

**Казанский (Приволжский) федеральный университет  
Химический институт им. А.М.Бутлерова**

**ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО ОРГАНИЧЕСКОМУ  
СИНТЕЗУ**

**Общий практикум для студентов,  
специализирующихся по специальности «химия»**

**Казань-2013**

*Печатается по решению методической комиссии Химического института  
им. А.М.Бутлерова КФУ  
Протокол № 3 от 18 декабря 2013 г.*

*заседания кафедры органической химии  
Протокол № 7 от 24 октября 2013 г.*

*Рецензент:*

доктор хим. наук, член-корр. РАН, проф. КФУ И.С. Антипин

**Немтарев А.В., Казымова М.А., Втюрина Н.Н., Татаринев Д.А.**

**Название:** Практические работы по органическому синтезу. Общий практикум / А.В.Немтарев, М.А.Казымова, Н.Н.Втюрина, Д.А.Татаринев. – Казань: Казанский (Приволжский) федеральный университет, 2013. – 79 с.

Представлены методики лабораторных работ для студентов третьего курса Химического института им. А.М.Бутлерова. Методики адаптированы к условиям студенческого практикума.

© Казанский (Приволжский) федеральный университет, 2013

© Немтарев А.В., Казымова М.А.,  
Втюрина М.А., Татаринев Д.А.,  
2013

1. Введение	6
2. Общие правила техники безопасности в лаборатории органического синтеза. Правила ведения лабораторного журнала	7
3. Лабораторные работы.	
3.1. Нуклеофильное замещение в насыщенном ряду.	11
3.1.1. Бромалканы из алканолов, бромида калия и серной кислоты.	11
3.1.2. Нитрометан.	13
3.2. Синтез сложных эфиров.	14
3.2.1. Алкилформиаты из алканолов и муравьиной кислоты.	14
3.2.2. Синтез сложных эфиров карбоновых кислот с удалением воды из реакционной зоны в виде азеотропной смеси.	16
3.2.3. Этилацетат.	17
3.2.4. Этилбензоат.	19
3.3. Реакции окисления.	20
3.3.1. Ацетон из пропанола-2 и дихромата натрия.	20
3.3.2. <i>n</i> -Бензохинон из гидрохинона и бромата калия.	21
3.3.3. Бензофенон из бензгидрола и дихромата калия.	22
3.3.4. Бензойная кислота из толуола.	23
3.3.5. Бензойная кислота из бензилового спирта.	25
3.3.6. <i>n</i> -Нитробензойная кислота из <i>n</i> -нитротолуола и дихромата натрия.	26
3.3.7. Окись окиси мезитила.	27
3.4. Реакции восстановления.	28
3.4.1. Получение анилина восстановлением нитробензола железом.	28
3.4.2. Получение анилина восстановлением нитробензола оловом.	30
3.4.3. <i>n</i> -Фенилендиамин.	31

3.5. Сульфирование ароматических соединений.	32
3.5.1. Сульфаниловая кислота.	32
3.5.2. <i>n</i> -Толуолсульфо кислота.	33
3.5.3. <i>n</i> -Ксилолсульфо кислота.	34
3.6. Галогенирование ароматических соединений.	35
3.6.1. Бромбензол.	35
3.6.2. <i>n</i> -Бромацетанилид.	37
3.6.3. <i>n</i> -Иоданилин	38
3.7. Нитрование ароматических соединений.	39
3.7.1. Нитробензол.	39
3.7.2. <i>o</i> - и <i>n</i> -Нитротолуолы.	41
3.7.3. <i>m</i> -Нитробензойная кислота.	42
3.7.4. <i>n</i> -Нитроанилин.	43
3.7.5. <i>n</i> -Бромнитробензол.	46
3.8. Нитрозирование ароматических соединений.	47
3.8.1. <i>n</i> -Нитрозо- <i>N,N</i> -диметиланилин.	47
3.8.2. <i>n</i> -Нитрозофенол.	48
3.9. Синтез спиртов по реакции Гриньяра.	49
3.10. Реакции конденсации.	51
3.10.1. Сложноэфирная конденсация Кляйзена. Ацетоуксусный эфир.	51
3.10.2. Бензоилацетон.	53
3.10.3. Бензальанилин.	54
3.10.4. Бензальацетон.	55
3.10.5. Дибензальацетон.	57
3.10.6. Этиленацеталь бензальдегида.	58
3.10.7. Этиленкеталь ацетоуксусного эфира.	59
3.11. Реакции с участием солей арилдиазония.	60
3.11.1. Хлорарены из хлоридов арилдиазония.	60
3.11.2. <i>m</i> -Нитрохлорбензол.	61

3.11.3. Бромарены из солей арилдиазония.	63
3.11.4. Иодарены из солей арилдиазония.	64
3.11.5. Фенол из соли фенилдиазония.	65
3.11.6. <i>n</i> -Фенилгидразинсульфокислота.	67
3.11.7. <i>n</i> -Нитрофенилдиазотат натрия.	68
3.11.8.1. Азосоединения.	69
3.11.8.2. Метилоранж.	69
3.11.8.3. Нафтолоранж.	71
3.11.8.4. <i>n</i> -Нитроанилиновый красный.	72
3.11.8.5. Фенилазо- $\beta$ -нафтол.	74
3.11.8.6. Хромовый желтый.	75
Справочная литература	77
Приложение 1. Диаграмма «Давление-температура»	78
Приложение 2. Получение галогенидов меди(I) CuX (X = Cl, Br)	79

## **ВВЕДЕНИЕ**

Учебный план специальности «органическая химия» предусматривает проведение практических занятий по органическому синтезу. Целью занятий является приобретение обучающимися навыков экспериментальной работы по синтезу основных классов органических соединений: галогенпроизводных, спиртов, карбонильных соединений, карбоновых кислот, нитро- и нитрозосоединений, ароматических аминов, аза- и диазасоединений. Синтезы включают разнообразные методы выделения и очистки органических веществ, в том числе различные варианты перегонки (простую перегонку, перегонку с водяным паром и при пониженном давлении), перекристаллизацию, хроматографию.

