которых находятся большие количества концентрированных кислот или растворов щелочей. Такие сосуды должны находиться в плетеных корзинах, из которых их нельзя вынимать ни при транспортировке с места на место, ни при переливании их содержимого в сосуды меньшей емкости. Переливание должно осуществляться при помощи специальных сифонов, предварительно заполненных переливаемой жидкостью с помощью каучуковой груши или водоструйного насоса. Категорически запрещается засасывать вызывающие химические ожоги жидкости в сифоны или пипетки при помощи рта, так как это может вызвать тяжелейшие ожоги слизистых оболочек ротовой полости.

Работники, переливающие едкие вещества из больших сосудов, должны быть защищены резиновыми перчатками, маской и длинным резиновым фартуком.

Первая помощь при химическом ожоге должна состоять, в первую очередь, в немедленном тщательном удалении этого вещества с поверхности кожи.

Если ожог был вызван минеральными кислотами, пораженное место промывают в течение 10 – 15 мин водой, а затем 2 н. раствором соды. Если были поражены глаза, то после длительной обработки водой необходимо делать примочки 2 – 3 %-м раствором бикарбоната натрия и немедленно обратиться к врачу.

При поражении растворами щелочей кожных покровов лучше сразу же обработать пораженное место 2 н. раствором уксусной кислоты, а при поражении глаз – 0,5 %-м раствором борной кислоты.

Органическое вещество обычно удаляют тампоном из марли или ваты, слегка смоченным растворителем, близким по полярности веществу, попавшему на кожу (спирт, эфир, бензол). Большое количество растворителя использовать не рекомендуется, так как образующийся при этом раствор может проникнуть под кожу и вызвать еще более серьезное поражение.

После описанной выше обработки пораженного места на него накладывают повязку с нейтрализующим раствором: при поражении кислотой используют 2 %-й раствор двууглекислой соды, а при поражении веществом

основного характера – 1 %-й раствор лимонной или уксусной кислот. При ожоге белым фосфором после обильной обработки пораженного места водой можно сделать компресс из 1 %-го раствора медного купороса или разбавленного раствора перманганата калия. После этого надо обратиться к врачу.

1.2.5. ВЗРЫВООПАСНЫЕ ВЕЩЕСТВА И СМЕСИ

Каждый работающий в органическом практикуме обязан знать, что некоторые индивидуальные вещества и смеси веществ (главным образом с кислородом, воздухом или окислителями) взрывоопасны. Это означает, что в определенных условиях (при хранении, транспортировке, очистке перегонкой или перекристаллизацией) они могут взрываться. В зависимости от природы веществ и условия, в которых они находятся, взрыв может быть вызван повышением температуры (в том числе электрическим разрядом или соприкосновением с открытым пламенем) или давления, ударом или толчком, трением, интенсивным освещением, звуком определенной частоты, а иногда даже легким прикосновением.

Травмы, наносимые взрывоопасными веществами и смесями, разнообразны. Помимо уже рассмотренных выше термических и химических ожогов, сам экспериментирующий и находящиеся по соседству могут получить контузию и нервный шок от удара образовавшимися газами, повреждения барабанной перепонки и ранения осколками стеклянной посуды и металлического оборудования. Помощь пострадавшим в результате контузии, нервного шока и поражения слухового аппарата оказывается только врачами (первая помощь при ранениях осколками см. ниже).

При работе с взрывоопасными веществами и смесями должны выполняться определенные требования техники безопасности. Следует иметь в виду, что в данном пособии не представляется возможным исчерпывающе рассмотреть все конкретные опасные ситуации, которые могут возникнуть при работе в лаборатории, и дать для каждой из них подробный перечень правил работы. Каждый экспериментирующий должен хорошо усвоить общие, наиболее важные из этих правил и, планируя предстоящую работу, уметь применить их к данному конкретному случаю.

Реакцию, которая, предположительно, может протекать со взрывом или в результате которой может образоваться взрывоопасное вещество или смесь, необходимо проводить под тягой, поместив прибор в цилиндр из металлической сетки или, если это возможно, обернув его асбестовым одеялом. Перед прибором целесообразно поставить предохранительный экран из толстого листа органического стекла или какого-либо другого прочного материала. Выполняющий взрывоопасный синтез должен быть в защитной маске из прочного материала, резиновых перчатках и резиновом переднике. В некоторых случаях целесообразно использовать защитные проволочные шлемы.

Нельзя растирать, нагревать и даже неосторожно смешивать органические вещества с активными окислителями (например, с перманганатом, хлоратом и перхлоратом калия и др.).

Газ из газовой сети также образует с воздухом взрывоопасные смеси. По этой причине нельзя, входя в лабораторное помещение и почувствовав запах газа, включать электрический свет или зажигать спички.

Посуду из-под легколетучих жидкостей необходимо сразу же вымыть, предварительно заполнив ее под тягой водой, поскольку остатки легколетучего вещества в сосуде могут образовать взрывоопасную смесь с воздухом. По этой же причине нельзя выливать легколетучие жидкости в раковины.

Нельзя перегонять досуха нитробензол, так как он может содержать примесь взрывоопасного динитросоединения.

Пробы смесей газов на взрывоопасность (например, проверка чистоты электролитического водорода) можно проводить только с малыми их количествами, предварительно собирая газ в пробирку под водой. Категорически запрещается осуществлять пробы при помощи открытого огня у места выхода газа. Вблизи от места заполнения газометра водородом не должно быть зажженных горелок: водород, смешиваясь с воздухом, может образовать взрывоопасную смесь.

Многие органические вещества при хранении на воздухе образуют перекиси. Из наиболее часто встречающихся веществ этим свойством обладают: диэтиловый эфир и некоторые другие диалкиловые эфиры (особенно диизопропиловый), тетрагидрофуран, диоксан, ацетон, многие диеновые углеводороды (например, пиперилен, изопрен, циклогексадиен, гексадиен-2,4 и др.). Перед началом работы с этими соединениями (особенно если они долго хранились) следует проверить их на содержание перекисей. Для этого в пробу вещества помещают кристаллик железного купороса (в присутствии перекисей он приобретает коричневый цвет) или прибавляют взятую пипеткой со дна сосуда пробу вещества (перекиси обычно скапливаются на дне) к 2 н. раствору йодистого калия и крахмала (в присутствии перекисей при перемешивании появляется синяя окраска). Для удаления перекисей к веществу следует добавить насыщенный водный раствор железного купороса и оставить, время от времени перемешивая смесь палочкой, до отрицательной или очень слабой реакции на перекиси. В последнем случае вещество можно осторожно встряхнуть в делительной воронке со свежей порцией раствора железного купороса. Вещества, способные при стоянии образовывать перекиси, нельзя перегонять досуха даже после освобождения от перекисей или в том случае, если в них не было обнаружено перекисей.

1.2.6. ОПАСНЫЕ ВЕЩЕСТВА, НАИБОЛЕЕ ЧАСТО ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В УЧЕБНЫХ ЛАБОРАТОРИЯХ

Бром. При попадании на кожу бром впитывается ею и вызывает долго не заживающие ожоги и язвы. Особенно тяжело поражаются неогрубевшие участки кожи (например, между пальцами и под ногтями). Пары брома, соприкасаясь со слизистыми оболочками, вызывают их воспаление; глаза краснеют и начинают слезиться, появляется жжение в носоглотке. Отмеривание необходимых количеств брома и выполнение синтезов с его участием обяза-

тельно проводятся в вытяжном шкафу с полуопущенными створками с применением резиновых перчаток и защитных очков или маски.

Сосуд для хранения брома должен быть достаточно прочным и не слишком большим по объему. Обычно для этой цели используют толстостенные бутылки емкостью не более 1 л с притертой пробкой, помещенные в баню с песком. При переливании брома в другие емкости вынимать сосуд из бани с песком не разрешается.

Бром, предназначенный для синтеза, следует наливать в плоскодонную колбу через коническую воронку, закрепленную над колбой в кольце штатива. Носик воронки должен находиться внутри колбы и быть значительно уже ее горла (чтобы не затруднять выход воздуха при заполнении колбы бромом). В противном случае возможно разбрызгивание брома, находящегося в воронке. Колбу с бромом следует немедленно закрыть каучуковой или притертой пробкой и отнести к рабочему месту, расположенному в вытяжном шкафу.

В том случае, когда бром полагается постепенно вводить в реакционную смесь из капельной воронки, кран последней необходимо предварительно испытать на герметичность с помощью эфира, затем тщательно удалить смазку с корпуса крана и шлифа, и смазать их фосфорной кислотой. Капельная воронка должна быть снабжена пробкой с короткой трубочкой, верхний конец которой заканчивается капилляром, и закреплена при помощи лапки на штативе. В капельную воронку нельзя одновременно помещать более 10 мл брома. При несоблюдении всех этих предосторожностей возможна утечка брома через шлиф крана во время проведения синтеза, разбрызгивание его из капельной воронки и даже падение последней вследствие вибрации прибора при включении механической мешалки.

Колбу после использования брома надо сразу же вымыть в раковине, находящейся в вытяжном шкафу. Для этого ее ставят в раковину так, чтобы струя воды поступала прямо в сосуд, закрывают створку вытяжного шкафа и полностью вытесняют водой оставшиеся в колбе пары брома. По окончании синтеза все детали прибора, соприкасавшиеся с бромом, моются аналогичным образом.

Тяжесть травм, наносимых бромом, в значительной степени зависит от того, насколько своевременно и правильно будет оказана первая помощь. Во избежание тяжелых травм, которые может нанести жидкий или парообразный бром при несвоевременном удалении его с пораженного места, надо одновременно с реактивами, необходимыми для выполнения синтеза, получить 5 – 10 мл этилового спирта и ватный тампон.

В случае попадания жидкого брома на кожу его необходимо немедленно снять с пораженного места сухим ватным тампоном, несколько раз протереть ватой, смоченной спиртом, и приложить спиртовой компресс. Если болевые ощущения при этом не пройдут, а кожа на пораженном месте приобретет розовый цвет, следует обратиться к врачу. При попадании паров брома в дыхательные пути следует, смочив вату спиртом, в течение некоторого времени вдыхать через нос его пары, а затем выйти на свежий воздух. При этом

противопоказаны резкие движения, приводящие к учащенному дыханию. Если описанные действия не снимут болевых ощущений в носоглотке, следует обратиться к врачу.

При попадании брома на плоскость стола или пола необходимо, предварительно приложив ко рту и носу ватный тампон, смоченный спиртом, и надев резиновые перчатки, продегазировать пораженное место сухой содой.

Металлический натрий. Работа с металлическим натрием опасна из-за его высокой химической активности. Он энергично реагирует с кислородом воздуха, галогенами, алкилгалогенидами, серой и, что является наиболее существенным в условиях учебной лаборатории, с водой. Реакция натрия с водой при одновременном контакте с воздухом сопровождается взрывом и пожаром. Пожары, возникающие по этой причине, лучше всего ликвидировать песком.

Учитывая высокую реакционную способность натрия, более или менее значительные количества его следует хранить в толстостенной стеклянной или жестяной посуде под слоем керосина или какого-либо высококипящего сухого инертного углеводорода. Натрий, предназначенный для выполнения синтеза, отвешивается в предварительно тарированный стаканчик с таким количеством керосина, чтобы отвешиваемый натрий полностью находился под его слоем.

Вынимать натрий из банки следует с помощью скальпеля, ножа или пинцета. Нельзя брать натрий непосредственно руками, так как, взаимодействуя с влагой кожи, он образует едкий натр, который может вызвать химические ожоги. Иногда натрий, долго хранящийся в лаборатории даже под слоем растворителя, окисляется с поверхности или покрывается желто-оранжевой пленкой. В этом случае помещают кусок натрия на фарфоровую пластинку или фильтровальную бумагу и, поддерживая его пинцетом, срезают окисный слой при помощи ножа или скальпеля. Отходы помещают обратно в банку, в которой хранится основная часть натрия. Запрещается выбрасывать остатки натрия в раковины или мусорные ящики.

Синтетические работы с участием натрия не рекомендуется проводить в колбе, снабженной вертикально поставленным обратным холодильником с водяным охлаждением, так как при недостаточной герметичности пробки, соединяющей холодильник с колбой, конденсирующаяся на внешней поверхности холодильника влага может попасть в реакционную смесь и осложнить протекание реакции. На поверхности стола, на котором монтируется прибор для проведения синтеза с участием натрия, не должно быть даже следов воды. При нагревании реакционной массы нельзя пользоваться водяными или паровыми банями.

Если работа проводится в колбе, снабженной двурогим форштосом с капельной воронкой и обратным холодильником, а натрий следует вводить в сферу реакции постепенно, то снимают на время капельную воронку и через вертикальную трубку двурогого форштоса вносят кусочки натрия пинцетом, предварительно тщательно протирая каждый из них фильтровальной бумагой, и наблюдают за тем, чтобы он не застревал в форштосе. Необходимо

также следить, чтобы остальная часть натрия не находилась длительное время на воздухе вне растворителя. Если синтез проводится в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, то натрий можно вводить как через верхнюю часть обратного холодильника, так и через горло колбы, к которому присоединена капельная воронка (воронку временно снять).

По окончании введения всего натрия фильтровальную бумагу, использованную для протирания натрия, помещают в фарфоровую чашку и обрабатывают небольшим количеством технического спирта. Во избежание возникновения пожаров или взрывов фильтровальную бумагу, оставшуюся после работы с натрием, не разрешается выбрасывать в мусорный ящик до обработки ее спиртом.

Иногда натрий рекомендуется использовать в синтезе в мелкодисперсном состоянии. Колбу, в которой проводилось измельчение натрия, а также пробку следует обработать небольшим количеством технического этилового спирта, а затем вымыть.

По окончании синтеза, особенно в тех случаях, когда нет уверенности, что весь натрий вступил в реакцию, колбу, в которой проводилась реакция, и другие детали прибора, на которых мог оказаться натрий, также надо обработать техническим спиртом.

Следует иметь в виду, что самовозгорание и взрывы натрия при контакте с водой наблюдаются только при наличии доступа воздуха. Под слоем керосина, бензола или эфира постепенно вводимая небольшими порциями вода реагирует с натрием сравнительно спокойно. Поэтому небольшие избыточные количества натрия могут быть разложены в присутствии преподавателя большими объемами воды под слоем названных органических растворителей.

В ряде случаев металлический натрий используется в органическом практикуме для окончательного высушивания некоторых органических веществ (например, углеводов, третичных аминов, простых эфиров). Натрий нельзя применять для высушивания алкилгалогенидов, карбонильных соединений, карбоновых кислот, нитросоединений, спиртов. При использовании натрия в качестве осушителя основная часть влаги должна быть предварительно удалена из вещества прокаленными осушителями (хлористый кальций, сульфат натрия и др.). Вещества, высушиваемые над натрием, помещают в сосуд, снабженный пробкой с хлоркальциевой трубкой (выделяется водород). Если обезвоживание вещества завершается перегонкой над натрием, то для этого берут свежую порцию натрия. Оставшийся натрий следует сразу же удалять из сосуда. Будучи оставлен на длительное время, он постепенно с поверхности реагирует с влагой воздуха, образуя корку едкого натра, а последний, поглощая двуокись углерода из воздуха, превращается в соду. Образовавшиеся гранулы, внутри которых сохраняется металлический натрий, внешне напоминают обычно применяемые осушители. Если, по неведению, в такую посуду неосторожно налить воду, может произойти сильный взрыв.

Ртуть. Металлическая ртуть и ее соединения весьма токсичны. Пары ртути проникают в организм в основном через легкие, где они частично задерживаются, превращаясь в различные ртутные соединения. Основная же часть ртути переходит в кровь и затем накапливается в почках, печени и мозге. Кроме того, ртуть может попадать в организм и через желудочно-кишечный тракт, кожу и слизистые оболочки.

Обычно наблюдаются не острые, а хронические, обусловленные длительным действием паров отравления ртутью, которые выражаются в расстройстве нервной системы, повышенной возбудимости, головных болях, дрожании рук и головы, быстрой утомляемости и, наконец, в потере трудоспособности. Лица, у которых появились симптомы отравления ртутью, должны немедленно обратиться к врачу.

В учебной лаборатории металлическую ртуть следует использовать только в тех случаях, когда она не может быть заменена другими, менее вредными для здоровья веществами: например, в термометрах, манометрах для измерения остаточного давления (при работе в вакууме), в прерывателях, необходимых для терморегуляции (каталитические печи), для получения амальгам натрия, магния, алюминия и цинка, используемых в качестве восстановителей. В некоторых реакциях металлическая ртуть образуется из ее соединений: например, из сулемы при синтезе пинаконов или из окиси ртути при использовании ее в качестве окислителя.

Предельная допустимая концентрация паров ртути в воздухе составляет $0,01 \text{ г/м}^3$. Концентрация паров ртути в воздухе резко возрастает, если в лаборатории проливают ртуть. Было вычислено, что если пролить 50 мл ртути в лаборатории площадью 100 м^2 , то концентрация паров ртути в воздухе в 200000 раз превысит установленную норму. Особенно опасна нагретая ртуть, поскольку упругость ее паров заметно увеличивается с повышением температуры; при $0 \text{ }^\circ\text{C}$ она составляет $1,8 \times 10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$, а при $550 \text{ }^\circ\text{C}$ – $13,8 \text{ мм рт. ст.}$

Учитывая все сказанное, в лабораториях должны приниматься все меры к тому, чтобы в работе не использовались приборы с открытой поверхностью ртути. Пролитую ртуть необходимо немедленно с максимальной тщательностью собрать под слой воды в толстостенный сосуд, а место, на котором она была пролита, дегазировать. В том случае, если было пролито большое количество ртути, основную часть ее можно собрать стеклянным капилляром, соединенным посредством каучуковых шлангов через склянку Тиггенко или Дрекслея с водоструйным насосом, причем собирать ртуть надо начинать с периферии.

Собрать остатки ртути или пролитые небольшие количества ее можно одним из следующих двух способов:

а) ртутные шарики сметают (как в совок) при помощи волосяной кисточки в «фунтики» из фильтровальной или простой бумаги и затем переливают ртуть в толстостенную посуду с водой; использованные «фунтики» помещают в стеклянный сосуд под тягой и обрабатывают концентрированной азотной кислотой;

б) используют амальгамированные металлические пластинки, к которым способны прилипнуть мелкие капельки ртути, или кусок чистой оцинкованной жести.

После того как видимые капельки ртути будут собраны, необходимо провести дегазацию зараженного места.

Наиболее удобным агентом для дегазации поверхности пола или стола является 20 %-й водный раствор хлорного железа, который способен эмульгировать капли ртути, что сильно ускоряет взаимодействие ртути с хлорным железом. Этим раствором обильно смачивают при помощи кисти всю зараженную ртутью поверхность и оставляют на 1 – 2 суток до полного высыхания. Если по каким-либо причинам столь длительная дегазация невозможна, раствор вместе с эмульгированной ртутью можно удалить через 4 – 6 ч. Промдегазированное место несколько раз промывают водой.

Для дегазации вертикальных поверхностей наибольшее применение получил сероводород, который связывает ртуть в виде сульфида, не обладающего токсическим действием. На крупных каплях ртути при этом образуется пленка сульфида, которая снижает упругость паров самого металла. Недостатком этого метода является применение токсичного сероводорода (для дегазации используются высокие его концентрации); кроме того, помещение должно быть герметизировано и закрыто на 2 – 3 дня.

Меньшее практическое применение имеют способы дегазации ртути при помощи серы, перманганата калия, активированного угля с примесью йода, сероводородной воды.

При работе с металлической ртутью необходимо соблюдать следующие меры предосторожности. В лабораториях допустимо хранение лишь минимально необходимых количеств металлической ртути, которую помещают под слой воды в толстостенный, плотно закрытый каучуковой или притертой пробкой стеклянный сосуд. Последний должен стоять на противне из пластмассы или металла, покрытого эмалью. Все работы, связанные с переливанием ртути, следует проводить в вытяжных шкафах и только на специальных противнях (см. выше), с которых можно легко удалить пролитую ртуть и которые легко могут быть продегазированы.

Стеклянную посуду, находившуюся в контакте с металлической ртутью, обрабатывают в вытяжном шкафу несколькими порциями концентрированной азотной кислоты до тех пор, пока из свежей порции кислоты не перестанут выделяться окислы азота.

Для сбора загрязненной или отработанной ртути, остатков реакционных смесей, содержащих ртуть, а также кусков бумаги, в которые собиралась ртуть, в каждой лаборатории должен находиться специально предназначенный для этого толстостенный стеклянный сосуд с небольшим количеством воды, плотно закрытый каучуковой или притертой пробкой. Категорически запрещается выбрасывать остатки ртути и ее соединений в мусорные ящики и канализационные трубы.