Завершающей стадией практикума является выполнение литературного синтеза. В его задачи входят как осуществление самого многостадийного синтеза соединения с заданной структурой, так и ознакомление с основной справочной литературой по органическому синтезу.

Предлагаемое пособие подготовлено на основании опыта лаборатории общего практикума кафедры органической химии КФУ. Оно включает в себя описание учебных лабораторных синтезов простых органических препаратов и рассчитано на студентов третьего курса Химического института им. А.М.Бутлерова. Приведенные в сборнике методики проверены преподавателями кафедры. Данный сборник может оказаться полезным и студентам старших курсов, столкнувшимся с необходимостью получения тех или иных органических соединений.

## **ОБЩИЕ ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

1. Перед началом практикума по органическому синтезу студенты в обязательном порядке должны пройти инструктаж по технике безопасности. О прохождении инструктажа свидетельствуют личные подписи студентов в контрольном листе по технике безопасности.
2. При подготовке к лабораторной работе студенты должны внимательно изучить задание по выполнению опытов, обратив особое внимание на правила, обеспечивающие безопасность. Необходимо познакомиться со свойствами применяемых в синтезе веществ (огнеопасность, токсичность и т.д.) и обсудить детали синтеза с преподавателем.
3. Во время выполнения лабораторных работ студенты должны пользоваться средствами индивидуальной защиты.
4. При работе в лаборатории следует помнить, что многие органические соединения являются токсичными, а также взрыво- и огнеопасны. Поэтому в процессе работы необходимо соблюдать чистоту, быть внимательным и аккуратным, исключить попадание веществ на кожу и одежду.
5. В лаборатории необходимо соблюдать чистоту, не принимать пищу, не пить воду из лабораторной посуды, не пробовать вещества на вкус. Нюхать вещества можно лишь осторожно, направляя к себе пары движением руки.
6. Категорически запрещается работать в лаборатории одному и оставлять действующие приборы без наблюдения.
7. Нельзя проводить опыты в загрязненной посуде.
8. Плотность паров органических соединений выше, чем плотность воздуха, поэтому по соседству с легколетучими горючими жидкостями не должно быть включенных плиток и горелок.
9. При перегонке органических веществ во избежание взрыва нагреваемая колба должна иметь сообщение с атмосферой.
10. Нельзя наклоняться над сосудом (колбой, пробиркой и т.д.), в котором

кипит жидкость, так как брызги жидкости могут попасть в глаза. При проведении работ по сплавлению со щелочью, металлическим натрием, концентрированными кислотами всегда следует пользоваться защитными очками, резиновыми перчатками.

11. При смешивании жидкостей более тяжелую из них приливают при перемешивании к жидкости с меньшей плотностью. Например, серную кислоту добавляют к воде, а не наоборот.

12. Работу с большинством органических веществ следует проводить только в вытяжных шкафах или в хорошо проветриваемом помещении.

13. Остатки реактивов следует обезвреживать и сливать в специальные емкости для отходов.

14. При работе с бромом следует помнить, что это очень ядовитое вещество, сильно действующее на слизистые оболочки и образующие на коже трудно-заживающие ожоги. Все работы с бромом проводят в вытяжном шкафу. В случае ожога бромом обожженное место продолжительное время обрабатывают спиртом, затем направляют пострадавшего в медицинский пункт.

16. При попадании кислот на кожу нужно быстро промыть пораженное место струей воды, а затем – 2-3 %-м раствором соды. При ожоге едкими щелочами надо также хорошо промыть пораженное место водой, а затем – 2-3 %-м раствором уксусной кислоты. При случайном попадании кислоты или щелочи в глаза тотчас промыть их большим количеством воды, а затем обработать тампоном, смоченным в растворе соды или борной кислоты, и вновь промыть водой.

16. Запрещается нагревать летучие и легковоспламеняющиеся жидкости и вещества (эфир, петролейный эфир, бензин, спирт, ацетон, сероуглерод и др.) на открытом пламени. Для этого пользуйтесь водяной баней или электрической плиткой с закрытой спиралью. При перегонке таких веществ обязательно применяйте холодильники с водяным охлаждением. Нельзя перегонять жидкости досуха – это может привести к взрыву или пожару.

17. Категорически запрещается держать ртуть в открытой посуде. Все прибо-



ры, содержащие ртуть, должны быть помещены на подносы с достаточно высокими боковыми стенками. В случае поломки прибора, содержащего ртуть, необходимо поставить об этом в известность преподавателя или лаборанта. Выливать ртуть в раковины запрещается. Разлитую ртуть собирают с помощью амальгамированной медной пластинки в специальные толстостенные банки, закрытые пробкой. Остатки ртути, попавшие в щели пола, стола и т.д., следует обработать 20 %-м водным раствором хлорида железа (III) или порошком серы.

18. Концентрированные кислоты, щелочи, ядовитые и сильно пахнущие вещества обязательно хранить в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу.

19. Легковоспламеняющиеся и взрывоопасные жидкости должны храниться в металлических шкафах в количестве, не превышающем ежедневной потребности.

20. При возникновении пожара нужно сразу отключить вентиляцию и электроэнергию, принять меры к ликвидации загорания.

21. При работе со стеклом и химической посудой необходимо соблюдать правила предосторожности.

22. Запрещается беспорядочно смешивать органические вещества и проводить какие-либо опыты, не связанные с программой обучения.

## **СОСТАВЛЕНИЕ ОТЧЕТА ПО ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ**

Каждый эксперимент, проведенный в лаборатории по синтезу или анализу органического соединения, должен быть оформлен в виде отчета. Отчет позволяет систематизировать исследования, сделать правильные выводы из экспериментов, найти ошибки и наметить пути их устранения, а также вести контроль и учет расходования реактивов, посуды и времени на постановку опыта. Отчет по проделанной лабораторной работе должен содержать следующую информацию:

1. Название лабораторной работы.

2. Наименования веществ, используемых в лабораторной работе, и их физические характеристики (т.пл., т.кип., плотность, показатель преломления и др.)
3. Формульное выражение химической реакции, лежащей в основе выполняемого синтеза (в случае если работа носит синтетический характер)
4. Рисунок прибора, в котором проводится синтез вещества или его очистки (выделение) с наименованием всех составных частей.
5. Подробная методика проведения лабораторной работы.
6. Расчеты количеств веществ, необходимых для проведения лабораторной работы (в случае если работа носит синтетический характер).
7. Характеристики полученного (очищенного) вещества и их сравнение с литературными данными, оформленные в виде таблицы.
8. Вывод по проделанной работе.

Таблица 1. Характеристики исходных веществ.

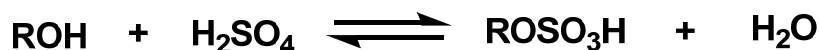
Название вещества и его химическая формула	Молекулярная масса, Мг, г/моль	Физические константы (т.пл., т.кип., плотность, показатель преломления)	Количество вещества	
			в молях	в гр. (в мл.)

Таблица 2. Характеристики продуктов реакции.

Название вещества и его химическая формула	Молекулярная масса, Мг, г/моль	Физические константы (т.пл., т.кип., плотность, показатель преломления)		Выход	
		полученные данные	литературные данные	в гр. (в мл.)	в %

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В НАСЫЩЕННОМ РЯДУ.  
БРОМАЛКАНЫ ИЗ АЛКАНОЛОВ, БРОМИДА КАЛИЯ И СЕРНОЙ  
КИСЛОТЫ

*Методика проверена для спиртов от этанола до изомерных пентанолов*



Реактивы:

Спирт 0.28 моля

Серная кислота, конц. (1.84 г/см<sup>3</sup>) 16 мл

Бромид калия 0.13 моля

Сульфат натрия, безводный

Этанол  $d_4^{20}$  0.7893; Пропанол-1  $d_4^{20}$  0.8035; Пропанол-2 (*изо*-пропиловый спирт)  $d_4^{20}$  0.7855; Бутанол-1  $d_4^{20}$  0.8099; Бутанол-2 (*втор*-бутиловый спирт)  $d_4^{20}$  0.8066; 2-Метилпропанол-1 (*изо*-бутиловый спирт)  $d_4^{20}$  0.8027; Пентанол-1 (*амиловый* спирт)  $d_4^{20}$  0.8144; 3-Метилбутанол-1 (*изо*-амиловый спирт)  $d_4^{20}$  0.8120.

*Техника безопасности: В работе используется концентрированная серная кислота. Необходимо быть осторожным и не допускать ее попадания на одежду и открытые участки тела. Галогенуглеводороды являются токсичными веществами, поэтому необходимо избегать вдыхания паров этих веществ.*

Подготовка прибора для проведения реакции. Собирают прибор для простой перегонки, используя круглодонную колбу емкостью 100 мл и простой аллонж, кончик которого погружают на 3-5 мм под слой холодной воды, налитой в приемник (30-50 мл). Перегонную колбу отсоединяют от прибора и заливают в нее сначала 10 мл холодной воды, затем 0.28 моля спирта и осто-

рожно, при охлаждении добавляют 16 мл конц. серной кислоты. В охлажденную до комнатной температуры смесь добавляют 0.13 моля измельченного бромида калия. Колбу вновь подсоединяют к прибору.

Проведение синтеза. Реакционную смесь осторожно нагревают на электрической плитке, сначала медленно, а затем сильнее. При этом начинает отгоняться бромалкан, маслянистые капли которого опускаются на дно приемника. Одновременно у кончика аллонжа наблюдается выделение пузырьков газа (какого?). Реакция считается законченной, когда в приемник перестанет поступать бромалкан. Бромалкан (нижний слой) отделяют при помощи небольшой делительной воронки, измеряют объем сырого продукта для определения его выхода, и помещают в плоскодонную колбу, содержащую небольшое количество сульфата натрия в качестве осушителя. Остывшую реакционную колбу отсоединяют от прибора и под тягой осторожно заливают водой. Содержимое перемешивают и выливают в раковину под тягой.

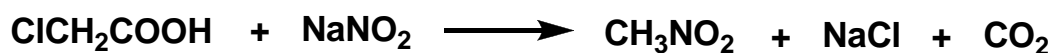
Очистка сырого алкилбромида. Для очистки высушенного алкилбромида его перегоняют в приборе для простой перегонки. При этом определяют температуру его кипения. Для дистиллята измеряют объем и показатель преломления. Выход очищенного продукта зависит от природы спирта, взятого для проведения реакции, и может варьировать от 80% для бромэтана до 40-50% для *изо*-амилбромида.

Если есть необходимость более глубокой очистки алкилбромида от примесей спирта и соответствующего простого эфира, ее проводят, осторожно встряхивая продукт с небольшим количеством концентрированной серной кислоты. Затем продукт промывают водой, раствором соды и вновь водой, сушат над хлоридом кальция и перегоняют.