Приборы, в которых используется ртуть (например, манометры), должны помещаться на небольшие пластмассовые или эмальированные лотки. Не-

обходимо бережно обращаться с ртутными термометрами. Особую осторожность нужно соблюдать при измерении высоких температур в каталитических печах с помощью ртутных термометров. Чрезмерный перегрев печи может повлечь за собой взрыв термометра и заражение атмосферы лаборатории парами ртути. В этом случае необходимо открыть окна, выключить печь и всем немедленно покинуть лабораторию до тех пор, пока печь не остынет до комнатной температуры. Затем определяют концентрацию паров ртути в помещении и, в случае необходимости, проводят дегазацию. При измерении температуры каталитических печей рекомендуется пользоваться термопарами.

Категорически запрещается проводить любые работы, связанные с нагреванием металлической ртути.

Чтобы предотвратить загрязнение масла вакуумных насосов парами ртути, в систему перед масляным насосом включается патрон с поглотителем паров ртути (активированная двуокись марганца, противортутный угольный поглотитель). Выхлопное отверстие масляного насоса снабжают патроном с активированной двуокисью марганца или длинным каучуковым шлангом, отводящим выхлоп в вытяжной шкаф.

1.3. ПРАВИЛА ОБРАЩЕНИЯ С ЛАБОРАТОРНОЙ ПОСУДОЙ И ИЗДЕЛИЯМИ ИЗ СТЕКЛА

Значительная часть аварий и несчастных случаев в учебных лабораториях происходит из-за неправильного или неосторожного обращения с предметами, сделанными из стекла, а также в результате того, что эти предметы имеют какие-либо дефекты. Наиболее часто наблюдаются порезы лица и рук, ожоги рук при неосторожном прикосновении к сильно разогретому стеклу и попадание осколков стекла в глаза. Предусмотреть и описать все возможные причины, по которым в лаборатории происходят ранения рук и лица стеклом, невозможно. В настоящем разделе рассматриваются только наиболее типичные случаи.

Наиболее тяжелые ранения стеклом могут быть получены при взрывах. Кроме того, травмы стеклом могут быть получены: а) при проведении перегонки в вакууме; б) при эвакуировании воздуха из вакуум-эксикатора, из пистолета Фишера, из прибора для вакуумной возгонки, из склянки Бунзена при отсасывании осадков и из некоторых других приборов; в) при подключении не проверенных заранее мотора и ЛАТР'а к собранной стеклянной установке (при очень больших оборотах мотора мешалка может разбить весь прибор); г) при неосторожном вставлении стеклянных трубок (особенно изогнутых) в недостаточно широкие отверстия в пробках (особенно каучуковых) или в каучуковые трубки; д) при взрыве плотно закрытой посуды, содержащей легколетучие жидкости; е) при нагревании неправильно собранных приборов, внутренний объем которых не сообщается с окружающей атмосферой. (Иногда наглухо закупоренным оказывается правильно собранный прибор, снабженный хлоркальциевой трубкой. Это бывает в том случае, если гранулы

хлористого кальция были помещены в нее давно и, поглотив влагу, образовали плотную массу или если при снаряжении трубки был использован слишком плотный ватный тампон или сильно измельченный хлористый кальций. Перед вмонтированием хлоркальциевой трубки в прибор надо проверить проходимость через нее воздуха); ж) при ломке незащищенными руками стеклянных трубок и палочек; з) при запаивании ампул с большим количеством препарата или с легколетучим веществом без применения внешнего охлаждения ампулы.

Следует иметь в виду, что при взрывах во время перегонки в вакууме, помимо травм рук и лица стеклом, могут наблюдаться химические ожоги. Некоторые наиболее частые причины взрывов приборов для перегонки в вакууме рассмотрены ниже.

Иногда перегоняемое в вакууме твердое вещество вследствие повышенной летучести и слишком быстрой перегонки захватывается током воздуха и образует тромб в вакуумном каучуке, соединяющем прибор с насосом и манометром. Последующее нагревание перегонной колбы (манометр при этом будет показывать необходимое разрежение) может послужить причиной взрыва наименее прочной детали прибора. Если перегоняемое в вакууме вещество содержит некоторое количество более высококипящих взрывоопасных примесей (например, полинитросоединения или перекиси), перегонка его досуха может повлечь за собой взрыв. Взрыв может произойти также в том случае, если сразу же по окончании вакуумной перегонки высококипящего вещества, не впуская предварительно в прибор воздух, перекрыть кран водоструйного насоса.

При этом вода из водоструйного насоса попадает в оставшуюся в колбе сильно разогретую жидкость, бурно испаряется и вследствие этого может разорвать колбу. Наконец, причиной взрыва может быть просто недостаточная механическая прочность стекла, из которого сделана та или иная деталь вакуумной установки.

Число травм, получаемых при работе со стеклом, может быть значительно снижено при соблюдении некоторых основных правил.

В тех случаях, когда возможны перечисленные выше аварии, необходимо пользоваться защитными масками или очками и предохранять руки перчатками или полотенцем. Собранные для проведения синтеза приборы еще до начала эксперимента и внесения в них исходных веществ должны быть показаны преподавателю. Исправность работы моторов для мешалок следует проверять до присоединения к прибору и обязательно в присутствии преподавателя.

При вставлении в пробки стеклянных трубок необходимо у последних оплавить концы и слегка смочить их глицерином или водой; операцию проводить, обернув руку полотенцем.

Сосуды с легколетучими веществами должны снабжаться корковой пробкой с хлоркальциевой трубкой.

Чтобы избежать травм стеклом при работе с вакуум-эксикатором, последний необходимо помещать в специальную сетку, а при фильтровании

твердых веществ на воронке Бюхнера – обертывать нижний сосуд полотенцем.

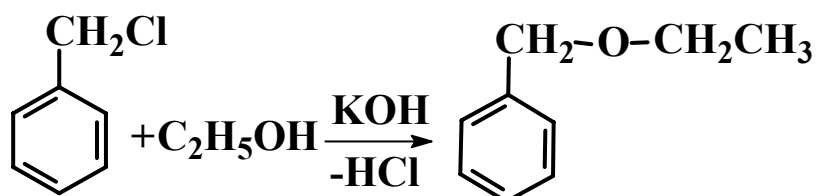
Первая помощь при порезах стеклом заключается в удалении из раны видимых осколков стекла, обработке раны 2 %-м раствором перманганата калия или перекисью водорода, смазывании поврежденного места спиртовым раствором йода и, в случае необходимости, наложении повязки. При сильном непрекращающемся кровотечении, особенно в случае повреждения артерии, рекомендуется наложение жгута выше раны или тугой повязки из стерильного материала на рану, после чего пострадавшего надо направить в медицинское учреждение.

2. ПРЕПАРАТИВНАЯ ЧАСТЬ

2.1. РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ У АЛИФАТИЧЕСКОГО АТОМА УГЛЕРОДА

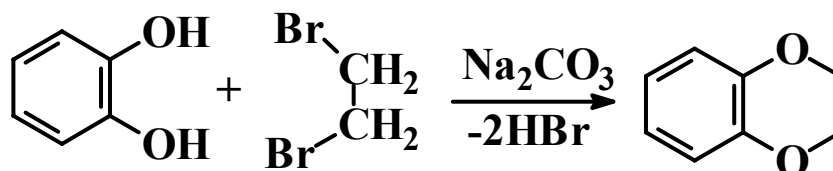
2.1.1. СИНТЕЗ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

2.1.1.1. БЕНЗИЛЭТИЛОВЫЙ ЭФИР



В круглодонную колбу емкостью 200 мл помещают 4 г КОН и 25 мл этилового спирта. Колбу снабжают обратным холодильником и осторожно нагревают смесь до растворения щелочи (небольшое количество КОН может остаться нерастворенным). Раствор охлаждают и прибавляют 5,8 мл хлористого бензила (хлористый бензил при необходимости может быть заменен эквимольным количеством бромистого бензила. **Работать осторожно:** оба они раздражают слизистые оболочки глаз и кожу). Затем осторожно нагревают смесь до начала кипения и отключают плитку. По окончании бурной стадии реакции (приблизительно через 15 мин) колбу помещают в горячую водяную баню и кипятят еще 20 мин. Реакционную смесь охлаждают в бане с холодной водой, прибавляют 50 мл ледяной воды и встряхивают до полного растворения твердого вещества. Затем прибавляют небольшими порциями 2н. до кислой реакции водного слоя по универсальной индикаторной бумаге. Полученный эфир отделяют, промывают водой (2 раза по 5 мл), сушат над CaCl_2 и перегоняют, собирая фракцию с $T_{\text{кип.}} 180 - 187^\circ\text{C}$. Выход около 4 г (60 % от теоретического); $n_D^{20} 1,4955$.

2.1.1.2. БЕНЗДИОКСАН



В круглодонную колбу емкостью 250 мл помещают 11 г пирокатехина, 23,5 г 1,2-дибромэтана, 15 г безводного Na_2CO_3 (или K_2CO_3) и 10 мл свежеперегнанного в вакууме глицерина. Смесь тщательно перемешивают (при этом образуется паста) присоединяют к колбе обратный холодильник, помещают ее на глицериновую баню, нагретую до $150-160^\circ\text{C}$, и выдерживают при

этой температуре в течение 6 ч (при перегревах происходит осмоление, и выход бенздиоксана значительно снижается). Затем убирают баню, дают реакционной смеси охладиться до комнатной температуры и при перемешивании добавляют 40 мл воды. Полученный раствор переносят в делительную воронку и экстрагируют (2 раза по 30 мл) бензолом или толуолом. Экстракт высушивают над прокаленным $MgSO_4$, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме. Выход около 8 г (60 % от теоретического); $T_{кип}$ 100 °С при 20 мм. рт. ст.; n_D^{20} 1,5524.

2.1.1.3. *n*-БУТИЛЭТИЛОВЫЙ ЭФИР



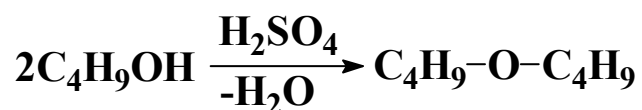
В круглодонную колбу емкостью 150 мл, снабженную двурогим форштоссом и обратным холодильником (примечание 1) с хлоркальциевой трубкой, помещают 60 мл абсолютного этилового спирта и через вертикальную трубку форштосса постепенно добавляют 3 г металлического натрия (примечание 2). После того как весь натрий растворится, через капельную воронку добавляют 10,7 г (8,3 мл) *n*-бутилбромида и кипятят смесь в течение 1 ч на водяной бане. После охлаждения реакционной массы в колбу приливают 40-50 мл воды. При этом выпавший в результате реакции бромистый натрий растворяется, а образовавшийся эфир всплывает. Его отделяют в делительной воронке, промывают 20 мл воды, высушивают над плавленым $CaCl_2$ и перегоняют, собирая фракцию с $T_{кип}$. 90-92 °С. Выход около 6,5 г (80 % от теоретического, считая на бромистый бутил); n_D^{20} 1,3810.

Примечания.

1. Не рекомендуется проводить работу с натрием в колбе с вертикально поставленным обратным холодильником, так как в случае недостаточной герметичности шлифа, соединяющего холодильник с колбой, конденсирующаяся на внешней поверхности холодильника влага может попасть в реакционную смесь и осложнить протекание реакции.

2. Необходимое количество натрия отвешивают перед началом работы в стаканчике с керосином. Поверхность натрия должна быть чистой; кусочки натрия отрезают скальпелем и, предварительно тщательно обтерев фильтровальной бумагой, при помощи пинцета вносят через вертикальную трубку форштосса в прибор.

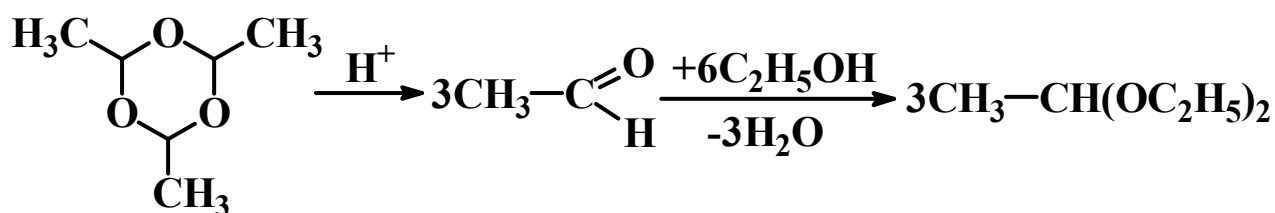
2.1.1.4. Ди-*n*-БУТИЛОВЫЙ ЭФИР



В круглодонную колбу емкостью 100 мл помещают 50 г *n*-бутилового

спирта и 7 мл концентрированной серной кислоты. Смесь тщательно перемешивают. Затем нагревают реакционную колбу на песчаной бане и отгоняют с небольшим дефлегматором легкокипящую фракцию ($T_{\text{кип}}$ около $90\text{ }^{\circ}\text{C}$), состоящую из спирта и воды (нижний слой). При отгонке в качестве кипятильников используют запаянные сверху стеклянные капилляры. Когда объем дистилята достигнет 6 – 8 мл, его помещают в делительную воронку и отделяют воду (нижний слой), выливая ее в мерный цилиндр. Спирт (верхний слой) возвращают в реакционную колбу. Операцию повторяют до тех пор, пока в отгоне не перестанет отслаиваться вода, а реакционная смесь не приобретет слабо-желтую окраску (не доводить до сильного потемнения жидкости!). После охлаждения реакционную смесь переносят в делительную воронку, промывают 3н. раствором NaOH до щелочной реакции промывных вод по универсальной индикаторной бумаге, затем водой (2 раза по 30 мл) и 30 мл насыщенного раствора CaCl_2 , высушивают над CaCl_2 и перегоняют (не досуха, так как эфир взрывоопасен), собирая фракцию с $T_{\text{кип}}$ $141 - 144\text{ }^{\circ}\text{C}$. Выход около 25 г (55 % от теоретического); n_D^{20} 1,3992.

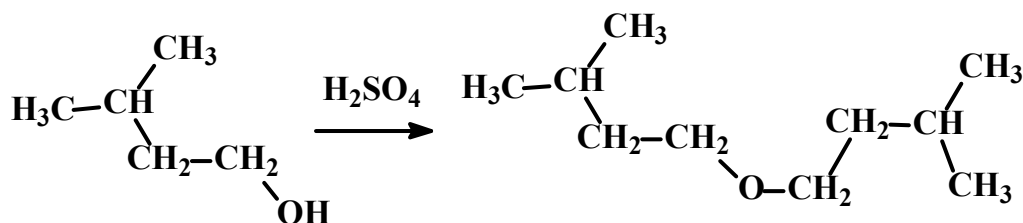
2.1.1.5. ДИЭТИЛАЦЕТАЛЬ АЦЕТАЛЬДЕГИДА (АЦЕТАЛЬ)



В круглодонную колбу емкостью 150 мл помещают 44 мл паральдегида, 1 мл концентрированной H_2SO_4 и кипятильники (несколько стеклянных капилляров). Присоединяют колбу к высокому дефлегматору, снабженному термометром и эффективным холодильником, и нагревают ее на водяной бане. Отгоняющийся ацетальдегид собирают в охлаждаемый водой приемник (алонж глубоко погружен в приемник). Деполимеризация заканчивается за 40 – 55 мин. (Осторожно: ацетальдегид весьма летуч, пары его ядовиты).

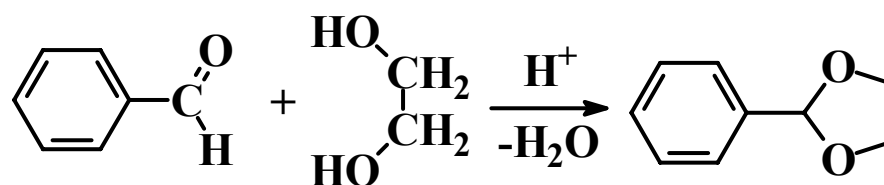
Пока идет деполимеризация, в конической колбе емкостью 250 мл готовят раствор 8 г безводного CaCl_2 в 57 мл 95 %-го этилового спирта. Затем охлаждают его в бане со льдом до $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и прибавляют только что полученный холодный ацетальдегид (Осторожно! При смешении ацетальдегида со спиртовым раствором CaCl_2 выделяется большое количество тепла). Колбу плотно закрывают каучуковой пробкой и, продолжая ее охлаждать, перемешивают реакционную смесь, вращая колбу, в течение 10 мин, затем оставляют на ночь или на более продолжительное время (через 1 – 2 ч реакционная смесь в колбе разделяется на два слоя). Отделяют полученный диэтилацеталь в делительной воронке (верхний слой), промывают водой (3 раза по 30 мл), высушивают над прокаленным MgSO_4 и перегоняют, собирая фракцию с $T_{\text{кип}}$ $100 - 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ (легкокипящую фракцию, перегоняющуюся при $70 - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, отбрасывают). Выход около 30 г (60 % от теоретического); n_D^{20} 1,3820.

2.1.1.6. ДИИЗОАМИЛОВЫЙ ЭФИР



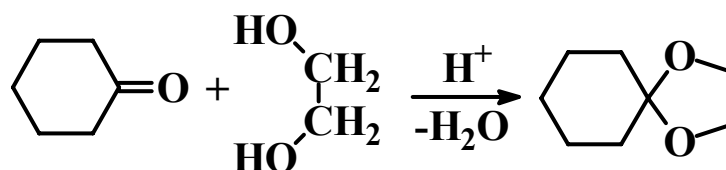
В круглодонной колбе емкостью 100 мл смешивают 25 г изоамилового спирта с 1 мл конц. серной кислоты. Колбу соединяют с насадкой Дина-Старка с обратным холодильником. Смесь нагревают до кипения и кипятят до тех пор, пока в водоотделителе не соберется 3 мл воды. Реакционную массу переносят в колбу для перегонки с водяным паром и перегоняют до тех пор, пока в дистиллят не перестанут переходить маслянистые капли. Эфир отделяют от воды в делительной воронке и сушат небольшим количеством K₂CO₃. Эфир перегоняют при атмосферном давлении, причем сначала отгоняется 2-метил-3-бутен (21 °С), затем изоамиловый спирт (128 °С). Когда температура достигнет 165 °С, меняют приемник, усиливают нагревание и собирают диизоамиловый эфир в интервале 165 – 172 °С. (**Внимание!** Категорически запрещается перегонять продукт досуха. Возможен перегрев и воспламенение паров!). Выход 12,5 г (56 % от теоретического). T_{кип.} 172 °С. n_D²⁰ 1,4080.

2.1.1.7. ЭТИЛЕНАЦЕТАЛЬ БЕНЗАЛЬДЕГИДА (2-ФЕНИЛДИОКСОЛАН-1,3)



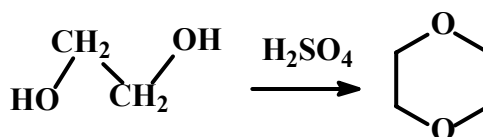
В круглодонной колбе емкостью 150 мл смешивают 19 г этиленгликоля, 25,5 г бензальдегида, 1 г *n*-толуолсульфокислоты и 60 мл толуола. При соединяют колбу к дефлегматору, снабженному термометром и нисходящим холодильником, и отгоняют на электроплитке с закрытой спиралью смесь воды и толуола до тех пор, пока температура отходящих паров не достигнет 110 °С. Остаток растворяют в 100 мл эфира и промывают несколько раз 2 н раствором Na₂CO₃ (до прекращения выделения пузырьков газа) и водой. Эфирный раствор сушат над MgSO₄. Затем отгоняют эфир, а остаток перегоняют в вакууме. Выход 25 г (65 % от теоретического); T_{кип.} 111 – 113 °С при 15 мм рт. ст.; n_D²⁰ 1,5270.

2.1.1.8. ЭТИЛЕНКЕТАЛЬ ЦИКЛОГЕКСАНОНА



Смесь 19 г этиленгликоля, 24,5 г циклогексанона, 75 мл бензола (бензол легко воспламеняется, пары его ядовиты) и двух капель H_3PO_4 кипятят в круглодонной с водоотделителем и обратным холодильником. Кипячение продолжают до тех пор, пока в водоотделителе не перестанет собираться вода (3 – 4 ч). Всего отделяется около 6 мл воды. Затем смесь переносят в делительную воронку и промывают водой (3 раза по 15 мл). Если при этом образуется трудно разделяющаяся эмульсия, следует прибавить небольшое количество бензола. Промывные воды экстрагируют бензолом (2 раза по 50 мл; объем бензола может быть увеличен в зависимости от объема водоотделителя), вытяжки соединяют с основным бензольным раствором, высушивают над прокаленным K_2CO_3 и отгоняют бензол. Остаток перегоняют в вакууме. Выход 28 г (80 % от теоретического); $T_{\text{кип.}}$ 68 – 70 °С при 13 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4600.

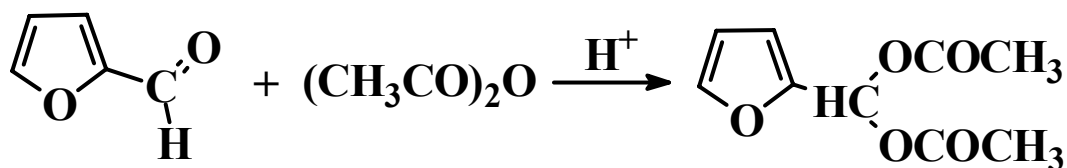
2.1.1.9. 1,4-ДИОКСАН



В круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную дефлегматором с термометром и нисходящим холодильником с аллонжем и приемником, помещают 50 г чистого этиленгликоля, 4,5 мл конц. серной кислоты и бросают несколько «кипелок». Содержимое колбы осторожно нагревают до кипения. Спустя некоторое время начинается отгонка продукта реакции (температура паров 84 – 86 °С). Медленную отгонку ведут до тех пор, пока при температуре паров 102 °С содержимое колбы не начнет резко чернеть и вспениваться, что сопровождается выделением сернистого газа. На этом нагревание прекращают. Диоксан высаливают K_2CO_3 . Всплывший легкий слой отделяют в делительной воронке и сушат безводным K_2CO_3 , затем плавленым КОН. Продукт перегоняют, собирая фракцию с $T_{\text{кип.}}$ 102 – 103 °С. Выход 19 г (54 % от теоретического). n_D^{20} 1,4140.

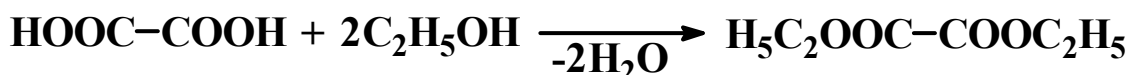
2.1.2. СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

2.1.2.1. ДИАЦЕТАТ ФУРФУРОЛА



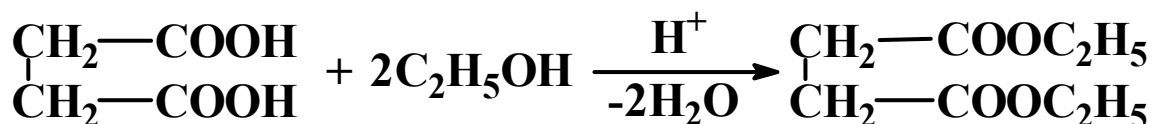
В трехгорлую колбу емкостью 50 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 10,3 г уксусного ангидрида и 1 каплю концентрированной H_2SO_4 . Смесь охлаждают до 10°C и, поддерживая эту температуру, при постоянном перемешивании прибавляют из капельной воронки 9,6 г свежеперегнанного фурфурола. Затем оставляют охлаждающую баню и дают реакционной смеси нагреться за счет теплоты реакции (приблизительно до 35°C). После того как температура понизится до комнатной (около 20 мин), прибавляют 35 мг безводного ацетата натрия и перемешивают еще 5 мин. После этого реакционную смесь перегоняют в вакууме с дефлегматором, собирая фракцию, перегоняющуюся при $140 - 142^\circ\text{C}$ (20 мм рт. ст.). Чтобы препарат не темнел при хранении, его подвергают повторной перегонке, тщательно отделяя фракцию с $T_{\text{кип.}}$ ниже $140 - 142^\circ\text{C}$ при 20 мм рт. ст. Выход 11 – 12 г (60 % от теоретического); $T_{\text{пл.}}$ $52 - 53^\circ\text{C}$; закристаллизовывается при стоянии.

2.1.2.2. ДИЭТИЛОКСАЛАТ



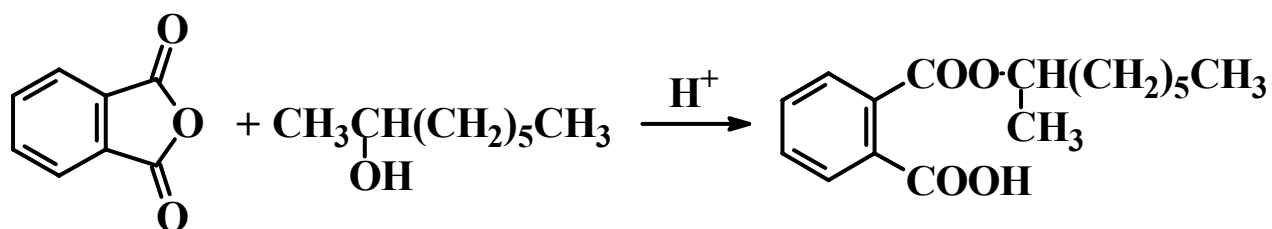
В фарфоровую чашку помещают 25,2 г кристаллической щавелевой кислоты и нагревают на сетке под тягой в течение 0,5 – 1 ч при непрерывном перемешивании. Обезвоженную кислоту (около 18 г) помещают в колбу с дефлегматором и добавляют 30 мл абсолютного спирта. Колбу нагревают на воздушной бане в течение 3 – 4 ч при температуре кипения спирта, после чего обратный холодильник заменяют прямым и отгоняют избыток спирта. Диэтилоксалат перегоняют в вакууме. Выход 24 – 26 г (80 – 90 % от теоретического); $T_{\text{кип.}}$ $98 - 100^\circ\text{C}$ при 20 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4104.

2.1.2.3. ДИЭТИЛСУКЦИНАТ



В колбу емкостью 250 мл, снабженную дефлегматором и нисходящим холодильником, помещают 18 г янтарной кислоты, 55 мл этилового спирта, 24 мл толуола и 0,3 мл концентрированной H_2SO_4 . Реакционную смесь нагревают на глицириновой бане и отгоняют азеотропную смесь спирта, толуола и воды, выкипающую в пределах 74 – 80 °С. Отгон сушат над 25 г безводного K_2CO_3 , приливают к реакционной смеси и снова перегоняют, пока температура отходящих паров не достигнет 80 °С. Остаток перегоняют в вакууме водоструйного насоса. Выход 23 г (87 % от теоретического); $T_{кип}$ 105 °С при 15 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4200.

2.1.2.4. (ОКТИЛ-2)-ФТАЛАТ

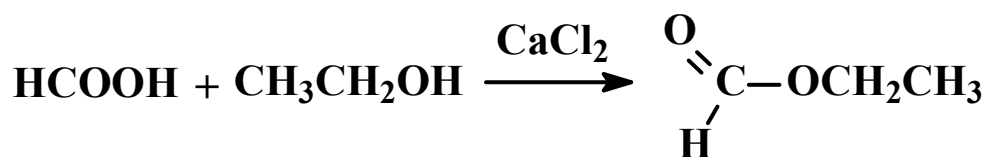


В конической колбе емкостью 150 мл смешивают 16,3 г сухого октанола-2, 18,5 г фталевого ангидрида, свободного от примеси фталевой кислоты (см. примечание) и 10 г пиридина, высушенного над ВаО. Смесь нагревают 1 ч на глицириновой или воздушной бане при 120 °С с обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой (хлоркальциевая трубка должна свободно пропускать воздух). Полученную вязкую массу растворяют в равном объеме ацетона и медленно, при перемешивании, добавляют к смеси 14 мл концентрированной HCl и 15 г измельченного льда. Если масло начинает выпадать, когда еще не вся кислота прибавлена, его растворяют добавлением небольшого количества ацетона. Реакционную смесь выливают в колбу для перегонки с водяным паром емкостью 500 мл и добавляют воду до выделения масла. Перегонку с водяным паром продолжают до тех пор, пока дистиллят не станет прозрачным. Содержимое перегонной колбы выливают в стакан. Выпавший после охлаждения осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре холодной водой, а затем небольшими количествами спирта и эфира и высушивают на воздухе. Выход около 25 г (75 – 80 % от теоретического). $T_{пл.}$ 54 – 55 °С.

Аналогично получают кислые фталаты циклогексанола (выход 80 % от теоретического; $T_{пл.}$ 99 °С) и бутанола-2 (выход 80 % от теоретического; $T_{пл.}$ 59 – 60 °С).

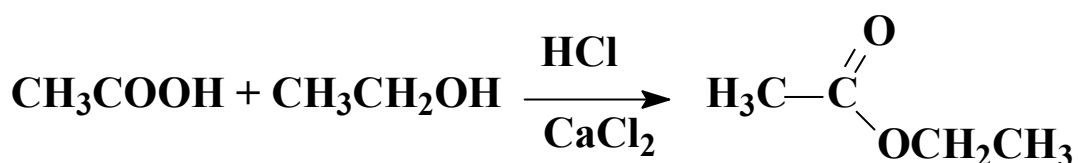
Примечание. Технический или хранившийся продолжительное время фталевый ангидрид растворяют в хлороформе. Остаток, представляющий собой фталевую кислоту, отбрасывают. Фталевый ангидрид выделяют, отгоняя хлороформ.

2.1.2.5. ЭТИЛФОРМИАТ



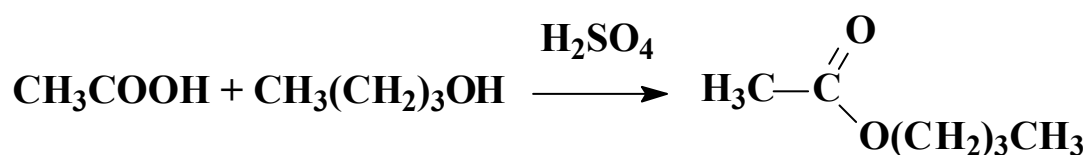
В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную дефлегматором с термометром и обратным холодильником с аллонжем и приемником, помещают 20 г 96 %-ной муравьиной кислоты, 28 мл этанола и прибавляют 5 г безводного CaCl_2 . Реакционную смесь нагревают до кипения, при этом отгоняется этилформиат и собирается в приемнике, охлаждаемом водой со льдом. Полученный эфир промывают равным объемом воды, 1М раствором Na_2CO_3 , снова водой, сушат безводным CaCl_2 и перегоняют с высоким дефлегматором. Выход 26 г (84 % от теоретического). $T_{\text{кип.}} 55 \text{ }^\circ\text{C}$; $n_D^{20} 1,3600$.

2.1.2.6. ЭТИЛАЦЕТАТ



В круглодонную колбу объемом 50 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 12 мл абсолютного этилового спирта, 10 мл ледяной уксусной кислоты, 0,5 мл концентрированной соляной кислоты и 6 г прокаленного CaCl_2 . Смесь кипятят на воздушной бане в течение 2 ч. Охлажденную жидкость выливают в делительную воронку, добавляют 10 мл воды, отделяют нижний водный слой, эфир промывают 2 %-м раствором Na_2CO_3 до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге. Для отделения спирта эфир встряхивают с 50 %-м раствором CaCl_2 . Нижний слой отбрасывают, эфир сушат над прокаленным CaCl_2 не менее 10 ч, затем перегоняют. Выход 10,5 г (71 % от теоретического); $T_{\text{кип.}} 77 \text{ }^\circ\text{C}$; $n_D^{20} 1,3728$.

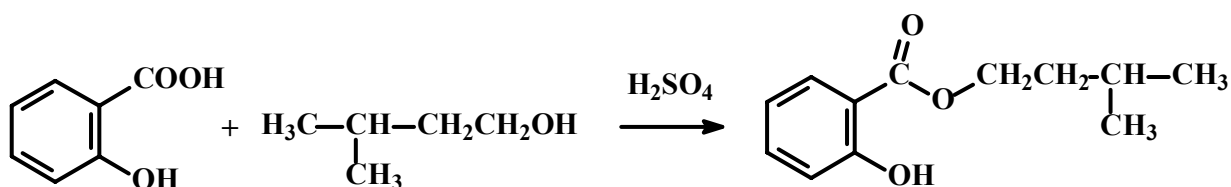
2.1.2.7. БУТИЛАЦЕТАТ



В круглодонную колбу объемом 250 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 23 мл *n*-бутанола и 30 мл ледяной уксусной кислоты. При интенсивном перемешивании из пипетки до-

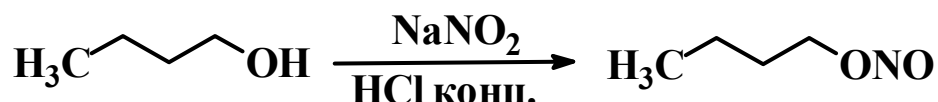
бавляют по каплям 1 мл конц. H_2SO_4 . Смесь кипятят на воздушной бане в течение 3 ч, охлаждают и добавляют 100 мл воды. Смесь переносят в делительную воронку, отделяют нижний водный слой. Эфир промывают последовательно 50 мл воды, 15 мл насыщенного раствора NaHCO_3 и 25 мл воды. Эфир сушат над прокаленным сульфатом магния и перегоняют с низким дефлегматором. Выход 20 г (60 % от теоретического); $T_{\text{кип.}}$ 124 – 126 °С; n_D^{20} 1,3951.

2.1.2.8. 3-МЕТИЛБУТИЛСАЛИЦИЛАТ (ОРХИДЕЯ, ТРЕФОЛЬ)



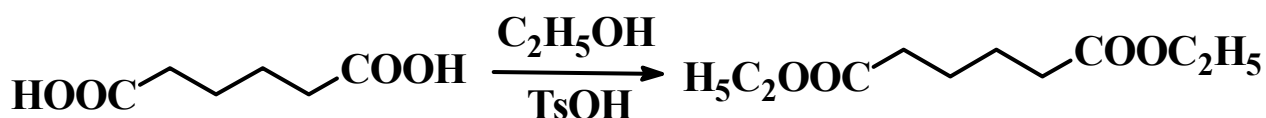
В круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают смесь 8,6 г салициловой кислоты и 67,5 мл изоамилового спирта, затем при сильном встряхивании прибавляют порциями 2,5 мл конц. H_2SO_4 . Смесь нагревают при кипении в течение 4 – 5 ч. Избыток изоамилового спирта отгоняют, остаток после охлаждения встряхивают в делительной воронке с 75 мл холодной воды, маслообразный верхний слой отделяют, промывают последовательно 15 мл воды, конц. раствором Na_2CO_3 до щелочной реакции и снова водой. Продукт сушат безводным сульфатом магния и перегоняют в вакууме. Выход 10,5 г (80 % от теоретического); $T_{\text{кип.}}$ 115 – 117 °С / 15 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,5080.

2.1.2.9. *n*-БУТИЛНИТРИТ



В трехгорлую круглодонную колбу ёмкостью 1 л, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают 170 мл *n*-бутилового спирта и раствор 127 г нитрита натрия в 190 мл воды, смесь охлаждают в ледяной бане с солью до температуры –5 °С, после чего при интенсивном перемешивании начинают прибавлять по каплям 160 мл конц. соляной кислоты, поддерживая температуру реакционной смеси в интервале от 0 до +10 °С. Время прибавления кислоты – около 1 ч, после чего перемешивание продолжают еще 1 ч. Смесь переносят в делительную воронку емкостью 1 л, нижний водный слой отделяют, верхний органический слой промывают насыщенным раствором NaCl (2 × 25 мл) и высушивают безводным CaCl_2 . Выход 118 г (60 % от теоретического). $T_{\text{кип.}}$ 75 °С; $\rho = 0.9114$ г/мл.

2.1.2.10. ДИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ

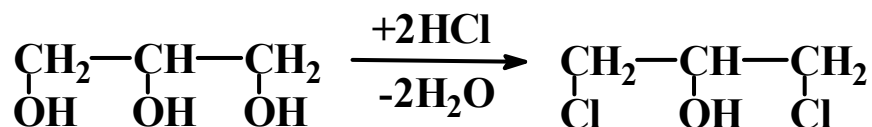


В круглодонную колбу ёмкостью 100 мл, снабженную насадкой Дина-Старка с обратным холодильником, помещают 5 г адипиновой кислоты, 15 мл этилового спирта (не обязательно безводного), 30 мл хлороформа и 0,4 г *para*-толуолсульфо кислоты. Смесь кипятят на водяной бане («кипелки»!) до прекращения накопления воды в насадке (3 – 5 ч). После окончания реакции хлороформ и не вступивший в реакцию спирт отгоняют на ротационном испарителе. Остаток перегоняют в вакууме и получают не менее 5 – 5,5 г (70 – 80 % от теоретического) диэтилового эфира адипиновой кислоты в виде бесцветной жидкости. $T_{\text{кип.}}$ 137 – 138 °С / 20 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4266.

2.2. ПОЛУЧЕНИЕ АЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ, ИХ ГИДРОЛИЗ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С СОЛЯМИ НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

2.2.1. ПОЛУЧЕНИЕ АЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ

2.2.1.1. α,γ -ДИХЛОРГИДРИН ГЛИЦЕРИНА

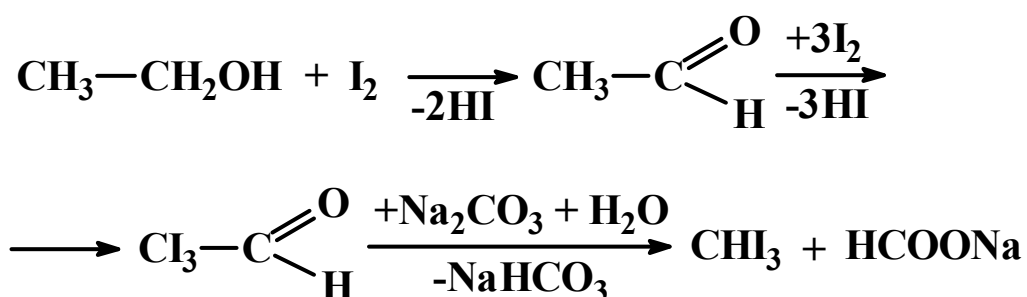


Смесь 17 г 90 %-го глицерина и 7 г уксусной кислоты помещают в двугорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную обратным холодильником и пробкой с подводящей трубкой, доходящей до дна колбы. (Работа проводится в хорошо действующем вытяжном шкафу!) Колбу со смесью взвешивают на технических весах, нагревают до 105 °С на бане с насыщенным раствором NaCl и, поддерживая эту температуру, пропускают в колбу хлористый водород до тех пор, пока ее масса не увеличится на 15 г (2 – 3 ч; взвешивание производят под тягой). Охлажденное содержимое колбы переносят в стакан, прибавляют сначала 8 мл воды, а потом постепенно твердый K₂CO₃ (осторожно, вспенивание) до щелочной реакции по универсальной индикаторной бумаге. Выделившийся сырой хлорангидрид отделяют в делительной воронке (нижний слой!) и перегоняют в вакууме водоструйного насоса. Первая фракция с $T_{\text{кип.}}$ до 68 °С при 14 мм рт. ст. расслаивается на дихлоргидрин (нижний слой) и воду. Вторая фракция, перегоняемая в интервале 68 – 75 °С при том же давлении, состоит в основном из дихлоргидрина глицерина. Из первой фракции отделяют в делительной воронке слой дихлоргидрина, со-

единяют его со второй фракцией, высушивают над плавленным CaCl_2 и повторно перегоняют в вакууме. Выход около 10 г (50 % от теоретического); $T_{\text{кип.}}$ 70 – 73 °С при 14 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4790.

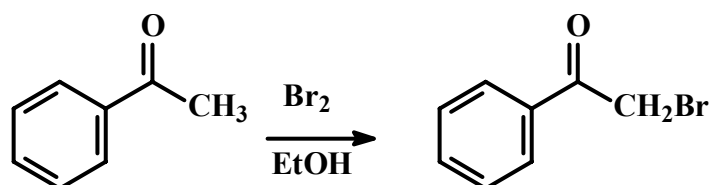
Аналогичным образом из 17 г глицерина можно получить его монохлоргидрин (3-хлорпропандиол-1,2). В этом случае пропускание хлористого водорода проводят до привеса 6 г. При перегонке в вакууме собирают фракцию с $T_{\text{кип.}}$ 133 – 139 °С при 18 мм рт. ст. Выход около 12 г (65 % от теоретического).

2.2.1.2. ИОДОФОРМ



К раствору 20 г кристаллического Na_2CO_3 в 100 мл воды прибавляют 10 г этилового спирта и нагревают на водяной или воздушной бане до 70 °С. В нагретую смесь вносят при тщательном перемешивании небольшими порциями 10 г измельченного йода (раствор приобретает желто-бурую окраску, которая, однако, вскоре исчезает). После того как внесен весь йод и жидкость обесцветилась, реакцию оставляют (под тягой) на 4 – 5 ч (можно и на ночь). Выпавший осадок отфильтровывают, многократно и тщательно промывают водой на фильтре и сушат на воздухе в темном месте. Выход около 2,5 г (30 % от теоретического, считая на взятый в реакцию йод); $T_{\text{пл.}}$ 119 °С (после перекристаллизации из небольшого количества спирта).