Низшие алкилбромиды представляют собой подвижные бесцветные жидкости с резким запахом. Бромэтан т.кип. 38-39°C,  $d_4^{20}$  1.4555,  $n_D^{20}$  1.4239. 1-Бромпропан т.кип. 71°C,  $d_4^{20}$  1.3530,  $n_D^{20}$  1.4340; 2-Бромпропан т.кип. 59°C,  $d_4^{25}$  1.3100,  $n_D^{20}$  1.4250. 1-Бромбутан т.кип. 100-104°C,  $d_4^{20}$  1.2700,  $n_D^{20}$  1.4380. 2-Бромбутан т.кип. 91°C,  $d_4^{25}$  1.2550,  $n_D^{20}$  1.4370; 1-Бром-2-

метилпропан т.кип. 90-92°C,  $d_4^{20}$  1.2600,  $n_D^{20}$  1.4350; 1-Бромпентан (амилбромид) т.кип. 130°C,  $d_4^{20}$  1.2100,  $n_D^{20}$  1.4440; 1-Бром-3-метилбутан (изоамилбромид) т.кип. 120-121°C,  $d_4^{25}$  1.2000,  $n_D^{20}$  1.4399.

## НИТРОМЕТАН



### Реактивы:

Хлоруксусная кислота	0.26 моля
Карбонат натрия	0.13 моля
Нитрит натрия	0.25 моля

*Техника безопасности:* Хлоруксусная кислота раздражающе действует на кожу.

Проведение синтеза. В стакане емкостью 250 мл растворяют 0.26 моля хлоруксусной кислоты в 50 мл воды и осторожно (происходит вспенивание раствора!) нейтрализуют ее карбонатом натрия (0.13 моля). После этого прибавляют раствор 0.25 моля нитрита натрия в 30 мл воды. Примерно 25 мл полученного раствора помещают в круглодонную колбу емкостью 150 мл, снабженную насадкой Кляйзена с прямым холодильником, термометром и капельной воронкой. В колбу вносят несколько кусочков пористого фарфора и содержимое нагревают на электрической плитке до кипения, при этом начинается выделение углекислого газа, а образующийся нитрометан отгоняется с водой. Постепенно прибавляют из капельной воронки оставшийся раствор с такой скоростью, чтобы реакция не протекала слишком бурно. Перегонку ведут до тех пор, пока в дистилляте не перестанут появляться маслянистые капли. Образующийся нитрометан собирается в приемнике в виде тяжелого масла (нижний слой). Когда пойдет прозрачный отгон, нагревание прекращают. От дистиллята отделяют слой нитрометана, сушат прокаленным хло-

ридом кальция и перегоняют, собирая фракцию с т.кип. 98-101°C. Выход около 30 %.

Нитрометан представляет собой бесцветную высокополярную жидкость ( $\epsilon$  35.87), имеющую запах горького миндаля; т.кип. = 101.2 С, т.пл. -28,5 С,  $d_4^{20}$  1.138 г/см<sup>3</sup>; ограниченно растворим в воде – 10.5 г на 100 г воды, и растворяет 1.93 г воды в 100 г нитрометана, смешивается с обычными органическими растворителями; образует азеотропную смесь с водой (76.4 % нитрометана, т.кип. = 83.6 С). Не растворяется в предельных углеводородах. Нитрометан горит желтым пламенем.

## СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

### АЛКИЛФОРМИАТЫ ИЗ АЛКАНОЛОВ И МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

*Методика проверена для спиртов от этанола до бутанола*



#### Реактивы:

Муравьиная кислота, 96% 0.42 моля

Спирт 0.38 моля

Хлорид кальция, безводный

Раствор соды, 5%-ный раствор

Сульфат натрия, безводный

Этанол  $d_4^{20}$  0.7893; Пропанол-1  $d_4^{20}$  0.8035; Пропанол-2 (*изо*-пропиловый спирт)  $d_4^{20}$  0.7855; Бутанол-1  $d_4^{20}$  0.8099.

*Техника безопасности: В работе используется концентрированная муравьиная кислота. Необходимо быть осторожным и не допускать попадания ее на открытые участки тела.*

Подготовка прибора для проведения реакции. Собирают прибор для простой перегонки, используя круглодонную колбу емкостью 100 мл и елочный де-

флегматор длиной 15-25 см (необходим лишь при синтезе этил- и *изо*-пропилформиатов), который располагают между реакционной колбой и насадкой Вюрца. Для нагревания реакционной колбы используют водяную баню (при синтезе этилового или изопропилового эфиров) или электрическую плитку (более высококипящие эфиры). Колбу отсоединяют от прибора и заливают в нее 0.42 моля 96%-ной муравьиной кислоты и 0.38 моля спирта, а затем добавляют 5 г безводного хлорида кальция. Затем колбу вновь подсоединяют к прибору и помещают ее в водяную баню.

Проведение синтеза. Водяную баню осторожно нагревают на электрической плитке. Через некоторое время в колбе начинается реакция, и эфир отгоняется в приемник. Реакция считается завершенной, когда в приемник прекращают поступать капли сложного эфира. Нагрев прекращают, отсоединяют приемник с продуктом. Определяют объем сырого эфира для расчета его выхода. Остывшую реакционную колбу отсоединяют от прибора, ее содержимое заливают водой, а полученную смесь выливают в раковину под тягой.

Очистка сырого аликилформиата. Для очистки сырого аликилформиата сначала проверяют наличие в нем примеси муравьиной кислоты, для чего влажную индикаторную бумажку смачивают каплей полученного продукта. При наличии заметных количеств кислоты эфир очищают от нее путем промывки в делительной воронке 5% водным раствором соды (1-2 порции по 20-30 мл), а затем водой (1-2 порции по 20-30 мл). Очищенный продукт высушивают безводным сульфатом натрия, а затем перегоняют в приборе для простой перегонки. При этом определяют его температуру кипения. Для полученного дистиллята проводят измерение объема и показателя преломления. Выход очищенного продукта обычно высокий, 80% от теоретического и выше.