2.2.1.3. БРОМАЦЕТОФЕНОН

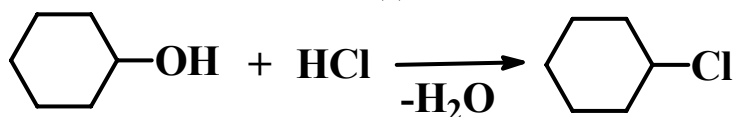


В четырехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают раствор 25 г ацетофенона в 50 мл этанола и при перемешивании добавляют по каплям 32 г брома при температуре 40 – 50 °С, следя за обесцвечиванием раствора. После прибавления всего брома и обесцвечивания реакционной массы ее охлаждают до 20 °С и при перемешивании добавляют тонкой струей

200 мл охлажденной до 15 °С воды. Выпавший кристаллический осадок отфильтровывают и промывают водой. Выход 37,4 г (94 % от теоретического). $T_{пл.}$ 47–48 °С. (**Внимание:** бромацетофенон сильный лакриматор!).

2.2.1.4. ХЛОРЦИКЛОГЕКСАН

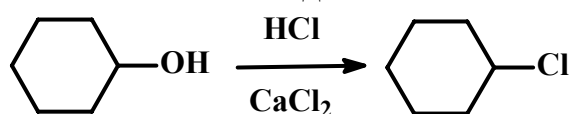
Метод А.



В круглодонной колбе объемом 100 мл растворяют 15 г циклогексанола в 23,5 мл концентрированной HCl (синтез проводить в вытяжном шкафу). Раствор на холоду насыщают хлористым водородом и затем кипятят 2 ч в колбе с обратным холодильником. После кипячения верхний слой отделяют, несколько раз промывают водой, сушат над CaCl₂ и перегоняют. Выход около 12 г (70 % от теоретического); $T_{кип.}$ 141 °С; n_D^{20} 1,4625.

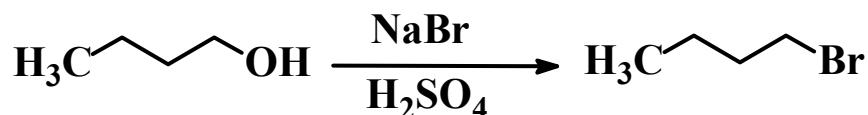
В качестве побочного продукта в небольшом количестве получается циклогексен ($T_{кип.}$ 80 – 82 °С; n_D^{20} 1,4455).

Метод Б.



В двугорлую круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником и мешалкой, помещают 25 г циклогексанола, 65 мл конц. соляной кислоты и 20 г безводного CaCl₂. Смесь кипятят при перемешивании в течение 4 – 5 ч, охлаждают, отделяют органический слой. Его промывают насыщенным раствором NaCl, Na₂CO₃ и снова раствором NaCl, затем сушат безводным CaCl₂ и перегоняют. Выход 22 г (75 % от теоретического). $T_{кип.}$ 141 °С; n_D^{20} 1,4625.

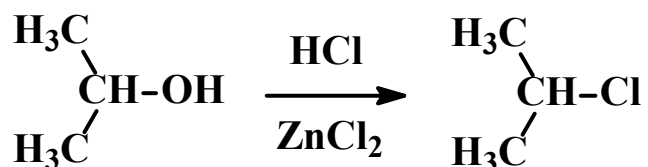
2.2.1.5. 1-БРОМБУТАН



В круглодонную колбу емкостью 150 мл, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 30 мл воды и прибавляют порциями 30 г измельченного бромистого натрия. Колбу постоянно встряхивают, перемешивая её содержимое. Затем одной порцией вливают 26 мл бутанола, после чего к полученной смеси начинают осторожно прикапывать

25 мл концентрированной H_2SO_4 из капельной воронки. Смесь периодически взбалтывают для предотвращения расслаивания. После прибавления кислоты убирают капельную воронку, и смесь кипятят с обратным холодильником в течение 2 ч. После охлаждения реакционную массу помещают в колбу для перегонки с водяным паром и перегоняют образовавшийся 1-бромбутан. Дистиллят переносят в делительную воронку и отделяют органический слой. (**Внимание:** прежде чем проводить разделение в делительной воронке, проверьте, в каком слое находится алкилбромид!). Отделенный от воды 1-бромбутан осторожно встряхивают с 10 мл холодной концентрированной H_2SO_4 (для удаления следов дибутилового эфира), затем промывают дважды водой и раствором NaHCO_3 для нейтрализации остатков кислоты (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Продукт сушат безводным CaCl_2 . Выход 22 – 27 г (60 – 70 % от теоретического). $T_{\text{кип.}}$ 100 – 104 °С; n_D^{20} 1,4384.

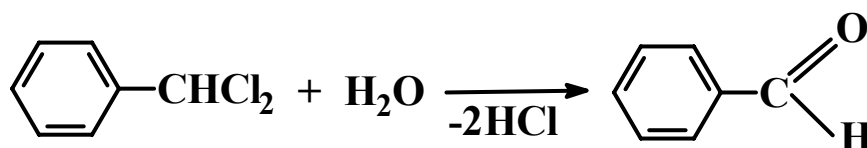
2.2.1.6. 2-ХЛОРПРОПАН



В двугорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную капельной воронкой и высоким дефлегматором с термометром, соединенным с нисходящим холодильником с аллонжем и приемником, помещают 85 мл конц. соляной кислоты и 136 г хлорида цинка. Приемник охлаждают в бане со льдом. Реакционную смесь нагревают на плитке и медленно, по каплям добавляют 38 мл изопропанола. При добавлении начинает отгоняться фракция с $T_{\text{кип.}}$ 30 – 45 °С (температура достаточно стабильна). При падении температуры скорость придачи изопропанола можно увеличить. Когда температура повысится до 70 °С, нагревание прекращают. Дистиллят промывают два раза равным объемом воды, затем 5 %-м раствором NaHCO_3 , затем снова водой. Сушат безводным CaCl_2 и перегоняют. Выход 28 г (72 % от теоретического). $T_{\text{кип.}}$ 34 – 36 °С; n_D^{20} 1,3811.

2.2.2. ГИДРОЛИЗ АЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИХ С СОЛЯМИ НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

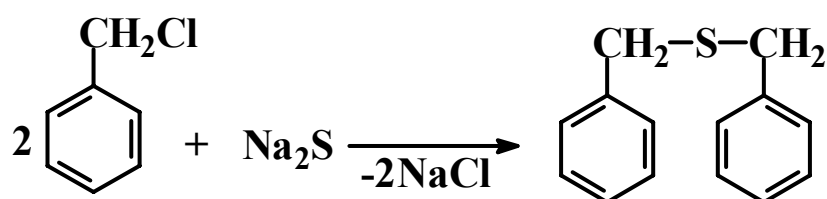
2.2.2.1. БЕНЗАЛЬДЕГИД



В круглодонной колбе емкостью 100 мл с механической мешалкой (синтез ведут в вытяжном шкафу) перемешивают при 30 °С в течение 1,5 ч 32,2 г хлористого бензилидена с 0,03 г химически чистого железного порошка. Затем в реакционную смесь добавляют 100 мл воды и медленно нагревают до 100 °С. Когда начинается выделение хлористого водорода, нагревание прекращают и возобновляют его после того, как бурная стадия реакции закончится. Нагревание проводят в течение 45 – 60 мин на кипящей водяной бане. Затем реакционную смесь нейтрализуют 2н раствором Na₂CO₃ и перегоняют бензальдегид с водяным паром. Бензальдегид отделяют в делительной воронке, промывают раствором Na₂CO₃, водой и перегоняют, собирая фракцию с T_{кип.} 178 – 180 °С. Выход 10 г (50 % от теоретического); n_D²⁰ 1,5455.

Фенилгидразон бензальдегида. Готовят реактив: к 1 мл фенилгидразина прибавляют 3 мл ледяной уксусной кислоты, перемешивают, разбавляют 4 – 5 мл воды, доводя объем до 10 мл (1 мл такого раствора содержит 1 ммоль ацетата фенилгидразина). Для получения фенилгидразона бензальдегида к 1 мл метилового спирта прибавляют 8 капель бензальдегида и 1 мл раствора реактива. Через 5 – 10 мин выпадают кристаллы, которые отфильтровывают и высушивают на воздухе. T_{пл.} 158 °С.

2.2.2.2. ДИБЕНЗИЛСУЛЬФИД

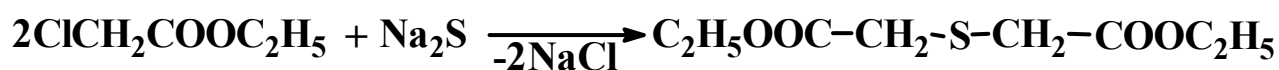


В трехгорлой колбе емкостью 250 мл с мешалкой и обратным холодильником нагревают до кипения 50 мл этилового спирта и постепенно вносят, снимая по мере надобности капельную воронку, 48 г кристаллического Na₂S·9H₂O (работу проводят в вытяжном шкафу). Каждая порция сульфида добавляется только после растворения предыдущей. Тотчас же по окончании прибавления всего сульфида натрия к кипящему раствору начинают постепенно прибавлять из капельной воронки 20 г хлористого бензила с такой скоростью, чтобы кипение было интенсивным. Если после растворения сульфида натрия дать раствору остыть, не прибавляя галогенпроизводное, то он выпадает в виде крупных кристаллов, для растворения которых требуется дополнительное количество спирта.

Смесь кипятят 3 ч с обратным холодильником и при перемешивании выливают в 1 л ледяной воды (при этом на дне реакционной колбы остается некоторое количество элементарной серы). Выделяется желтовато-коричневый осадок дибензилсульфида, который промывают водой и сушат на воздухе. Выход около 15 г (90 % от теоретического): T_{пл.} 47 °С. Препарат может быть очищен перекристаллизацией из *n*-бутилового спирта; после

очистки $T_{пл.}$ 51 °С.

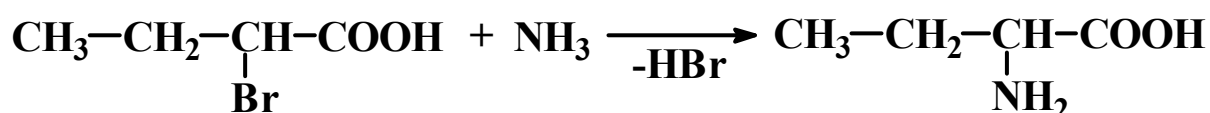
2.2.2.3. ДИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ТИОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ



В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником (одно горло закрыто глухой пробкой), помещают раствор 24,8 г этилового эфира хлоруксусной кислоты, 125 мл ацетона и, время от времени открывая глухую пробку, добавляют небольшими порциями при энергичном перемешивании 32 г кристаллического $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Реакционную смесь слегка нагревают для инициирования реакции. Когда реакция начинается - ацетон закипает. Нагревание прекращают и продолжают перемешивание при комнатной температуре в течение 3 ч. Затем отфильтровывают на воронке Бюхнера выпавший осадок NaCl и тщательно отжимают его на фильтре. Фильтрат оранжевого цвета помещают в делительную воронку и отделяют ацетоновый (верхний) слой. Водный слой экстрагируют 25 мл эфира, присоединяют эфирную вытяжку к ацетоновому слою и высушивают над прокаленным MgSO_4 . Растворители отгоняют на водяной бане, остаток перегоняют в вакууме. Выход около 12 г (55 % от теоретического); представляет собой бесцветную жидкость с неприятным запахом; $T_{кип.}$ 135 – 137 °С при 12 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4650.

2.3. АМИНИРОВАНИЕ

2.3.1. α -АМИНОМАСЛЯНАЯ КИСЛОТА

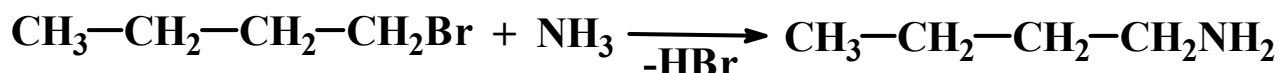


В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 30 мл 25 %-го водного раствора аммиака, 10 мл воды и 44 г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Раствор нагревают на водяной бане до 55 – 58 °С, затем выдерживают 30 мин при комнатной температуре и добавляют по каплям 8,4 г α -броммасляной кислоты и нагревают 4 ч при 60 °С и 1 ч при 80 °С. Содержимое колбы переливают в фарфоровую чашку и нагревают до тех пор, пока температура оставшегося в чашке раствора не поднимется до 112 °С. К полученному таким образом концентрированному раствору приливают 8 мл воды, немного охлаждают, добавляют 0,5 г активированного угля и через некоторое время фильтруют в коническую колбу емкостью 100 мл. К еще теплomu фильтрату приливают 70 мл этанола и оставляют на ночь в холодильнике. Выпавшую аминокисло-

ту отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают этанолом и высушивают в сушильном шкафу при 110 °С. Выход 1,5 г (30 % от теоретического); $T_{пл.}$ 85 °С (с разл).

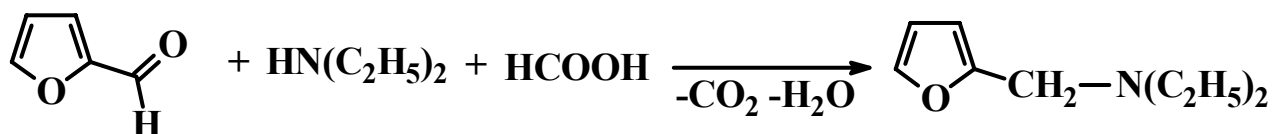
Аналогично из хлоруксусной кислоты получают гликокол, из α -бромвалериановой – α -аминовалериановую, из α -бромизокапроновой кислоты – лейцин. Выходы составляют 30 – 40 % от теоретического.

2.3.2. *n*-БУТИЛАМИН



В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником и газоподводящей трубкой, помещают 400 мл 90 %-го этилового спирта (синтез проводят в вытяжном шкафу) и пропускают при перемешивании аммиак (аммиак ядовит!) до привеса в 15 г. Затем быстро приливают через обратный холодильник 3,5 г перегнанного 1-бромбутана и, пропуская через реакционную смесь медленный ток аммиака, постепенно добавляют из капельной воронки через обратный холодильник 71,5 г 1-бромбутана (приблизительно в течение 4 ч) и оставляют реакционную смесь на два дня. Отгоняют 200 мл этанола и после охлаждения реакционной смеси отфильтровывают выпавший осадок бромида аммония. Вновь отгоняют 200 мл этанола и отфильтровывают выпавший после охлаждения бромид аммония. К оставшемуся в колбе раствору (около 50 мл) добавляют 50 мл воды и удаляют последние следы этанола отгонкой. В случае необходимости эту операцию повторяют, пока весь этанол не будет отогнан. К охлажденному остатку добавляют холодный раствор 12 г NaOH в 30 мл воды и отгоняют до тех пор, пока не перестанут переходить пары легко кипящего вещества. Дистиллят высушивают над плавленым KOH (или NaOH). Остаток после отгонки (красного цвета) охлаждают; отделяют в делительной воронке слой амина и соединяют его с дистиллятом. Высушенный амин подвергают дробной перегонке с высоким дефлегматором, собирая фракцию с $T_{кип.}$ 76,5 °С при 747 мм рт. ст. Выход около 9 г (45 % от теоретического); n_D^{20} 1,4010.

2.3.3. ФУРФУРИЛДИЭТИЛАМИН

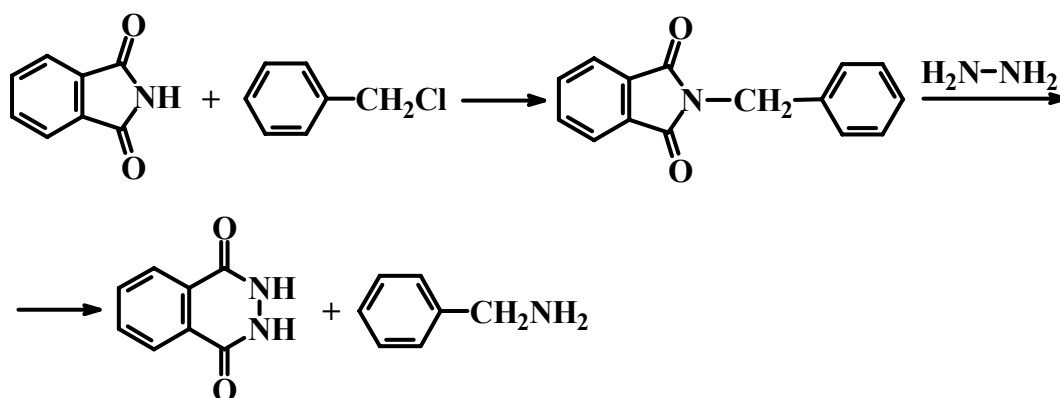


В трехгорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 27 г 85 %-й муравьиной кислоты и при охлаждении в течение 2,5 – 3 ч прибавляют 36,5 г диэтиламина. Прибавление диэтиламина вызывает энергичную реакцию, поэтому

вначале следует вводить его медленно. Затем от реакционной смеси, заменив обратной холодильник на прямой, отгоняют фракцию, перегоняющуюся до 135 °С. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры присоединяют обратный холодильник и приливают 9,6 г свежеперегнанного фурфурола. Реакционную смесь нагревают в течение 4 – 6 ч на масляной бане при 165 – 170 °С, затем охлаждают до комнатной температуры и приливают 100 мл воды. Жидкость сливают в колбу емкостью 1 л, прибавляют при охлаждении водой небольшими порциями 25 г твердого NaOH и перегоняют реакционную смесь с водяным паром.

После отгонки не менее 250 мл жидкости перегонку прекращают и отгон сильно подщелачивают растворением в нем едкого натра (около 25 – 30 г едкого натрия) до полного расслоения. Верхний слой отделяют, а водный экстрагируют эфиром (3 раза по 50 мл). Основной продукт реакции, объединенный с эфирными вытяжками, высушивают над NaOH. После отгонки эфира остаток перегоняют, собирая фракцию, выкипающую в интервале 165 – 173 °С; при повторной разгонке собирают фракцию с $T_{\text{кип.}}$ 169 – 172 °С. Выход около 10 г (65 % от теоретического, считая на фурфурол); n_D^{20} 1,4630.

2.3.4. БЕНЗИЛАМИН



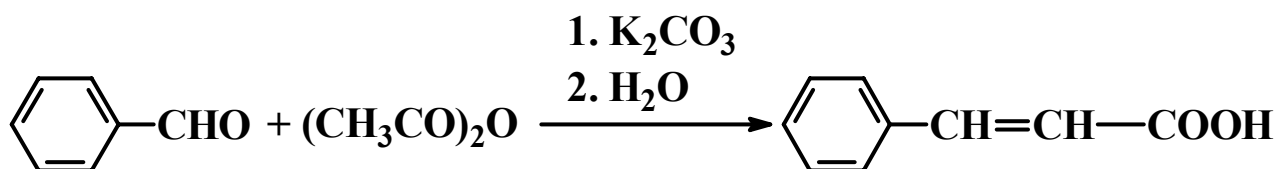
N-Бензилфталимид. В ступке тщательно растирают смесь 16,6 г безводного K₂CO₃ (высушивается до постоянной массы в сушильном шкафу при 120 °С) и 29,4 г фталимида. Смесь помещают в круглодонную колбу емкостью 250 мл, добавляют туда же 50,5 г хлористого бензила (лакриматор!) и нагревают с обратным холодильником на масляной бане в течение 3 ч при 190 °С. По окончании нагревания отгоняют из той же еще не остывшей колбы с водяным паром избыток хлористого бензила (около 25 г). Когда в перегонной колбе начнет кристаллизоваться бензилфталимид, перегонку прекращают и быстро охлаждают колбу, энергично перемешивая её содержимое. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера тщательно промывают водой на фильтре и возможно лучше отжимают стеклянной пробкой. Затем, не снимая с фильтра, промывают 40 мл 60 %-го этилового спирта и снова отжимают. Выход около 35 г (75 % от теоретического); $T_{\text{пл.}}$ 100 – 110 °С. После перекристаллизации из спирта получают около 28 г препарата с $T_{\text{пл.}}$ 113 – 114 °С.

Бензиламин. В круглодонную колбу емкостью 250 мл помещают 23,7 г бензилфталимида, 100 мл 95 %-го этилового спирта и 6 г 85 %-го гидразингидрата (см. примечание) и кипятят смесь в течение 2 ч с обратным холодильником. После охлаждения добавляют к реакционной смеси концентрированную соляную кислоту до сильноокислой реакции по конго (около 10 мл; большой избыток кислоты вреден). Осадок фталоилгидразина отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают на фильтре 95 %-м этиловым спиртом (4 раза по 10 мл). Фильтрат и промывную жидкость соединяют и упаривают на роторном испарителе до объема 30 – 35 мл. Если при этом выпадает нерастворимый осадок, его отфильтровывают, после чего растворитель полностью отгоняют в вакууме. Остаток добавляют при перемешивании к 15 мл холодного 40 %-го раствора NaOH, насыщают раствор K₂CO₃, отделяют на делительной воронке верхний слой амина, сушат его над плавленным NaOH и перегоняют из колбы Вюрца с высоким отводом, снабженной воздушным холодильником. Выход около 5 г (50 % от теоретического); T_{кип.} 182 – 186 °С при 755 мм рт.ст.; n_D²⁰ 1,5400.