Алкилформиаты представляют собой бесцветные жидкости со своеобразным запахом. Этилформиат т.кип. 52-54°C,  $d_4^{20}$  0.901,  $n_D^{20}$  1.3580; Пропилформиат т.кип. 81°C,  $d_4^{20}$  0.9006,  $n_D^{20}$  1.3750; *изо*-Пропилформиат т.кип. 67-68°C,  $d_4^{20}$  0.873,  $n_D^{20}$  1.3680; Бутилформиат т.кип. 106-107°C,  $d_4^{25}$  0.8848,  $n_D^{20}$  1.3886-1.3906.

## СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С УДАЛЕНИЕМ ВОДЫ ИЗ РЕАКЦИОННОЙ ЗОНЫ В ВИДЕ АЗЕОТРОПНОЙ СМЕСИ

*Методика используется для получения сложных эфиров с температурой кипения не ниже 120°C.*



### Реактивы:

Карбоновая кислота 0.20 моля

Спирт 0.25 моля

Серная кислота, конц. (1.84 г/см<sup>3</sup>) 0.5 мл

Бензол 20 мл

Раствор соды, 5 %-ный раствор

Сульфат натрия, безводный

Уксусная кислота т.кип. 117-118°C,  $d_4^{20}$  1.0492,  $n_D^{20}$  1.3715; Пропионовая кислота т.кип. 141°C,  $d_4^{20}$  0.9920,  $n_D^{20}$  1.3874; Этанол  $d_4^{20}$  0.7893; Пропанол-1  $d_4^{20}$  0.8035; Пропанол-2 (*изо*-пропиловый спирт)  $d_4^{20}$  0.7855; Бутанол-1  $d_4^{20}$  0.8099; Бутанол-2 (*втор*-бутиловый спирт)  $d_4^{20}$  0.8066; 2-Метилпропанол-1 (*изо*-бутиловый спирт)  $d_4^{20}$  0.8027; Пентанол-1 (амиловый спирт)  $d_4^{20}$  0.8144; 3-Метилбутанол-1 (*изо*-амиловый спирт)  $d_4^{20}$  0.8120.

*Техника безопасности:* В работе используются концентрированные серная и карбоновые кислоты. Необходимо соблюдать осторожность и не допускать их попадания на одежду и открытые участки тела.

Подготовка прибора для проведения реакции. Собирают прибор, содержащий круглодонную колбу емкостью 100 мл, обогреваемую при помощи электрической плитки, соединенную с ней насадку Дина-Старка для отделения воды, стекающей из обратного холодильника в виде азеотропной смеси с бензолом, и обратный холодильник, рубашка которого охлаждается проточной водой. В колбу загружают 0.20 моля карбоновой кислоты, 0.25 моля спирта,



0.5 мл концентрированной серной кислоты, 20 мл бензола и несколько кипя-  
тельных камешков.

Проведение синтеза. Включают электрическую плитку, доводя реакцию смесь до равномерного кипения. При помощи отградуированного колена на-  
садки Дина-Старка следят за объемом выделяющейся воды. Когда объем  
жидкости в колене перестанет увеличиваться, прибор охлаждают.

Выделение и очистка сложного эфира. Реакционную смесь осторожно про-  
мывают в делительной воронке несколькими порциями 5%-ного раствора со-  
ды объемом по 20-30 мл до прекращения выделения углекислого газа, а затем  
водой. Органический слой (верхний) отделяют и высушивают сульфатом на-  
трия. Бензол отделяют от высушенного продукта путем простой перегонки.  
Оставшийся сложный эфир перегоняют при обычном давлении или в вакуу-  
ме (для твердых веществ используют перекристаллизацию). Для дистиллята  
определяют показатель преломления. Количество очищенного продукта оп-  
ределяют по объему для жидких веществ или по массе для твердых.

Алкилацетаты представляют собой бесцветные жидкости со своеобразным  
запахом. Пропилацетат т.кип. 101-102°C,  $d_4^{20}$  0.8870,  $n_D^{20}$  1.3840; *изо*-  
Пропилацетат т.кип. 89°C,  $d_4^{25}$  0.8690,  $n_D^{20}$  1.3770; Бутилацетат т.кип. 124-  
126°C,  $d_4^{20}$  0.882,  $n_D^{20}$  1.3940; Амилацетат т.кип. 148°C,  $d_{20}^{20}$  0.8790,  $n_D^{20}$   
1.4020; *изо*-Амилацетат т.кип. 138-140°C,  $d_4^{20}$  0.8699,  $n_D^{20}$  1.4000; Этилпро-  
паноат т.кип. 99°C,  $d_4^{25}$  0.8846,  $n_D^{20}$  1.3840; Пропилпроаноат т.кип. 122-125°C,  
 $d_4^{20}$  0.8809,  $n_D^{20}$  1.3930.

## ЭТИЛАЦЕТАТ



### Реактивы:

Уксусная кислота, ледяная ( $d_4^{20}$  1.0492) 0.35 моля

Этанол ( $d_4^{20}$ 0.7893)	0.23 моля
Серная кислота, конц. (1.84 г/см <sup>3</sup> )	2.5 мл
Карбонат натрия, 5 %-ный раствор	
Хлорид кальция, насыщенный раствор	
Сульфат натрия, безводный	

*Техника безопасности:* В работе используются концентрированные серная и карбоновые кислоты. Необходимо соблюдать осторожность и не допускать их попадания на одежду и открытые участки тела.

Подготовка прибора для проведения реакции. В штативе над электрической плиткой закрепляют круглодонную колбу емкостью 100 мл. Колбу соединяют с насадкой Кляйзена. Центральное отверстие насадки Кляйзена снабжают термометром со шкалой до 150 °С, опустив его почти до дна колбы. Второе отверстие насадки снабжают капельной воронкой. К насадке Кляйзена последовательно присоединяют нисходящий длинный холодильник Либиха, аллонж и приемник.

Проведение синтеза. В реакционную колбу наливают 2.5 мл этилового спирта и затем осторожно, при перемешивании приливают 2.5 мл концентрированной серной кислоты. Колбу нагревают до 110 – 120°С. В нагретую смесь из капельной воронки начинают прикапывать смесь оставшегося количества этилового спирта и 0.35 моля ледяной уксусной кислоты. Добавление смеси следует вести с такой же скоростью, с какой отгоняется образующийся этилацетат. В ходе реакции температуру реакционной смеси поддерживают в указанном интервале.

Очистка сырого этилацетата. Дистиллят переносят в делительную воронку и взбалтывают его с концентрированным раствором соды для удаления не прореагировавшей уксусной кислоты до тех пор, пока верхний органический слой не будет иметь нейтральную или слабощелочную среду. Раствор соды надо прибавлять постепенно, так как жидкость вспенивается выделяющимся углекислым газом. Затем верхний эфирный слой, отделенный от нижнего

водного слоя, встряхивают с насыщенным раствором хлористого кальция (15 мл) для удаления спирта, который образует с хлористым кальцием сольват  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Эфир отделяют, сушат безводным сульфатом натрия и перегоняют на водяной бане из колбы с дефлегматором. При 71-75 °С отгоняется азеотропная смесь этилацетата со спиртом и водой, при 75-78°С переходит практически чистый этилацетат.

Этилацетат представляет собой бесцветную жидкость с приятным запахом; т.кип. 77.1°С;  $d_4^{20}$  0.9001;  $n_D^{20}$  1.3724, смешивается с этанолом, диэтиловым эфиром, бензолом.

### ЭТИЛБЕНЗОАТ



#### Реактивы:

Бензойная кислота	0.1 моля
Этанол ( $d_4^{20}$ 0.7893)	0.35 моля
Серная кислота, конц. (1.84 г/см <sup>3</sup> )	4 мл
Карбонат натрия	
Хлорид кальция	

*Техника безопасности:* В работе используются концентрированные серная и карбоновые кислоты. Необходимо соблюдать осторожность и не допускать их попадания на одежду и открытые участки тела.

Подготовка прибора для проведения реакции. В штативе над электрической плиткой закрепляют круглодонную колбу емкостью 150 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой наверху.

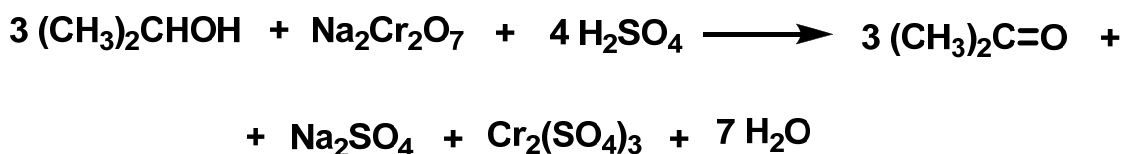
Проведение синтеза. В колбу помещают 0.1 моля бензойной кислоты, 0.35 моля абсолютного этилового спирта, 4 мл концентрированной серной кислоты и нагревают в течение 3 часов на электрической плитке. После окончания

реакции колбу снабжают насадкой Вюрца, прямым холодильником, аллонжем и приемником, и отгоняют основную массу спирта простой перегонкой. К остатку добавляют 80 мл холодной воды и этилбензоат извлекают диэтиловым эфиром (20 мл).

Очистка сырого этилбензоата. Эфирную вытяжку встряхивают с небольшим количеством концентрированного раствора соды для удаления непрореагировавшей кислоты, промывают водой и сушат сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток перегоняют при пониженном давлении. Выход около 80%.

Этилбензоат представляет собой бесцветную жидкость.  $t_{\text{кип.}} 212^{\circ}\text{C}$ ,  $d_4^{20} 1.0509$ ,  $n_D^{20} 1.5079$ .

## РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АЦЕТОН ИЗ ПРОПАНОЛА-2 И ДИХРОМАТА НАТРИЯ



### Реактивы:

Пропанол-2 ( $d_4^{20} 0.7851$ )	0.26 моля
Дихромат натрия	0.087 моля
Серная кислота, конц. ( $1.84 \text{ г/см}^3$ )	20 мл

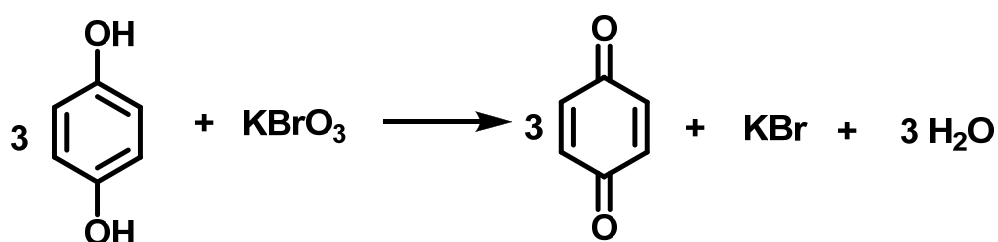
*Техника безопасности:* В работе используется концентрированная серная кислота. Необходимо соблюдать осторожность и не допускать ее попадания на одежду и открытые участки тела.

Подготовка прибора для проведения реакции. В штативе над магнитной мешалкой закрепляют круглодонную колбу емкостью 250 мл, соединенную через двурогий форштосс с обратным холодильником и капельной воронкой.

Проведение синтеза. В колбу наливают 0.26 моля изопропилового спирта. Затем в небольшом стакане растворяют 0.087 моля дихромата натрия в 60 мл воды и осторожно при помешивании добавляют 20 мл концентрированной серной кислоты. Полученный раствор хромовой смеси частями заливают в капельную воронку и осторожно, по 1-2 мл, прибавляют в колбу. Сразу начинается реакция окисления, сопровождающаяся сильным разогреванием реакционной смеси. Последующие порции хромовой смеси приливают постепенно при интенсивном перемешивании и после некоторого ее остывания. Когда вся хромовая смесь будет прибавлена, колбу нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 мин.