Примечание. Для получения 85 %-го гидразингидрата водный раствор гидразингидрата смешивают с двойным объемом ксилола, отгоняют при 99 °С азеотропную смесь ксилола и воды и перегоняют остаток при 118 – 119 °С.

2.4. РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ С УЧАСТИЕМ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

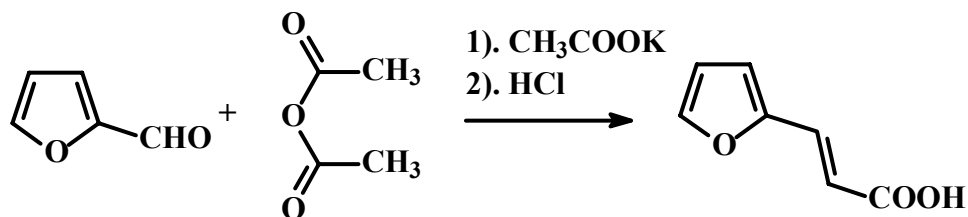
2.4.1. КОРИЧНАЯ КИСЛОТА



В круглодонную колбу емкостью 200 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 10,6 г (10 мл) бензальдегида, 16,3 г (15 мл) уксусного ангидрида и 7 г прокаленного мелкоизмельченного K₂CO₃. Погружают колбу в предварительно нагретую до 180 °С масляную или воздушную баню и выдерживают 2 ч при этой температуре. Реакционной смеси дают охладиться до 100 °С (температура бани) и из той же колбы отгоняют с водяным паром (предварительно добавив 140 мл 2 н. раствора NaOH) непрореагировавший бензальдегид. К остатку в перегонной колбе добавляют активированный уголь и кипятят в течение 10 – 15 мин. Кипящий раствор отфильтровывают от угля. В охлажденный до комнатной температуры фильтрат добавляют концентрированную HCl до кислой реакции по конго (около 30 мл). Выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера и высушивают в ваку-

ум-эксикаторе над концентрированной H_2SO_4 . Выход около 6 г (40 % от теоретического); $T_{\text{пл.}}$ 133 °С.

2.4.2. 3-(2-ФУРИЛ)АКРИЛОВАЯ КИСЛОТА



В круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 10 г свежеперегнанного фурфурола, 16 г уксусного ангидрида и 11 г прокаленного ацетата калия. Смесь нагревают без перерыва 4 ч при 170 °С. (**Внимание!** При температуре 145 – 150 °С начинается бурная экзотермическая реакция. Ход ее следует замедлить, приложив к колбе мокрое полотенце). По окончании выдержки реакционную массу охлаждают до 100 °С, образовавшуюся кислоту в виде калиевой соли экстрагируют горячей водой (3 × 20 мл). Водные вытяжки объединяют, добавляют 1 г активированного угля, кипятят 10 мин и фильтруют в горячем виде через воронку Бюхнера. Фильтрат охлаждают до 20 °С и подкисляют 15 %-ной соляной кислотой. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством ледяной воды. Выход 10 г (70 % от теоретического). $T_{\text{пл.}}$ 138 – 139 °С.

2.4.3. ОКИСЬ МЕЗИТИЛА



В патрон прибора Сокслета в цилиндре из фильтровальной бумаги помещают 65 – 70 г карбида кальция в виде кусочков размером с небольшой орех. (Измельчение карбида кальция проводят с теми же предосторожностями, которые необходимо соблюдать при измельчении твердых щелочей!) В нижнюю колбу помещают 200 мл ацетона (шлифы прибора должны быть проверены на герметичность; ацетон легко воспламеняется!) и после сборки прибора нагревают колбу с ацетоном в течение 6 ч на электроплитке с закрытой спиралью таким образом, чтобы наполнение патрона ацетоном и последующее сифонирование его в нижнюю колбу происходили возможно быстрее, так, как при продолжительном контакте смеси ацетона и образовавшейся окиси мезитила с карбидом кальция происходит дальнейшая конденсация и получают значительные количества изофорона (вода в рубашке холодильника также должна циркулировать быстро). Затем дают последней порции стечь из патрона в колбу и прекращают нагревание. Продукт реакции выде-

ляют из реакционной смеси дробной перегонкой из круглодонной колбы с дефлегматором, собирая фракцию с $T_{\text{кип.}}$ 80 – 135 °С. Скорость перегонки не должна превышать 30 капель в минуту.

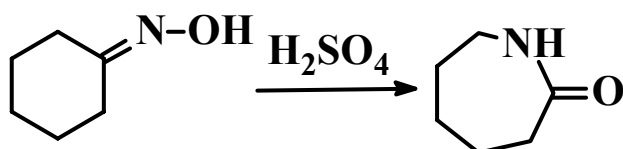
2.4.4. ϵ -КАПРОЛАКТАМ

Оксим циклогексанона



В трехгорлую колбу ёмкостью 100 мл, снабженную магнитной мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и термометром, помещают 32 мл воды, 6,3 г гидрохлорида гидроксиламина и 6,1 г ацетата натрия. Раствор нагревают на водяной бане до 60 °С и при энергичном перемешивании добавляют в течение 10 мин 5,9 г циклогексанона. Реакционную массу перемешивают еще 30 мин при 60 °С, затем переливают в стакан и охлаждают до 5 °С. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и отжимают на фильтре. Продукт высушивают на воздухе. Выход 4,1 г (60 % от теоретического). $T_{\text{пл.}}$ 86 – 88 °С.

ϵ -Капролактам

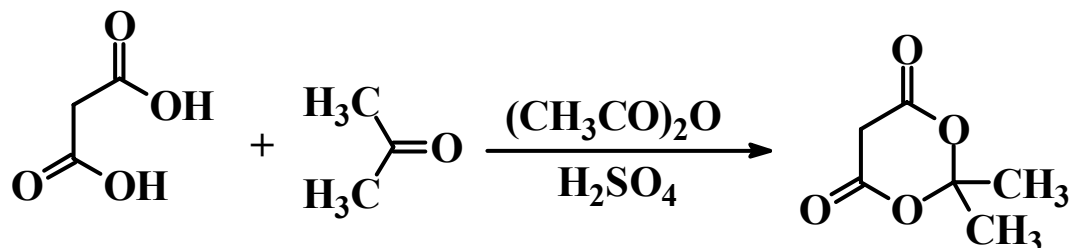


В химический стакан помещают 4 мл концентрированной H_2SO_4 , прибавляют 8,0 г оксима циклогексанона, хорошо перемешивая и не позволяя температуре подниматься выше 20 °С. В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 50 мл помещают 10 мл H_2SO_4 , нагревают ее до 120 °С и прибавляют по каплям при перемешивании раствор оксима в H_2SO_4 , приготовленный ранее (реакция сильно экзотермична!). В случае понижения температуры до 115 °С немедленно прекратить прибавление раствора оксима и поднять температуру в колбе с помощью внешнего нагрева (бани)! В противном случае реакция избытка оксима может привести к сильному разогреву и выбросу реакционной массы из колбы. После прибавления всего количества раствора оксима смесь нагревают 20 мин при 125 – 130 °С, охлаждают до комнатной температуры и выливают на мелкоизмельченный лед. Полученную массу нейтрализуют водным аммиаком, следя за тем, чтобы температура смеси не поднималась выше + 20 °С.

После нейтрализации смесь переносят в делительную воронку и экст-

рагируют хлороформом (4×25 мл). Хлороформный экстракт промывают водой, сушат безводным CaCl₂, растворитель удаляют, остаток перегоняют в вакууме. Выход 5,6 г (70 % от теоретического). T_{кип.} 140 °С / 12 мм рт. ст.; T_{пл.} 68 °С.

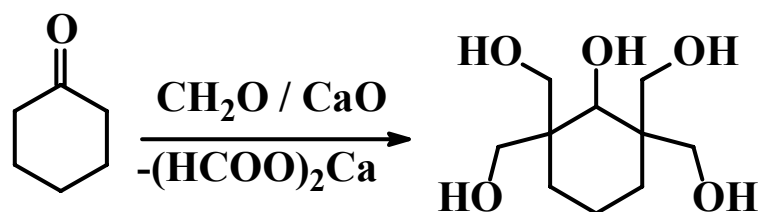
2.4.5. 2,2-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАН-4,6-ДИОН (КИСЛОТА МЕЛЬДРУМА)



В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещают суспензию 10,4 малоновой кислоты в 12 мл уксусного ангидрида, охлаждают до 0 °С и прибавляют 0,3 мл концентрированной H₂SO₄. К полученной смеси прибавляют по каплям 15 мл ацетона при перемешивании и охлаждении в бане со льдом при температуре 15 °С. Полученную смесь красного цвета перемешивают еще 10 мин при комнатной температуре (кислота Мельдрума начинает кристаллизоваться). Смесь переносят в стакан и оставляют на ночь в морозильной камере холодильника (-20 °С).

Твердую кристаллическую массу измельчают в ступке, быстро отфильтровывают на фильтре Шотта (и промывают сначала 25 мл охлажденной льдом 0,5 М водной H₂SO₄, затем ледяной водой, 2 ч сушат на фильтре при включенном водоструйном насосе и перекристаллизовывают из смеси ацетон – эфир – гексан. Выход 14,0 г (58 % от теории). T_{пл.} 90 – 96 °С.

2.4.6. 2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛОЛЦИКЛОГЕКСАНОЛ

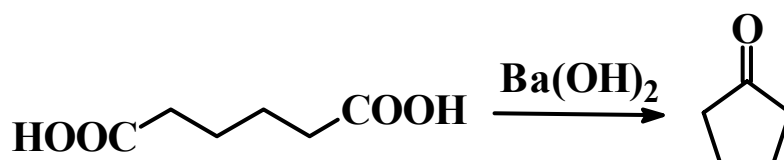


В трехгорлую колбу ёмкостью 250 мл, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают 9,8 г циклогексанона, 16,6 г параформа и 90 мл воды. Вместо параформа и воды можно взять 42 мл формалина. Смесь охлаждают в бане со льдом до 15 °С и при перемешивании порциями прибавляют 7 г CaO. Температура реакционной медленно повышается до 40 °С. Через 30 мин температура падает до 35 °С, после чего охлаждение

убирают и продолжают перемешивание еще 30 мин. Смесь переносят в фарфоровую чашку и осторожно выпаривают при помешивании шпателем до кашицеобразной консистенции, после чего оставляют в открытой чашке Петри до следующего занятия.

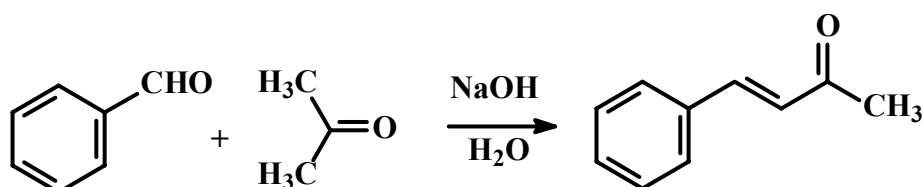
Кристаллический сухой продукт измельчают и помещают в аппарат Сокслета, предварительно завернув его в фильтровальную бумагу (бумажный патрон). Проводят экстракцию этиловым спиртом в течение полного занятия (8—10 циклов экстракций). Полученный экстракт упаривают на ротационном испарителе до объема ~ 30 – 40 мл и охлаждают. Выпавшие кристаллы продукта отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают небольшим количеством охлажденного спирта. Вещество может быть дополнительно очищено перекристаллизацией из спирта. Выход 15,4 г (70 % от теории). $T_{пл.}$ 128 °С.

2.4.7. ЦИКЛОПЕНТАНОН



В круглодонную колбу емкостью 50 мл, снабженную термометром и нисходящим воздушным холодильником, помещают тщательно перемешанную смесь 20 г адипиновой кислоты и 1 г гидроксида бария. Затем реакционную смесь постепенно, в течение 1,5 ч, нагревают на металлической (или воздушной) бане до 285 – 295 °С (не выше, возможна перегонка адипиновой кислоты). Эту температуру поддерживают до тех пор, пока в колбе не останется лишь незначительное количество спекшейся сухой массы, на что требуется еще около 2 ч. Циклопентанон медленно отгоняется во время нагревания вместе с небольшим количеством адипиновой кислоты и воды. Кетон отделяют от воды после насыщения водной фазы твердым K_2CO_3 , сушат безводным CaCl_2 и перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 128 – 131 °С. Выход примерно 4.5 г (80 % от теоретического). $T_{кип.}$ 131 °С. n_D^{20} 1,4366.

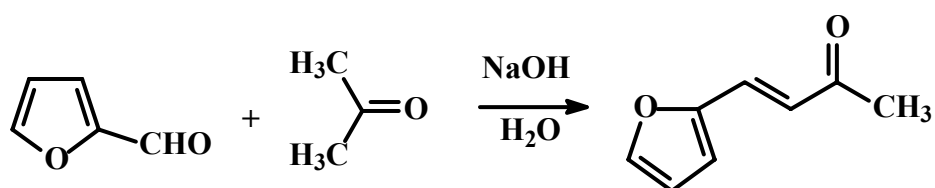
2.4.8. БЕНЗИЛИДЕНАЦЕТОН



В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 150 мл, снабженную воздушным холодильником, капельной воронкой и термометром, помещают 40 мл ацетона и 20 мл свежеперегнанного бензальдегида. К смеси из капельной воронки медленно прибавляют 5 мл 10 %-го водного раствора NaOH при по-

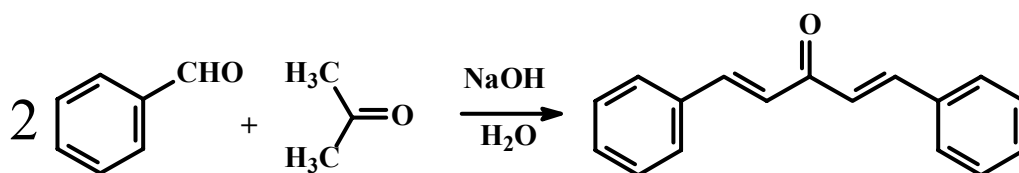
стоянном перемешивании и охлаждении холодной водой. Температура реакционной массы поддерживается в интервале 25 – 31 °С. После прибавления щелочи смесь перемешивают 2 ч при 20 °С. Затем к реакционной массе прибавляют разбавленную соляную кислоту до кислой реакции по универсальной индикаторной бумаге. Два образовавшихся слоя разделяют в делительной воронке. Нижний водный слой экстрагируют бензолом (10 мл). Бензольный раствор добавляют к верхнему органическому слою. Органическую фазу сушат прокаленным MgSO₄, бензол отгоняют, остаток перегоняют в вакууме в интервале 137 – 142 °С / 16 мм рт. ст. Выход 22 г (77 % от теоретического). T_{пл.} 40 – 42 °С.

2.4.9. 2-ФУРФУРИЛИДЕНАЦЕТОН



В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 150 мл воды, 16,5 свежеперегнанного фурфурола и 32 мл ацетона. Смесь охлаждают до 10 °С и при перемешивании добавляют 3,7 мл 33 %-го раствора NaOH, что сопровождается выделением тепла. Не охлаждая, реакционную массу перемешивают 4 ч, затем добавляют 10 %-ную серную кислоту до кислой реакции (18 – 20 мл). Полученную смесь переносят в делительную воронку. Органический слой отделяют и перегоняют в вакууме с воздушным холодильником. Приемник охлаждают холодной водой. Как только дистиллят начнет кристаллизоваться, приемник меняют и собирают продукт, перегоняющийся в интервале 114 – 118 °С / 10 мм рт. ст. При охлаждении дистиллят застывает в желтую кристаллическую массу. Выход 16 г (62 % от теоретического). T_{пл.} 37 – 39 °С.

2.4.10. ДИБЕНЗАЛЬАЦЕТОН

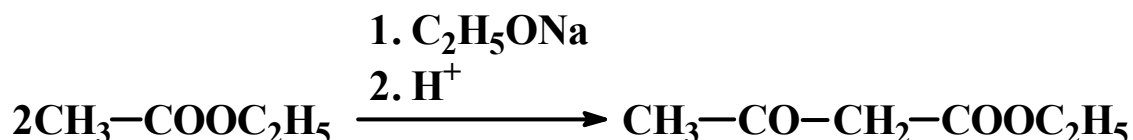


В стакан, снабженный механической мешалкой, помещают охлажденный до 10 °С раствор 5 г NaOH в 50 мл воды и 40 мл спирта. Поддерживая температуру в интервале 20 – 25 °С, при энергичном перемешивании прибавляют половину смеси, приготовленной из 5 г свежеперегнанного бензальдегида и 1,5 г ацетона. Через 2 – 3 мин проявляется желтое помутнение и обра-

зается хлопьевидный осадок. Через 15 мин в реакционную массу добавляют вторую половину смеси бензальдегида и ацетона. Сильное перемешивание продолжают еще 30 мин, после чего осадок отфильтровывают на стеклянном фильтре, промывают большим количеством воды и сушат на воздухе при 20 °С. Выход 5,3 г (92 % от теоретического). $T_{пл.}$ 104 – 107 °С.

2.5. РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ С УЧАСТИЕМ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

2.5.1. АЦЕТОУКСУСНЫЙ ЭФИР



Измельчение натрия. Сложноэфирные конденсации протекают с лучшими выходами и заметно быстрее, если в реакции использовать натрий, приготовленный в виде очень мелких шариков. Ниже приводится методика измельчения металлического натрия.

В круглодонную колбу емкостью 500 мл с обратным воздушным холодильником, защищенным от влаги воздуха хлоркальциевой трубкой (должна свободно пропускать воздух), помещают 150 мл сухого ксилола и 5,5 г металлического натрия (при измельчении происходят небольшие потери). Нагревают на электроплитке с закрытой спиралью до тех пор, пока ксилол не закипит, а натрий не расплавится. Затем нагревание прекращают, быстро отсоединяют колбу от холодильника, плотно закрывают ее заранее подобранной каучуковой пробкой, тщательно обматывают полотенцем и энергичными рывками непрерывно встряхивают в течение 2 – 3 мин (до тех пор, пока ксилол не охладится ниже температуры плавления натрия). Если при этом натрий не измельчится в шарики величиной меньше булавочной головки, то его снова расплавляют и в более быстром темпе повторяют операцию измельчения. Остывший ксилол декантируют с измельченного натрия, а натрий затем переносят в реакционную колбу, смывая небольшим количеством сухого ксилола.

Ацетоуксусный эфир. К 70 г этилацетата, помещенного в круглодонную колбу емкостью 250 мл, добавляют около 30 г P_2O_5 , присоединяют колбу к обратному холодильнику, защищенному от влаги воздуха хлоркальциевой трубкой (хлоркальциевая трубка должна свободно пропускать воздух), и нагревают при слабом кипении около 10 мин. Затем сухой этилацетат переливают в другую колбу и перегоняют с дефлегматором, собирая фракцию с $T_{кип.}$ 76 – 77 °С. Предгон с $T_{кип.}$ ниже 76 °С отбрасывают.

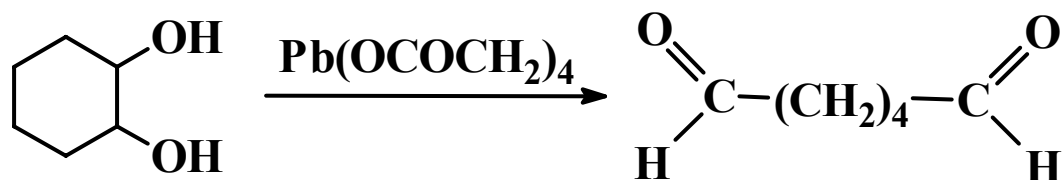
В круглодонную трехгорлую колбу помещают промытый абсолютным эфиром измельченный натрий (приготовление описано выше) и сразу добавляют к нему 50 г этилацетата, очищенного от примеси этилового спирта и воды, как описано выше. По окончании бурной стадии реакции реакционную

смесь осторожно нагревают в течение 30 мин на сетке, дают охладиться до 40 – 45 °С и добавляют 50 %-ю уксусную кислоту до кислой реакции по лакмусу (около 30 мл; избыток уксусной кислоты добавлять не следует). К полученному раствору добавляют равное по объему количество заранее приготовленного и профильтрованного насыщенного раствора NaCl (при появлении осадка добавляют при перемешивании небольшое количество воды до его растворения). При этом жидкость расслаивается (если расслоения не наступает, экстрагируют 50 мл эфира). Верхний слой отделяют, промывают 3 н. раствором Na₂CO₃ (при этом выделяется двуокись углерода, поэтому промывание вначале следует вести в открытом сосуде) до тех пор, пока добавление новой порции раствора не перестанет вызывать выделения двуокиси углерода, и затем дважды – водой до нейтральной реакции. Промытый раствор ацетоуксусного эфира в избытке этилацетата переливают в колбу Кляйзена и отгоняют растворитель до тех пор, пока температура отходящих паров не достигнет 95 °С. Остаток перегоняют в вакууме. Выход около 18 г (60 % от теоретического, считая на взятый в реакцию металлический натрий); T_{кип.} 74 °С при 14 мм рт. ст.; n_D²⁰ 1,4195. Вышекипящая фракция представляет собой дегидрацетовую кислоту.

2.6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

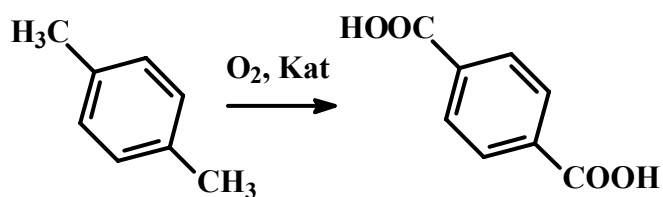
2.6.1. ОКИСЛЕНИЕ

2.6.1.1. АДИПИНОВЫЙ ДИАЛЬДЕГИД



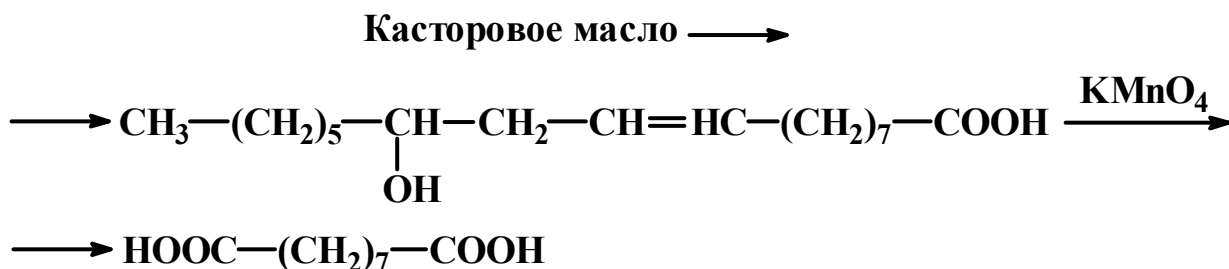
В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, газоподводящей трубкой и обратным холодильником, помешают 20 г циклогександиола, растворенного в 200 мл сухого бензола (бензол легко воспламеняется, пары его ядовиты!), и 50 г безводного K₂CO₃. Вытесняют из колбы воздух азотом и, продолжая пропускать азот, добавляют к смеси при энергичном перемешивании 75 г свежеприготовленного тетраацетата свинца порциями по 5 г (добавление производится через обратный холодильник и заканчивается в течение 1 ч). По окончании реакции смесь перемешивают еще 1 ч и фильтруют. Осадок промывают на фильтре 30 мл бензола и полученную вытяжку добавляют к фильтрату. Бензольный раствор высушивают над прокаленным CaCl₂, отгоняют бензол и остаток перегоняют в вакууме. Выход бесцветного адипинового диальдегида около 13 г (65 % от теоретического); T_{кип.} 68 – 70 °С при 3 мм рт. ст.; n_D²⁰ 1,4350.

2.6.1.2. ТЕРЕФТАЛЕВАЯ КИСЛОТА



В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и системой просасывания воздуха, помещают 25 мл ледяной уксусной кислоты, 10,6 г *n*-ксилола, 0,9 г ацетата кобальта и 0,4 г ацетата натрия. Реакционную массу нагревают до 90 °С, отмечают время и начинают просасывать через нее воздух. После начала выпадения осадка продолжают просасывание воздуха еще такое же время, какое прошло с начала окисления. Реакционную массу фильтруют горячей, осадок терефталевой кислоты промывают холодной водой и высушивают. Выход 8,5 г (50 % от теоретического). $T_{пл.}$ 427 °С (возг.).

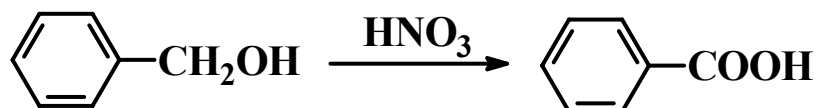
2.6.1.3. АЗЕЛАИНОВАЯ КИСЛОТА



В круглодонной колбе емкостью 100 мл растворяют 3 г КОН в 60 мл этилового спирта и к полученному раствору добавляют 11 г касторового масла. Смесь кипятят в течение 1,5 ч с обратным холодильником. Полученный раствор переливают в делительную воронку и добавляют раствор 3 мл концентрированной H_2SO_4 в 20 мл воды. Собирают верхний желтый слой, промывают его водой (2 раза по 20 мл) и переливают в круглодонную колбу емкостью 1 л с приготовленным заранее раствором 38 г KMnO_4 в 450 мл воды, нагретым до 35 °С. Остаток кислоты в делительной воронке смывают раствором 4 г КОН в 90 мл воды переносят в ту же колбу. Колбу соединяют с воздушным холодильником и несколько раз сильно встряхивают, затем помещают её в водяную баню и кипятят в течение 15 ч с обратным холодильником. Отфильтровывают раствор от осадка MnO_2 через фильтр, покрытый слоем мелкого чистого песка. К полученному фильтрату приливают раствор 7 мл концентрированной H_2SO_4 в 40 мл воды и снова фильтруют. Фильтрат упаривают (в стакане) с 2 г активированного угля до объема около 200 мл. Уголь отфильтровывают и фильтрат охлаждают. Выпавшие хлопья азелаиновой кислоты отфильтровывают и высушивают на воздухе. Маточный раствор

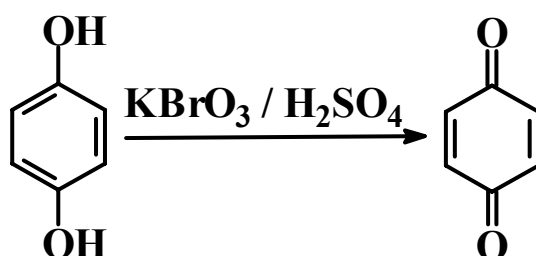
упаривают почти досуха, охлаждают, отфильтровывают выпавшее вещество, высушивают его и присоединяют к основной массе. Суммарный выход 2,5 г; $T_{пл.}$ 101 – 103 °С.

2.6.1.4. БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА



В трехгорлую колбу емкостью 50 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 5 мл (5,35 г) бензилового спирта и при нагревании на кипящей водяной бане и перемешивании добавляют по каплям в течение 20 мин 15 мл концентрированной HNO₃ (работа проводится под тягой!). Нагревание продолжают до исчезновения слоя бензилового спирта (выделяющиеся при этом окислы азота ядовиты!). Затем смеси дают охладиться до комнатной температуры и отфильтровывают выпавшую бензойную кислоту на стеклянном фильтре. Для полноты перенесения бензойной кислоты из реакционной колбы на фильтр колбу ополаскивают фильтратом. Перекристаллизовывают из минимального количества воды и высушивают на воздухе. Выход 4,8 г (79 % от теоретического); $T_{пл.}$ 120 °С.

2.6.1.5. *n*-БЕНЗОХИНОН



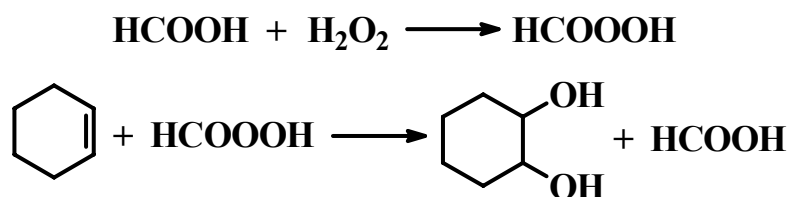
В колбу емкостью 200 мл наливают 100 мл воды, суспендируют в ней 10 г гидрохинона, затем вносят 5,5 г KBrO₃ и при перемешивании постепенно добавляют 5 мл 5 %-й H₂SO₄. Поместив в колбу термометр, нагревают ее на водяной бане до 45 °С. Твердые вещества при этом растворяются, а через 10 – 15 мин начинается реакция с образованием в качестве промежуточного продукта почти черного кристаллического хингидрона. Без дальнейшего подогревания температура самопроизвольно повышается до 75 °С. По окончании реакции (через 10 – 15 мин) черный цвет реакционной массы изменяется до ярко-желтого (цвет бензохинона). После охлаждения до 0 °С отфильтровывают хинон, промывают его небольшим количеством ледяной воды и высушивают. Выход *n*-бензохинона почти количественный; $T_{пл.}$ 116 °С.

2.6.1.6. ДИНИТРИЛ *цис,цис*-МУКОНОВОЙ КИСЛОТЫ



В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, газо-подводящей трубкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 300 мл абсолютного эфира (чрезвычайно легко воспламеняется!), насыщают его сухим азотом и прибавляют последовательно 30 г тетраацетата свинца и 3,2 г *o*-фенилендиамин. Реакционная смесь довольно быстро становится черной. Ее перемешивают при комнатной температуре 3 ч и оставляют на ночь. Затем содержимое колбы выливают в стакан и при механическом перемешивании добавляют насыщенный раствор NaHCO_3 до прекращения выделения пузырьков двуокси углерода. Органический слой отделяют, а водный экстрагируют эфиром (4 раза по 30 мл). Объединенные эфирные вытяжки и присоединяют к органическому слою и сушат над прокаленным Na_2SO_4 . Отгоняют эфир на водяной бане до объема 5 – 6 мл. Выливают остаток в стакан емкостью 25 – 50 мл и осторожно испаряют эфир током сухого воздуха (поблизости не должно быть горелок и электроплиток с открытой спиралью). Оставшееся твердое вещество очищают возгонкой в вакууме при 10 – 12 мм рт. ст., нагревая на силиконовой или глицериновой бане при 100 – 110 °С. Выход около 0,7 г (30 % от теоретического); $T_{\text{пл}}$ 128 – 129 °С.

2.6.1.7. *транс*-ЦИКЛОГЕКСАНДИОЛ-1,2

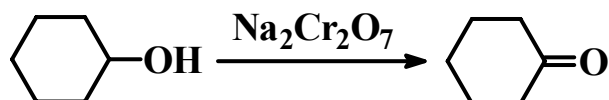


В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой, помещают смесь 100 мл 85 %-й муравьиной кислоты и 11,6 мл (13 г) 30 %-й перекиси водорода, затем в течение 5 мин прибавляют по каплям 8,2 г циклогексена (см. примечание) и заменяют капельную воронку термометром. Реакционная смесь самопроизвольно нагревается до 65 – 75 °С и становится гомогенной. Затем ее нагревают 2 ч при 65 – 75 °С на водяной бане. Берут пробу на содержание перекисей (с KI), при наличии перекисей продолжают нагревание. После полного разрушения перекисей отгоняют в вакууме избыток муравьиной кислоты и воды, а остаток нагревают на кипящей водяной бане в течение 45 мин с 50 мл 20 %-го раствора NaOH (для омыления образующегося формиата). Охлаждают, нейтрализуют 2 н. HCl (по универсальной индикаторной бумаге) и

упаривают на водяной бане в вакууме. Остаток несколько раз экстрагируют теплым этилацетатом. Из экстракта отгоняют растворитель, затем перегоняют в вакууме циклогександиол. Выход около 8 г (70 % от теоретического); $T_{\text{кип.}} 127 - 131 \text{ }^\circ\text{C}$ при 18 мм рт. ст.; $T_{\text{пл.}} 103 \text{ }^\circ\text{C}$.

Примечание. Ни в коем случае не следует увеличивать загрузки, так как при работе с большими количествами реакция легко может выйти из-под контроля и закончится взрывом!

2.6.1.8. ЦИКЛОГЕКСАНОН



В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают раствор 25 г циклогексанола в 30 мл эфира (эфир чрезвычайно легко воспламеняется!). Содержимое колбы охлаждают до $10 - 12 \text{ }^\circ\text{C}$. Окислительную смесь, приготовленную из 23 г $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (бихромат натрия можно заменить эквимольным количеством бихромата калия), 38 г H_2SO_4 (плот. 1.84 г/см^3) и 250 мл воды, охлаждают до $4 \text{ }^\circ\text{C}$ и прибавляют при перемешивании к раствору циклогексанола с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше $5 \text{ }^\circ\text{C}$. Раствор оставляют на ночь. На следующий день реакционную смесь перемешивают 3 ч при комнатной температуре. В делительной воронке отделяют верхний слой, нижний экстрагируют эфиром (4 раза по 50 мл). Эфирные вытяжки встряхивают с прокаленным K_2CO_3 и высушивают над Na_2SO_4 . Остаток после отгонки эфира перегоняют в вакууме. Выход около 21 г (85 % от теоретического); $T_{\text{кип.}} 41 - 45 \text{ }^\circ\text{C}$ при 9 мм рт. ст.; $n_D^{20} 1,4485$.

Аналогичным путем можно получить кетоны и из других вторичных спиртов: из октанола-2 – октанон-2 (выход 70 % от теоретического; $T_{\text{кип.}} 170 - 173 \text{ }^\circ\text{C}$; $n_D^{20} 1,4150$); из нонанола-5 – ди-*n*-бутилкетон (выход 70 % от теоретического; $T_{\text{кип.}} 89 - 91 \text{ }^\circ\text{C}$ при 25 мм рт. ст.; $n_D^{20} 1,4190$).

2.6.1.9. АДПИНОВАЯ КИСЛОТА

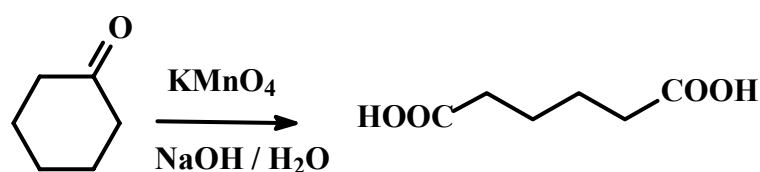
Метод А. Окисление циклогексанола азотной кислотой



В круглодонную колбу емкостью 200 мл помещают 85 мл 60 %-й азотной кислоты и нагревают ее до сильного кипения. К кипящей кислоте через воронку по каплям прибавляют 20 г циклогексанола. Тотчас же начинается энергичная реакция, сопровождающаяся обильным выделением окислов азо-

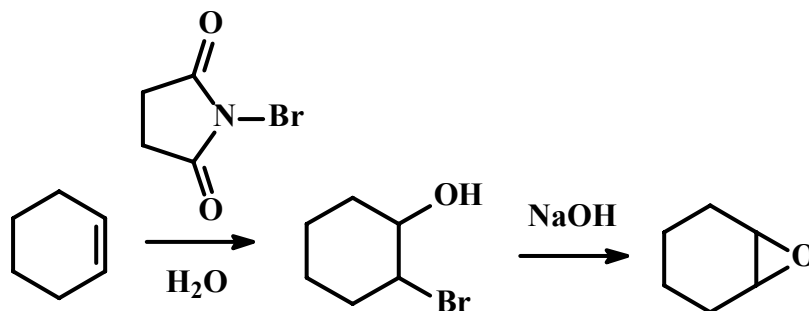
та (**Внимание:** окислы азота очень ядовиты, работать с интенсивной вытяжкой!). К концу реакции можно несколько увеличить скорость прибавления циклогексанола. После того как весь циклогексанол прибавлен, реакционную смесь кипятят еще 10 – 15 мин, затем переносят в стакан. Выделившуюся при охлаждении адипиновую кислоту отфильтровывают на фильтре Шотта, промывают 8 мл ледяной воды и сушат на воздухе. Выход около 15 г (50 % от теории). Полученная таким образом адипиновая кислота обычно бывает не вполне чистой и имеет желтоватую окраску. Вполне чистый продукт получают перекристаллизацией из 25 – 30 мл концентрированной HNO_3 (или из 50 %-го водного спирта). $T_{\text{пл.}}$ 149 – 151 °С

Метод Б. Окисление циклогексанола перманганатом калия.



В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную магнитной мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и термометром, помещают раствор 30,5 г перманганата калия в 200 мл воды и 9,8 г циклогексанола. Реакционную массу нагревают до 30 °С и добавляют 3 мл 10 %-го раствора NaOH . В результате реакции смесь разогревается до 45 °С, после чего ее выдерживают 20 мин при этой температуре, затем кипятят 20 мин и охлаждают. Проба на вытек не должна показывать наличия перманганата. В противном случае, избыток перманганата разлагают, добавляя бисульфит натрия. Осадок отфильтровывают, промывают водой, фильтрат упаривают до 70 мл, горячий раствор подкисляют конц. соляной кислотой до кислой реакции по конго. При охлаждении раствора до 0 °С кристаллизуется адипиновая кислота. Через 14 ч ее отфильтровывают, промывают 5 мл ледяной воды и высушивают. Выход 7,8 г (53 % от теоретического). $T_{\text{пл.}}$ 149 °С.

2.6.1.10. ЦИКЛОГЕКСЕНОКСИД

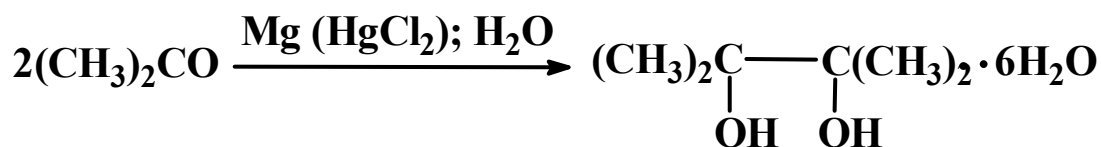


В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают смесь 35 мл циклогексена и

140 мл воды. При интенсивном перемешивании вносят порциями 70 г бромсукцинимида, следя за тем, чтобы реакционная смесь сильно не разогревалась. После прибавления всего бромсукцинимида смесь перемешивают еще 30 мин при комнатной температуре. Маслообразный нижний слой (бромгидрин) отделяют и быстро прикапывают при интенсивном перемешивании к раствору 15,7 г NaOH в 90 мл воды. Смесь перемешивают 1,5 ч при комнатной температуре и экстрагируют эфиром (3 × 25 мл). Объединенные эфирные вытяжки промывают водой (3 × 25 мл) и сушат прокаленным MgSO₄. Эфир отгоняют на водяной бане, остаток перегоняют при пониженном давлении, охлаждая приемник ледяной водой. Выход 25 г (74 % от теоретического). T_{кип.} 128 – 131 °C; n_D²⁰ 1,4530.

2.6.2. ВОССТАНОВЛЕНИЕ

2.6.2.1. ПИНАКОНГИДРАТ



В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 40 мл абсолютного бензола и 4 г магниевый стружек. Затем при перемешивании из капельной воронки вводят 1/4 – 1/5 часть раствора 4,5 г HgCl₂ (осторожно – яд!) в 40 мл абсолютного ацетона. Реакция начинается через 5 – 10 мин с помутнения раствора, после чего реакционная масса закипает. Если по истечении указанного времени реакция не начнется, колбу подогревают на водяной бане (бензол и ацетон легко воспламеняются, пары бензола ядовиты!). Оставшуюся часть раствора HgCl₂ в ацетоне вводят с такой скоростью, чтобы реакционная масса спокойно кипела.

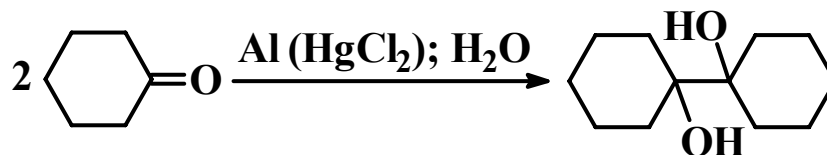
По окончании реакции колбу нагревают на водяной бане в течение 1 ч. Затем баню убирают, дают колбе несколько охладиться, вводят через капельную воронку 10 мл воды и снова нагревают смесь на водяной бане в течение 30 мин. Выпавший осадок Mg(OH)₂ (см. примечание) отделяют от еще теплой реакционной массы на воронке Бюхнера, снова помещают его в колбу, добавляют 30 мл бензола и нагревают на водяной бане при перемешивании в течение 10 – 15 мин. Описанные операции повторяют 2 – 3 раза.

Бензолные вытяжки, объединенные с основной частью реакционной массы, помещают в колбу Вюрца и отгоняют 2/3 объема бензола на водяной бане. Остаток переносят в стакан, добавляют 15 – 20 мл воды и хорошо перемешивают стеклянной палочкой, охладив смесь до 0 °C. Через некоторое время выпавший пинаконгидрат отфильтровывают на воронке со стеклянным пористым дном, хорошо отжимают от маточного раствора и высушивают на

воздухе. Выход 18 – 20 г (50 % от теоретического, в расчете на взятый магний); $T_{пл.}$ 46 – 47 °С.