Выделение и очистка ацетона. После окончания реакции смесь охлаждают, двурогий форштосс заменяют на насадку Вюрца, а обратный холодильник – на нисходящий. Ацетон отгоняют на водяной бане, собирая фракцию 55-58°C. Для получения более чистого продукта полученную фракцию перегоняют повторно с применением дефлегматора. Выход ацетона около 60 – 70%. Ацетон представляет собой летучую бесцветную жидкость, т.кип. 56°C,  $d_4^{20}$  0.7899,  $n_D^{20}$  1.3588.

#### *n*-БЕНЗОХИНОН ИЗ ГИДРОХИНОНА И БРОМАТА КАЛИЯ



#### Реактивы:

Гидрохинон	0.09 моля
Бромат калия	0.03 моля
Серная кислота, 5%	5 мл

*Техника безопасности: В работе используется серная кислота. Необходимо соблюдать осторожность и не допускать ее попадания на одежду и открытые участки тела. *n*-Бензохинон имеет интенсивный запах, поэтому все работы необходимо проводить под вытяжным шкафом.*

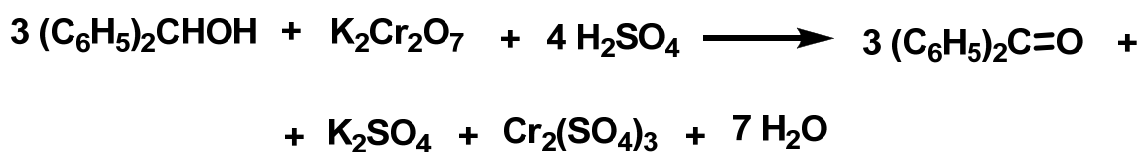
Подготовка прибора для проведения реакции. В плоскодонную колбу емкостью 250 мл, закрепленную над магнитной мешалкой, помещают 100 мл воды, 0.03 моля бромата калия и 5 мл 5%-ной серной кислоты.

Проведение синтеза. Содержимое колбы перемешивают с помощью магнитной мешалки, прибавляют 0.09 моля гидрохинона и, поместив в смесь термометр, нагревают до 50°C. Твердые вещества растворяются и через 10-15 мин начинается реакция с образованием в качестве промежуточного соединения почти черного кристаллического хингидрона. Без дальнейшего подогревания температура самопроизвольно поднимается до 70-75°C. По окончании реакции (через 10-15 мин) черный цвет реакционной массы изменяется до ярко-желтого (цвет *n*-бензохинона).

Выделение *n*-бензохинона. Реакционную смесь охлаждают до 5°C, отфильтровывают хинон, промывают его небольшим количеством воды и сушат. Препарат получается чистым, побочных продуктов не образуется, очистка не требуется. Высушенный продукт взвешивают и определяют его температуру плавления. Выход 95%.

*n*-Бензохинон представляет собой кристаллическое вещество желтого цвета, т. пл. 116°C.

#### БЕНЗОФЕНОН ИЗ БЕНЗГИДРОЛА И ДИХРОМАТА КАЛИЯ



Реактивы:

Бензгидрол	0.054 моля
Дихромат калия	0.04 моля
Серная кислота, конц. (1.84 г/см <sup>3</sup> )	6 мл
Бензол	

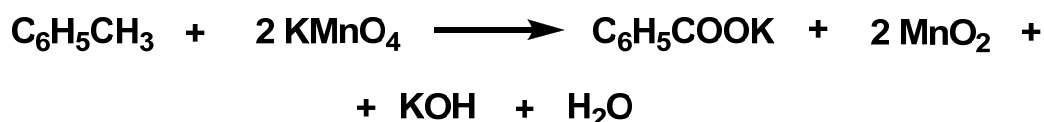
*Техника безопасности:* В работе используется концентрированная серная кислота. Необходимо соблюдать осторожность и не допускать ее попадания на одежду и открытые участки тела.

Проведение синтеза. В круглодонную двугорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, наливают раствор 0.04 моля дихромата калия и 6 мл концентрированной серной кислоты в 60 мл воды, нагревают его на водяной бане до 60°C и несколькими порциями добавляют 0.054 моля бензгидрола. После прибавления всего количества бензгидрола реакционную смесь перемешивают 1 час при 50-60°C в бане.

Выделение бензофенона. Бензофенон экстрагируют бензолом (3 раза по 20 мл), бензольные вытяжки сушат поташом. Бензол отгоняют в приборе для простой перегонки. Остаток перегоняют при пониженном давлении. Выход 90 – 95%.

Бензофенон представляет собой кристаллическое вещество белого цвета. т. кип. 297-300°C, т. пл. 48°C.

### БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА ИЗ ТОЛУОЛА



Реактивы:

Толуол (d <sub>4</sub> <sup>20</sup> 0.8669)	0.11 моля
--	-----------

Перманганат калия	0.22 моля
Соляная кислота, конц.	5 мл

*Техника безопасности: В работе используется концентрированная соляная кислота. Необходимо соблюдать осторожность и не допускать ее попадания на одежду и открытые участки тела.*

Подготовка прибора для проведения реакции. В штативе закрепляют круглодонную колбу емкостью 1 л, расположенную над электрической плиткой. В колбу помещают 700 мл воды, 0.11 моля толуола и 0.22 моля мелко растертого перманганата калия.