Примечание. Осторожно! В осадке содержится металлическая ртуть. Её надо собрать в колбочку и сдать лаборанту.

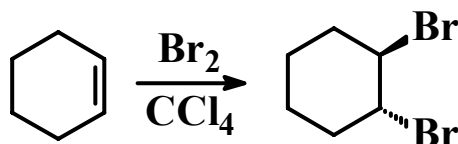
2.6.2.2. 1,1'-ДИОКСИДИЦИКЛОГЕКСИЛ (ПИНАКОН ИЗ ЦИКЛОГЕКСАНОНА)



В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником с хлор-кальциевой трубкой (должна свободно пропускать воздух) и мешалкой, помещают 12,5 г мелких свеженастроганных алюминиевых стружек и 100 мл сухого бензола, нагревают на электроплитке с закрытой спиралью до слабого кипения и при перемешивании сразу приливают раствор 6 г $HgCl_2$ (осторожно – яд!) в 50 г свежеперегнанного циклогексанона. Вскоре начинается реакция, сопровождающаяся вскипанием реакционной смеси и разогреванием колбы. По окончании реакции содержимое колбы кипятят в течение 2 ч, затем охлаждают, обрабатывают 40 мл воды (охлаждение в бане со льдом) и нагревают до кипения. Реакционную смесь в горячем состоянии фильтруют на воронке Бюхнера. Осадок снова переносят в колбу, добавляют 50 мл бензола (бензол легко воспламеняется, пары его ядовиты!), кипятят с обратным холодильником в течение 10 мин и затем опять фильтруют (в горячем состоянии). Такая обработка повторяется еще два раза. Соединенные бензольные вытяжки охлаждают смесью льда и соли. Выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе. Выход 15 г (30 % от теоретического); $T_{пл.}$ 122 – 123 °С.

2.7. РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНА ПО ДВОЙНОЙ СВЯЗИ

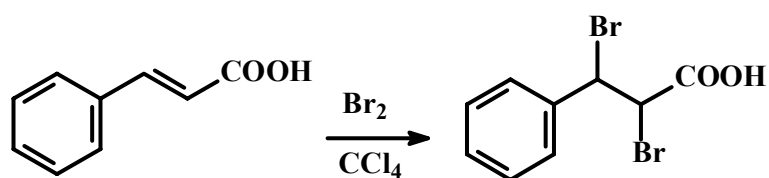
2.7.1. *транс*-1,2-ДИБРОМЦИКЛОГЕКСАН



В трехгорлой колбе ёмкостью 100 мл, снабженной мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и термометром, готовят раствор 10 г циклогексена в 30 мл четыреххлористого углерода (или хлороформа) и охла-

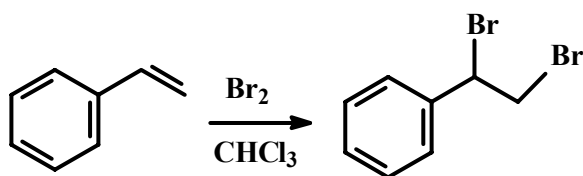
ждают до 0 °С. При температуре 0 – 5 °С и энергичном перемешивании прибавляют медленно по каплям раствора 18 г брома в 10 мл четыреххлористого углерода (или хлороформа). Температура должна поддерживаться в заданных границах. Необходимо следить также за тем, чтобы весь прибавленный бром успевал прореагировать (следят за обесцвечиванием раствора). После того как весь бром прореагировал, реакционную смесь переносят в круглодонную колбу и отгоняют растворитель на ротационном испарителе. Остаток встряхивают 5 мин с 20 %-м водным раствором КОН (в количестве 1/3 объема очищаемого продукта), разбавляют равным объемом воды, отмывают от щелочи и сушат безводным Na₂SO₄. Продукт перегоняют при пониженном давлении с использованием дефлегматора. Выход 28 г (95 % от теоретического). T_{кип.} 96 °С / 11 мм рт. ст.; n_D²⁰ 1,5540.

2.7.2. ДИБРОМКОРИЧНАЯ КИСЛОТА



В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 3 г коричной кислоты, 30 мл CCl₄ и доводят раствор до кипения. При перемешивании к раствору добавляют раствор 1 мл брома в 2 мл CCl₄. После добавления трети раствора брома начинает выделяться осадок дибромкоричной кислоты, что сопровождается выделением тепла. Во время бурной реакции нагревание следует прекратить, а затем продолжить еще 30 мин после окончания прибавления брома. Смесь охлаждают до 10 °С, отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством холодного CCl₄. Выход продукта 5,6 г (90 % от теоретического). T_{пл.} 197 – 204 °С.

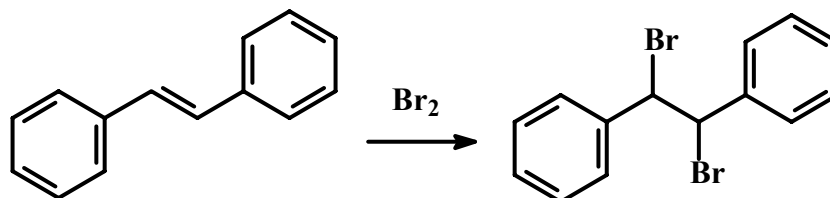
2.7.3. ДИБРОМСТИРОЛ



В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 50 мл, снабженную магнитной мешалкой, термометром, капельной воронкой и воздушным холодильником, помещают раствор 5 г стирола в 7 мл хлороформа и при интенсивном перемешивании и охлаждении добавляют раствор 8,4 г брома в 7 мл хлороформа. Температура смеси не должна быть выше 15 °С (**Внимание:** при температуре ниже 5 °С реакционная масса твердеет, перемешивание невоз-

можно!). После добавления брома реакцию смесь выдерживают 1 ч при 20 °С, затем растворитель отгоняют до постоянной массы продукта. Выход 12 – 13 г (близок к количественному). $T_{\text{кип.}}$ 133 °С / 19 мм рт. ст.; $T_{\text{пл.}}$ 74 °С.

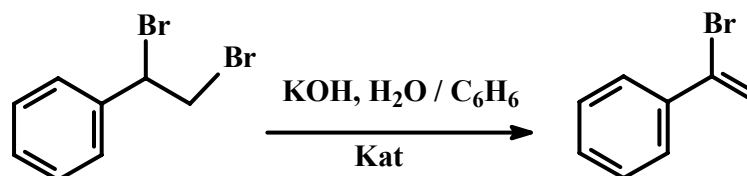
2.7.4. мезо-ДИБРОМСТИЛЬБЕН



В трехгорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную магнитной мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 4,5 г *транс*-ситльбена и 75 мл эфира. К этому раствору в течение 10 мин при энергичном перемешивании прикапывают 1,4 мл брома. Через 5 мин после начала прибавления начинается выделение белого осадка. Перемешивание продолжают в течение 1 ч после окончания прибавления брома. Осадок отфильтровывают и промывают на фильтре эфиром (2 × 5 мл) до обесцвечивания. Выход дибромстильбена 6,8 г (80 % от теоретического). $T_{\text{пл.}}$ 235 – 237 °С.

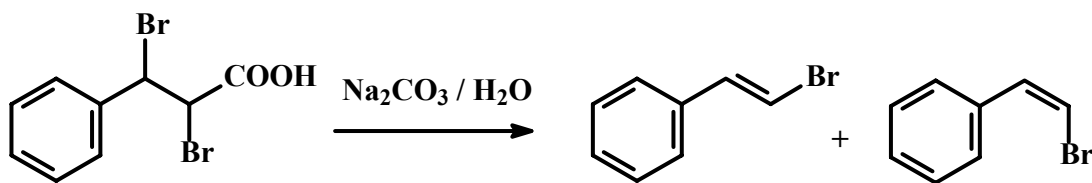
2.8. РЕАКЦИИ ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЯ

2.8.1. α -БРОМСТИРОЛ



В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещают 13,6 г дибромстирола и 20 мл бензола. К полученному раствору добавляют раствор 13,2 г КОН в 20 мл воды и 0,5 г триэтилбензиламмония хлорида в качестве катализатора межфазного переноса. Смесь кипятят в течение 3 ч при интенсивном перемешивании. По окончании реакции бензольный раствор отделяют, промывают водой и насыщенным раствором NaCl, сушат безводным MgSO_4 . Смесь переносят в колбу для перегонки, сначала отгоняют бензол, затем под вакуумом отгоняют α -бромстирол. Выход 7,5 г (85 % от теоретического). $T_{\text{кип.}}$ 80 – 83 °С / 10 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,5880.

2.8.2. ω-БРОМСТИРОЛ (смесь *цис*- и *транс*-изомеров)



В круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 15 г дибромкоричной кислоты и 90 мл 10 %-го раствора соды и кипятят в течение 1,5 ч. Выпавшее на дне колбы желтое масло отделяют в делительной воронке, а водный слой экстрагируют 10 мл эфира. Объединенные органические вытяжки промывают водой и высушивают над CaCl_2 . Эфир отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме с добавлением 1 – 2 кристаллов гидрохинона. Получают 6 г (67 % от теоретического) ω-бромстирола в виде смеси изомеров. $T_{\text{кип.}}$ 100 – 108 °С / 20 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,5997 – 1,6093.

3. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ И СОСТАВЛЕНИЕ ОТЧЕТА

Перед выполнением лабораторной работы студент должен предварительно теоретически проработать вопросы, связанные с синтезом того или иного соединения. Это необходимо для сознательного понимания процессов, происходящих во время реакций, принятия необходимых мер техники безопасности и охраны труда. До начала выполнения работы студент должен пройти собеседование по теоретическим и практическим вопросам, после чего преподаватель разрешает приступить к работе, проверив правильность выполненных расчетов и утвердить план работы.

Лабораторный журнал должен быть аккуратно оформлен, используется при его заполнении только правая страница.

Рекомендуется следующая форма заполнения лабораторного журнала.

РАБОТА №

Дата

Синтез(наименование синтезируемого вещества).....

Химизм процесса:- приводятся уравнения основной и побочных химических реакций, протекающих в ходе синтеза.

Таблица 1

Характеристика и расчет исходных реагентов

Исходные вещества				Количество веществ			Избыток	
название реагента и формула	мол. масса	константы	концентрация, %	по теор., моль	по методике		мол.	%
					моль	г /мл		
Этанол (C ₂ H ₅ OH)	49	T _{кип} 78,4°C	100	0,1	0,1	4,9 г	-	-
Уксусная кислота CH ₃ COOH и т. д.	60	T _{кип} 118°C	100	0,1	0,2	12 г	0,1	100

План работы

В плане по пунктам перечисляются все операции синтеза с указанием веществ и условий проведения реакций, при необходимости отмечаются вопросы техники безопасности, например, работа под тягой, нагревание на масляной бане, охлаждение и т. д.

Приводится рисунок лабораторной установки.

Отчет о выполнении синтеза

Отчет составляется во время выполнения синтеза. Он отражает наблюдения за ходом синтеза, замечания об отступлениях от намеченного плана, причину этих отступлений и их последствия.

Идентификацию синтезированных соединений проводят, сравнивая их $T_{\text{пл}}$, $T_{\text{кип}}$, $T_{\text{разл}}$, n_D^{20} с литературными данными.

Полученные данные сводятся в таблицу.

Таблица 2.

Характеристика синтезированного вещества

Наименование и структурная формула	Молекулярная масса	Внешний вид	Физические константы вещества* $T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ $T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$ $T_{\text{разл}}, ^\circ\text{C}$ n_D^{20}	Выход		
				г	% от теории	% от указанного в практикуме

*Приводятся характеристики **полученного** вещества!

После оформления отчет и синтезированное вещество сдаются преподавателю.

4. РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. 4-е изд., перераб. и доп. / Н.Н. Лебедев – М.: Альянс, 2013. – 592 с.
2. Тимофеев, В.С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза / В.С. Тимофеев, А.А. Серафимов – М.: Высшая школа, 2003. – 536 с.
3. Одабашян, Г.В. Лабораторный практикум по технологии основного органического и нефтехимического синтеза / Г.В. Одабашян, В.Ф. Швец – М.: Химия, 1992. – 240 с.
4. Рейхсфельд, В.О. Лабораторный практикум по технологии основного органического синтеза / В.О. Рейхсфельд, В.Л. Рубан, И.Е. Саратов, В.В. Королько – Л.: Химия, 1966. – 320 с.
5. Теренин, В.И. Практикум по органической химии / В.И. Теренин, М.В. Ливанцов, Л.И. Ливанцова, Е.Д. Матвеева, П.В. Ивченко, И.Э. Нифантьев; под ред. Н.С. Зефирова – М.: БИНОМ, 2010. – 568 с.

5. ПРИЛОЖЕНИЕ

ПЛОТНОСТИ И КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

1. Серная кислота

Плотность при 15° С, г/см ³	Содержание H ₂ SO ₄		Плотность при 15° С, г/см ³	Содержание H ₂ SO ₄		Плотность при 15° С, г/см ³	Содержание H ₂ SO ₄	
	%	г/л		%	г/л		%	г/л
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,000	0,09	0,9	1,145	20,26	232,0	1,290	38,03	490,4
1,005	0,95	9,5	1,150	20,91	240,4	1,295	38,61	500,0
1,010	1,57	15,9	1,155	21,55	248,9	1,300	39,19	509,5
1,015	2,30	23,3	1,160	22,19	257,4	1,305	39,77	519,1
1,020	3,03	30,9	1,165	22,83	266,0	1,310	40,35	528,7
1,025	3,76	38,5	1,170	23,47	274,6	1,315	40,93	538,3
1,030	4,49	46,2	1,175	24,12	283,4	1,320	41,50	547,8
1,035	5,23	54,0	1,180	24,76	292,2	1,325	42,08	557,4
1,040	5,96	62,0	1,185	25,40	301,0	1,330	42,66	567,0
1,045	6,67	69,7	1,190	26,04	309,9	1,335	43,20	576,6
1,050	7,37	77,4	1,195	26,68	318,9	1,340	43,74	586,2
1,055	8,07	85,2	1,200	27,32	327,8	1,345	44,28	595,8
1,060	8,77	93,0	1,205	27,95	336,8	1,350	44,82	605,2
1,065	9,47	100,9	1,210	28,58	345,8	1,355	45,35	614,6
1,070	10,19	109,0	1,215	29,21	354,9	1,360	45,88	624,0
1,075	10,90	117,1	1,220	29,84	364,1	1,365	46,41	633,5
1,080	11,60	124,8	1,225	30,48	373,3	1,370	46,94	643,1
1,085	12,30	133,5	1,230	31,11	382,6	1,375	47,47	652,7
1,090	12,99	141,6	1,235	31,70	391,5	1,380	48,00	662,4
1,095	13,67	149,7	1,240	32,28	400,3	1,385	48,53	672,1
1,100	14,35	157,9	1,245	32,86	409,0	1,390	49,06	681,9
1,105	15,03	166,1	1,250	33,43	417,9	1,395	49,59	691,8
1,110	15,71	174,4	1,255	34,00	426,7	1,400	50,11	701,6
1,115	16,36	182,5	1,260	34,57	435,6	1,405	50,63	711,4
1,120	17,01	190,6	1,265	35,14	444,5	1,410	51,15	721,2
1,125	17,66	198,7	1,270	35,71	453,5	1,415	51,66	731,0
1,130	18,31	206,9	1,275	36,29	462,7	1,420	52,15	740,5
1,135	18,96	215,2	1,280	36,87	471,9	1,425	52,63	750,0
1,140	19,61	223,6	1,285	37,45	481,2	1,430	53,11	759,5
1,435	53,59	769,0	1,615	70,00	1131	1,795	86,30	1549
1,440	54,07	778,6	1,620	70,42	1141	1,800	86,92	1564
1,445	54,55	788,2	1,625	70,85	1151	1,805	87,60	1581
1,450	55,03	797,9	1,630	71,27	1162	1,810	88,30	1598

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,455	55,50	807,5	1,635	71,72	1172	1,815	89,16	1618
1,460	55,97	817,2	1,640	72,12	1182	1,820	90,05	1639
1,465	56,43	826,7	1,645	72,55	1193	1,821	90,20	1643
1,470	56,90	836,4	1,650	72,96	1204	1,822	90,40	1647
1,475	57,37	846,2	1,655	73,40	1215	1,823	90,60	1651
1,480	57,83	855,9	1,660	73,81	1225	1,824	90,80	1656
1,485	58,28	865,5	1,665	74,24	1236	1,825	91,00	1661
1,490	58,74	875,2	1,670	74,66	1246	1,826	91,25	1666
1,495	59,22	885,3	1,675	75,08	1257	1,827	91,50	1671
1,500	59,70	895,5	1,680	75,50	1268	1,828	91,70	1676
1,505	60,18	905,7	1,685	75,94	1278	1,829	91,90	1681
1,510	60,65	915,8	1,690	76,38	1289	1,830	92,10	1686
1,515	61,12	926,0	1,695	76,76	1301	1,831	92,43	1692
1,520	61,59	936,2	1,700	77,17	1312	1,832	92,70	1698
1,525	62,06	946,4	1,705	77,60	1323	1,833	92,97	1704
1,530	62,53	956,7	1,710	78,04	1334	1,834	93,25	1710
1,535	63,00	967,1	1,715	78,48	1346	1,835	93,56	1716
1,540	63,43	976,8	1,720	78,92	1357	1,836	93,80	1722
1,545	63,85	986,5	1,725	79,36	1369	1,837	94,25	1730
1,550	64,26	996,0	1,730	79,80	1381	1,838	94,60	1739
1,555	64,67	1006	1,735	80,24	1392	1,839	95,00	1748
1,560	65,20	1017	1,740	80,68	1404	1,8400	95,60	1759
1,565	65,05	1027	1,745	81,12	1416	1,8405	95,95	1765
1,570	66,09	1038	1,750	81,56	1427	1,8410	96,38	1774
1,575	66,53	1048	1,755	82,00	1439	1,8415	97,35	1792
1,580	66,95	1058	1,760	82,44	1451	1,8410	98,20	1808
1,585	67,40	1068	1,765	83,01	1465	1,8405	98,52	1814
1,590	67,83	1078	1,770	83,51	1478	1,8400	98,72	1816
1,595	68,26	1089	1,775	84,02	1491	1,8495	98,77	1817
1,600	68,70	1099	1,780	84,50	1505	1,8390	99,12	1823
1,605	69,13	1110	1,785	85,10	1519	1,8385	99,31	1826
1,610	69,56	1120	1,790	85,70	1534	1,8370	100,0	1847

2.Олеум

SO ₃ , своб., %	SO ₃ , общ., %	H ₂ SO ₄ , %	Плотность при 20 ⁰ С	SO ₃ , своб., %	SO ₃ , общ., %	H ₂ SO ₄ , %	Плотность при 20 ⁰ С
1	2	3	4	5	6	7	8
0	81,63	100,00	1,8305	33	87,69	107,43	1,944
1	81,82	100,23	(1,844)	34	87,88	107,65	1,947
2	82,00	100,45	(1,846)	35	88,06	107,88	1,950
3	82,18	100,68	(1,848)	36	88,24	108,10	1,953
4	82,37	100,90	(1,850)	37	88,43	108,33	1,956

1	2	3	4	5	6	7	8
5	82,55	101,13	(1,853)	38	88,61	108,55	1,960
6	82,73	101,35	1,855	39	88,80	108,78	1,963
7	82,92	101,58	1,858	40	88,98	109,00	1,965
8	83,10	101,80	1,861	41	89,16	109,23	1,968
9	83,28	102,03	1,864	42	89,35	109,45	1,970
10	83,47	102,25	1,867	43	89,53	109,68	1,972
11	83,65	102,48	1,870	44	89,71	109,90	1,975
12	83,84	102,70	1,873	45	89,90	110,13	1,978
13	84,02	102,93	1,877	46	90,08	110,35	1,980
14	84,20	103,15	1,880	47	90,26	110,58	1,983
15	84,39	103,38	1,884	48	90,45	110,80	1,986
16	84,57	103,60	1,887	49	90,63	111,03	1,988
17	84,75	103,84	1,891	50	90,82	111,25	1,989
18	84,94	104,05	1,894	51	91,00	111,48	1,991
19	85,12	104,28	1,898	52	91,18	111,70	1,993
20	85,31	104,50	1,902	53	91,37	111,92	1,994
21	85,49	104,73	1,906	54	91,55	112,15	1,995
22	85,67	104,95	1,909	55	91,73	112,38	1,997
23	85,86	105,18	1,912	56	91,92	112,60	1,998
24	86,04	105,40	1,915	57	92,10	112,82	1,999
25	86,22	105,63	1,918	58	92,29	113,05	2,000
26	86,41	105,85	1,922	59	92,47	113,28	2,000
27	86,59	106,08	1,925	60	92,65	113,50	2,000
28	86,77	106,30	1,928	61	92,84	113,72	2,001
29	86,96	106,53	1,932	62	93,02	113,95	2,001
30	87,33	106,98	1,935	63	93,20	114,18	2,001
31	87,51	107,20	1,938	64	93,39	114,40	2,001
32	87,69	107,43	1,941	65	93,57	114,62	2,001

3. Соляная кислота

Плотность при 20 °С, г/см ³	Содержание HCl		Плотность при 20 °С, г/см ³	Содержание HCl	
	%	г/л		%	г/л
1,000	0,36	3,6	1,105	21,4	236,0
1,005	1,36	13,67	1,110	22,3	2247,9
1,010	2,36	23,84	1,115	23,3	259,7
1,015	3,37	34,21	1,120	24,3	271,6
1,020	4,39	44,78	1,125	25,2	283,7
1,025	5,41	55,45	1,130	26,2	296,1
1,030	6,43	66,23	1,135	27,2	308,5
1,035	7,46	77,21	1,140	28,2	321,3
1,040	8,49	88,30	1,145	29,2	334,0
1,045	9,51	99,38	1,150	30,1	346,6
1,050	10,5	110,5	1,155	31,1	359,7

1	2	3	4	5	6
1,055	11,5	121,5	1,160	32,1	372,8
1,060	12,5	132,6	1,165	33,2	386,3
1,065	13,5	143,8	1,170	34,2	399,9
1,070	14,5	155,0	1,175	35,2	413,6
1,075	15,5	166,4	1,180	36,2	427,5
1,080	16,5	177,9	1,185	37,3	441,7
1,085	17,5	189,3	1,190	38,3	456,0
1,090	18,4	200,9	1,195	39,37	470,5
1,095	19,4	212,5	1,198	40,0	479,2
1,100	20,4	224,3			

4. Азотная кислота

Плотность при 20 °С, <i>г/см³</i>	Содержание HNO ₃		Плотность при 20 °С, <i>г/см³</i>	Содержание HNO ₃	
	%	<i>г/л</i>		%	<i>г/л</i>
1	2	3	4	5	6
1,000	0,33	3,3	1,035	6,66	68,9
1,005	1,26	12,6	1,040	7,53	78,3
1,010	2,16	21,9	1,045	8,40	87,8
1,015	3,07	31,2	1,050	9,26	97,2
1,020	3,98	40,6	1,055	10,1	106,8
1,025	4,88	50,1	1,060	11,0	116,3
1,030	5,78	59,6	1,065	11,8	125,8
1,070	12,7	135,4	1,255	41,4	1,430
1,075	13,5	144,9	1,260	42,1	531
1,080	14,3	154,6	1,265	42,9	542,9
1,085	15,1	164,2	1,270	43,7	554,9
1,090	16,0	173,9	1,275	44,5	567,1
1,095	16,8	183,5	1,280	45,3	579,5
1,100	17,6	193,4	1,285	46,1	591,9
1,105	18,4	203,2	1,290	46,9	604,4
1,110	19,2	213,0	1,295	47,6	616,8
1,115	20,0	223,0	1,300	48,4	629,5
1,120	20,8	232,9	1,305	49,2	642,2
1,125	21,6	242,9	1,310	50,0	655,0
1,130	22,4	252,9	1,315	50,9	668,7
1,135	23,2	262,9	1,320	51,7	682,6
1,140	23,9	272,9	1,325	52,7	696,4
1,145	24,7	282,9	1,330	53,4	710,4
1,150	25,5	293,0	1,335	54,3	724,5
1,155	26,2	303,1	1,340	55,1	738,7
1,160	27,0	313,2	1,345	56,0	753,7

1	2	3	4	5	6
1,165	27,8	323,4	1,350	57,0	768,8
1,170	28,5	333,6	1,355	57,9	784,1
1,175	29,3	343,7	1,360	58,8	799,4
1,180	30,0	354,0	1,365	59,7	814,8
1,185	30,7	364,3	1,370	60,7	831,2
1,190	31,5	374,5	1,375	61,7	848,2
1,195	32,2	384,9	1,380	62,7	865,3
1,200	32,9	395,4	1,385	63,7	882,5
1,205	33,7	405,8	1,390	64,7	899,9
1,210	34,4	416,4	1,395	65,8	918,5
1,215	35,2	427,2	1,400	67,0	937,6
1,220	35,9	438,4	1,405	68,1	956,8
1,225	36,7	449,6	1,410	69,2	976,1
1,230	37,5	461,0	1,415	70,4	996,0
1,235	38,3	472,4	1,420	71,6	1017,2
1,240	39,0	482,9	1,425	72,9	1038,3
1,245	39,8	495,5	1,430	74,1	1059,5
1,250	40,6	507,3	1,435	75,4	1081,3
1,440	76,7	1104,6	1,480	89,1	1318,2
1,445	78,1	1128,1	1,485	91,1	1353,3
1,450	79,4	1151,7	1,490	93,5	1393,0
1,455	80,9	1176,8	1,495	95,5	1427,1
1,460	82,4	1209,9	1,500	96,7	1451,0
1,465	83,9	1229,3	1,505	98,0	1474,8
1,470	85,5	1256,9	1,510	99,3	1498,8
1,475	87,3	1287,5	1,513	100,0	1513,0

5. Уксусная кислота

Плотность при 20 °С, <i>г/см³</i>	Содержание СН ₃ СООН		Плотность при 20 °С, <i>г/см³</i>	Содержание СН ₃ СООН	
	%	<i>г/л</i>		%	<i>г/л</i>
1	2	3	4	5	6
0,9996	1	9,996	1,0301	23	236,9
1,0012	2	20,02	1,0313	24	247,5
1,0025	3	30,08	1,0326	25	258,2
1,0040	4	40,16	1,0338	26	268,8
1,0055	5	50,28	1,0349	27	279,4
1,0069	6	60,41	1,0361	28	290,1
1,0083	7	70,58	1,0372	29	300,8
1,0097	8	80,78	1,0384	30	311,5
1,0111	9	91,00	1,0395	31	322,2
1,0125	10	101,3	1,0406,	32	333,0
1,0139	11	111,5	1,0417	33	343,8

1	2	3	4	5	6
1,0154	12	121,8	1,0428	34	354,6
1,0168	13	132,2	1,0438	35	365,3
1,0182	14	142,5	1,0449	36	376,2
1,0195	15	152,9	1,0459	37	387,0
1,0209	16	163,3	1,0469	38	397,8
1,0223	17	173,8	1,0479	39	408,7
1,0236	18	184,2	1,0488	40	419,5
1,0250	19	194,8	1,0498	41	430,4
1,0263	20	205,3	1,0507	42	441,3
1,0276	21	215,8	1,0516	43	452,2
1,0288	22	226,3	1,0525	44	463,1
1,0534	45	474,0	1,0693	73	780,6
1,0542	46	484,9	1,0694	74	791,4
1,0551	47	495,9	1,0696	75	802,2
1,0559	48	506,8	1,0698	76	813,0
1,0567	49	517,8	1,0699	77	823,8
1,0575	50	528,8	1,0700	78	834,5
1,0582	51	539,7	1,0700	79	845,3
1,0590	52	550,7	1,0700	80	856,0
1,0597	53	561,6	1,0699	81	866,6
1,0604	54	572,6	1,0698	82	877,2
1,0611	55	583,6	1,0696	83	887,8
1,0618	56	594,6	1,0693	84	898,2
1,0624	57	605,6	1,0689	85	908,6
1,0631	58	616,6	1,0685	86	918,9
1,0637	59	627,6	1,0680	87	929,2
1,0642	60	638,5	1,0675	88	939,4
1,0648	61	649,5	1,0668	89	949,5
1,0653	62	660,5	1,0661	90	959,5
1,0658	63	671,5	1,0652	91	969,3
1,0662	64	682,4	1,0643	92	979,2
1,0666	65	693,3	1,0632	93	988,8
1,0671	66	704,3	1,0619	94	998,2
1,0675	67	715,2	1,0605	95	1007,0
1,0678	68	726,1	1,0588	96	1016,0
1,0682	69	737,1	1,0570	97	1025,0
1,0685	70	748,0	1,0549	98	1034,0
1,0687	71	758,8	1,0524	99	1042,0
1,0690	72	769,7	1,0498	100	1050,0

Примечание. Максимум плотности уксусной кислоты соответствует 78 %, поэтому значениям плотности уксусной кислоты 1,0498 г/см³ отвечают две различные концентрации кислоты. В связи с этим при определении концентрации кислоты по ее плотности необходимо знать – выше или ниже кон-

центрация кислоты 78 %. Это устанавливается добавлением к уксусной кислоте небольшого количества воды: если плотность возрастает – кислота крепче 78 %-й, если уменьшается – слабее 78 %-й.

6. Гидроксид натрия

Плотность при 20 °С, г/см ³	Содержание NaOH		Плотность при 20 °С, г/см ³	Содержание NaOH	
	%	г/л		%	г/л
1	2	3	4	5	6
1,000	0,16	1,6	1,165	15,1	175,8
1,005	0,60	6,1	1,170	15,5	181,8
1,010	1,05	10,6	1,175	16,0	187,9
1,015	1,49	15,1	1,180	16,4	194,0
1,020	1,94	19,8	1,185	16,9	200,2
1,025	2,39	24,4	1,190	17,4	206,4
1,030	2,84	29,2	1,195	17,8	212,7
1,035	3,30	34,0	1,200	18,3	219,0
1,040	3,75	38,8	1,205	18,7	225,4
1,045	4,20	43,9	1,210	19,2	231,8
1,050	4,67	48,9	1,215	19,6	238,3
1,055	5,11	53,9	1,220	20,1	244,9
1,060	5,55	59,0	1,225	20,5	251,4
1,065	6,01	64,1	1,230	21,0	258,0
1,070	6,48	69,2	1,235	21,4	264,8
1,075	6,92	74,5	1,240	21,9	271,5
1,080	7,38	79,7	1,245	22,4	278,3
1,085	7,82	84,9	1,250	22,8	285,2
1,090	8,28	90,3	1,255	23,3	292,1
1,095	8,74	95,6	1,260	23,7	299,0
1,100	9,19	101,1	1,265	24,2	306,0
1,105	9,65	106,6	1,270	24,7	313,0
1,110	10,1	112,1	1,275	25,1	320,0
1,115	10,6	117,7	1,280	25,6	327,1
1,120	11,0	123,3	1,285	26,0	334,3
1,125	11,5	129,0	1,290	26,5	341,6
1,130	11,9	134,7	1,295	26,9	348,9
1,135	12,4	140,4	1,300	27,4	356,2
1,140	12,8	146,2	1,305	27,9	363,7
1,145	13,3	152,0	1,310	28,3	371,1
1,150	13,7	157,9	1,315	28,8	378,6
1,155	14,2	163,8	1,320	29,3	386,2
1,160	14,6	169,8	1,325	29,7	393,9
1,330	30,2	401,6	1,435	40,5	581,2
1,335	30,7	409,2	1,440	41,0	590,8
1,340	31,1	417,2	1,445	41,6	600,4

1	2	3	4	5	6
1,345	31,6	425,2	1,150	42,1	610,0
1,350	32,1	433,2	1,455	42,6	619,6
1,355	32,6	441,2	1,460	43,1	629,6
1,360	33,1	449,6	1,465	43,6	639,2
1,365	33,5	458,0	1,470	44,2	649,2
1,370	34,0	466,0	1,475	44,7	659,2
1,375	34,5	474,4	1,480	45,2	669,2
1,380	35,0	483,2	1,485	45,8	679,2
1,385	35,5	491,6	1,490	46,3	689,2
1,390	36,0	500,4	1,495	46,8	699,2
1,395	36,5	509,2	1,500	47,3	710,0
1,400	37,0	518,0	1,505	47,9	720,0
1,405	37,5	526,8	1,510	48,4	730,4
1,410	38,0	535,6	1,515	48,9	740,8
1,415	38,5	544,4	1,520	49,4	751,2
1,420	39,0	553,6	1,525	50,0	762,0
1,425	39,5	562,8	1,530	50,5	772,4
1,430	40,0	572,0			

7. Гидроксид калия

Плотность при 20 °С, г/см ³	Содержание КОН		Плотность при 20 °С, г/см ³	Содержание КОН	
	%	г/л		%	г/л
1	2	3	4	5	6
1,000	0,20	2,0	1,045	5,12	53,5
1,005	0,74	7,5	1,050	5,66	59,4
1,010	1,3	13,1	1,055	6,20	65,4
1,015	1,84	18,7	1,060	6,74	71,4
1,020	2,38	24,3	1,065	7,28	77,5
1,025	2,93	30,0	1,070	7,82	83,7
1,030	3,47	35,8	1,075	8,36	89,9
1,035	4,03	41,7	1,080	8,89	96,0
1,040	4,58	47,6	1,085	9,43	102,3
1,090	9,96	108,6	1,275	28,8	366,8
1,095	10,5	114,9	1,280	29,3	374,4
1,100	11,0	121,3	1,285	29,7	382,0
1,105	11,6	127,7	1,290	30,2	389,7
1,110	12,1	134,1	1,295	30,7	397,3
1,115	12,6	140,6	1,300	31,2	405,0
1,120	13,1	147,2	1,305	31,6	412,6
1,125	13,7	153,7	1,310	32,1	420,4
1,130	14,2	160,4	1,315	32,6	428,2
1,135	14,7	166,9	1,320	33,0	436,0

1	2	3	4	5	6
1,140	15,2	173,5	1,325	33,5	443,9
1,145	15,7	180,2	1,330	34,0	451,8
1,150	16,3	187,5	1,335	34,4	459,6
1,155	16,8	193,8	1,340	34,9	367,7
1,160	17,3	200,6	1,345	35,4	475,6
1,165	17,8	207,5	1,350	35,8	438,6
1,170	18,3	214,3	1,355	36,3	491,6
1,175	18,8	221,4	1,360	36,7	499,6
1,180	19,4	228,3	1,365	37,2	507,6
1,185	19,9	235,3	1,370	37,7	515,8
1,190	20,4	242,4	1,375	38,2	524,0
1,195	20,9	249,5	1,380	38,6	523,1
1,200	21,4	256,6	1,385	39,0	540,1
1,205	21,9	263,7	1,390	39,5	548,5
1,210	22,4	270,8	1,395	39,9	556,9
1,215	22,9	278,0	1,400	40,4	565,2
1,220	23,4	285,2	1,405	40,8	573,5
1,225	23,9	292,4	1,410	41,3	581,8
1,230	24,4	299,8	1,415	41,7	590,2
1,235	24,9	307,0	1,420	42,2	598,6
1,240	25,4	314,5	1,425	42,6	607,1
1,245	25,9	321,8	1,430	43,0	615,5
1,250	26,3	329,3	1,435	43,5	623,9
1,255	26,8	336,7	1,440	43,9	632,5

**Результаты изменения цвета реактивных бумаг
от действия кислот и щелочей**

Реактивная бумага	Среда				
	сильно-кислая	слабо-кислая	слабо-щелочная	щелочная	сильно-щелочная
Красная бумага конго	Синеет	Не меняет цвета			
Синяя лакмусовая бумага	Краснеет		Не меняет цвета		
Красная лакмусовая бумага	Не меняет цвета		Синеет		
Желтая тиазоловая бумага	Не меняет цвета				Краснеет

Оглавление

Введение	3
1. Меры безопасности при синтезе органических веществ	4
1.1. Общие правила поведения и работы в лаборатории	4
1.2. Порядок работы с химическими веществами	6
1.2.1. Вещества, обладающие токсическим действием	6
1.2.2. Профилактические меры при работе с веществами, обладающими токсическим действием	8
1.2.3. Легковоспламеняющиеся вещества	9
1.2.4. Вещества, вызывающие химические ожоги	14
1.2.5. Взрывоопасные вещества и смеси	17
1.2.6. Опасные вещества, наиболее часто используемые в учебных лабораториях	18
1.3. Правила обращения с лабораторной посудой и изделиями из стекла	24
2. Препаративная часть	27
2.1. Реакции нуклеофильного замещения у алифатического атома углерода	27
2.1.1. Синтез простых эфиров	27
2.1.1.1. Бензилэтиловый эфир	27
2.1.1.2. Бенздиоксан	27
2.1.1.3. <i>n</i> -Бутилэтиловый эфир	28
2.1.1.4. Ди- <i>n</i> -бутиловый эфир	28
2.1.1.5. Диэтилацеталь ацетальдегида (ацеталь)	29
2.1.1.6. Диизоамиловый эфир	30
2.1.1.7. Этиленацеталь бензальдегида (2-фенилдиоксолан-1,3)	30
2.1.1.8. Этиленкеталь циклогексанона	31
2.1.1.9. 1,4-Диоксан	31
2.1.2. Синтез сложных эфиров	32
2.1.2.1. Диацетат фурфурола	32
2.1.2.2. Диэтилоксалат	32
2.1.2.3. Диэтилсукцинат	32
2.1.2.4. (Октил-2)-фталат	33
2.1.2.5. Этилформиат	34
2.1.2.6. Этилацетат	34
2.1.2.7. Бутилацетат	34
2.1.2.8. 3-Метилбутилсалицилат (орхидея, трефоль)	35
2.1.2.9. <i>n</i> -Бутилнитрит	35
2.1.2.10. Диэтиловый эфир адипиновой кислоты	36
2.2. Получение алкилгалогенидов, их гидролиз и взаимодействие с солями некоторых минеральных кислот	36
2.2.1. Получение алкилгалогенидов	36
2.2.1.1. α,γ -Дихлоргидрин глицерина	36
2.2.1.2. Иодоформ	37
2.2.1.3. Бромацетофенон	37

2.2.1.4. Хлорциклогексан	38
2.2.1.5. 1-Бромбутан	38
2.2.1.6. 2-Хлорпропан	39
2.2.2. Гидролиз алкилгалогенидов и взаимодействие их с солями некоторых минеральных кислот	39
2.2.2.1. Бензильдегид	39
2.2.2.2. Дибензилсульфид	40
2.2.2.3. Диэтиловый эфир тиоуксусной кислоты	41
2.3. Аминирование	41
2.3.1. α -Аминомасляная кислота	41
2.3.2. <i>n</i> -Бутиламин	42
2.3.3. Фурфурилдиэтиламин	42
2.3.4. Бензиламин	43
2.4. Реакции конденсации с участием альдегидов и кетонов	44
2.4.1. Коричная кислота	44
2.4.2. 3-(2-Фурил)акриловая кислота	45
2.4.3. Окись мезитила	45
2.4.4. ϵ -Капролактан	46
2.4.5. 2,2-Диметил-1,3-диоксан-4,6-дион (кислота Мельдрума)	47
2.4.6. 2,2,6,6 Тетраметилолциклогексанол	47
2.4.7. Циклопентанон	48
2.4.8. Бензилиденацетон	48
2.4.9. 2-Фурфурилиденацетон	49
2.4.10. Дибензальацетон	49
2.5. Реакции конденсации с участием сложных эфиров	50
2.5.1. Ацетоуксусный эфир	50
2.6. Окислительно-восстановительные реакции	51
2.6.1. Окисление	51
2.6.1.1. Адипиновый диальдегид	51
2.6.1.2. Терeftалева я кислота	52
2.6.1.3. Азелаиновая кислота	52
2.6.1.4. Бензойная кислота	53
2.6.1.5. <i>n</i> -Бензохинон	53
2.6.1.6. Динитрил <i>цис,цис</i> -муконовой кислоты	54
2.6.1.7. <i>транс</i> -Циклогександиол-1,2	54
2.6.1.8. Циклогексанон	55
2.6.1.9. Адипиновая кислота	55
2.6.1.10. Циклогексеноксид	56
2.6.2. Восстановление	57
2.6.2.1. Пинаконгидрат	57
2.6.2.2. 1,1'-Диоксидициклогексил (пинакон из циклогексанона)	58
2.7. Реакции присоединения галогена по двойной связи	58
2.7.1. <i>транс</i> -1,2-Дибромциклогексан	58
2.7.2. Дибромкоричная кислота	59
2.7.3. Дибромстирол	59

2.7.4. <i>мезо</i> -Дибромстильбен	60
2.8. Реакции дегидрогалогенирования	60
2.8.1. α -Бромстирол	60
2.8.2. ω -Бромстирол (смесь <i>цис</i> - и <i>транс</i> -изомеров)	61
3. Подготовка к выполнению лабораторных работ и составление отчета	62
4. Рекомендуемая литература	64
5. Приложение	65
Оглавление	75

Учебное издание

Борисов Альберт Валерьевич

Галанин Николай Евгеньевич

Шапошников Геннадий Павлович

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОСНОВНОГО
ОРГАНИЧЕСКОГО И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

Редактор Г.В. Куликова

Подписано в печать 11.09.2017. Формат 60×84 1/16. Бумага писчая. Усл. печ.
л. 4,42. Уч.-изд. л. 4,9. Тираж 50 экз.

ФГБОУ ВО Ивановский государственный
химико-технологический университет

153000, г. Иваново, Шереметевский пр, 7