Проведение синтеза. В колбу помещают несколько кусочков пористого фарфора. Смесь нагревают до кипения в течение 4 часов (*примечание 1*). Если реакционная смесь остается окрашенной по истечении этого времени, в еще горячую массу добавляют 3-5 мл этанола. Смесь охлаждают, выпавший осадок оксида марганца(IV) отфильтровывают и дважды промывают порциями теплой воды по 10-15 мл. Фильтрат упаривают до объема 100 – 150 мл и подкисляют соляной кислотой до сильно кислой реакции (по лакмусу).

Выделение бензойной кислоты. Осадок бензойной кислоты фильтруют через воронку Бюхнера, промывают небольшой порцией холодной воды и высушивают.

*Примечание 1. Поскольку реакция протекает в гетерогенной системе, то для ускорения процесса можно добавить катализатор межфазного переноса (соль трибутиламина).*

Бензойная кислота представляет собой кристаллическое вещество белого цвета. т.пл. 120°C.



## БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА ИЗ БЕНЗИНОВОГО СПИРТА



### Реактивы:

Бензиловый спирт ( $d_4^{20}$ 1.045)	0.05 моля
Азотная кислота, конц. (1.4 г/см <sup>3</sup> )	15 мл

*Техника безопасности:* В работе используется концентрированная азотная кислота. Необходимо соблюдать осторожность и не допускать ее попадания на одежду и открытые участки тела.

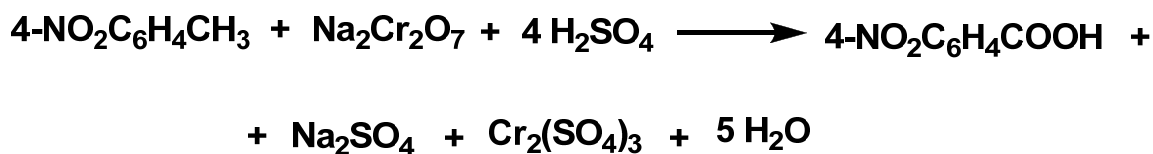
Подготовка прибора для проведения реакции. Под тягой в штативе над магнитной мешалкой закрепляют двугорлую круглодонную колбу объемом 100 мл и водяную баню. К колбе подсоединяют капельную воронку и обратный холодильник.

Проведение синтеза. В колбу помещают 0.05 моля бензилового спирта. При нагревании на кипящей водяной бане и интенсивном перемешивании к спирту добавляют по каплям в течение 30 мин азотную кислоту, при этом наблюдается выделение бурого газа. Нагревание продолжают до исчезновения слоя бензилового спирта.

Выделение бензойной кислоты. Смеси дают охладиться до комнатной температуры, отфильтровывают бензойную кислоту, промывают небольшим количеством холодной воды, перекристаллизовывают ее из минимального количества воды и высушивают на воздухе. Выход 95%.

Бензойная кислота представляет собой кристаллическое вещество белого цвета. Т пл. 120°C.

*n*-НИТРОБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА ИЗ *n*-НИТРОТОЛУОЛА  
И ДИХРОМАТА НАТРИЯ



Реактивы:

<i>n</i> -Нитротолуол	0.05 моля
Серная кислота, конц. (1.84 г/см <sup>3</sup> )	27.5 мл
Дихромат натрия	0.08 моля
Гидроокись натрия	

*Техника безопасности:* В работе используется концентрированная серная кислота и гидроксид натрия. Необходимо соблюдать осторожность и не допускать их попадания на одежду и открытые участки тела.

Подготовка прибора для проведения реакции. Под тягой в штативе над магнитной мешалкой закрепляют двугорлую круглодонную колбу объемом 250 мл. К колбе подсоединяют капельную воронку и обратный холодильник.

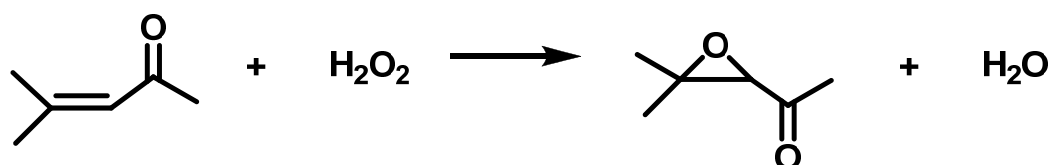
Проведение синтеза. В колбу вносят 45 мл воды, 0.08 моля дихромата натрия и 0.05 моля нитротолуола. При перемешивании в течение 15-20 мин из капельной воронки приливают 27.5 мл концентрированной серной кислоты. Происходит разогревание, нитротолуол плавится и начинается энергичная реакция окисления. Ход процесса регулируется скоростью прибавления серной кислоты. Когда вся серная кислота будет прибавлена и саморазогревание реакционной смеси прекратится, нагревают содержимое колбы на электрической плитке при слабом кипении в течение 30 мин.

Выделение *n*-нитробензойной кислоты. После охлаждения реакционной смеси ее вливают в 600 мл воды и вновь охлаждают. Выделившуюся нитробензойную кислоту отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой.

Для удаления солей хрома сырую *n*-нитробензойную кислоту растворяют в 5%-ном растворе едкого натра, осадок гидроксида хрома отфильтровывают и к фильтрату, содержащему натриевую соль *n*-нитробензойной кислоты, добавляют при перемешивании концентрированную серную кислоту до кислой реакции по универсальной индикаторной бумаге. При этом выпадает кристаллический осадок *n*-нитробензойной кислоты, который отфильтровывают и тщательно промывают водой. Выход 60%.

*n*-Нитробензойная кислота представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 240°C.

### ОКИСЬ ОКИСИ МЕЗИТИЛА



#### Реактивы:

Окись мезитила ( $d_4^{20}$ 0.8653)	0.2 моля
Гидрохинон	0.04 г
Гидроокись натрия	1 г
Сульфат магния	0.3 г
Перекись водорода, 33% раствор	23 мл
Сульфат натрия	20 г
Сульфат магния	

*Техника безопасности:* В работе используется гидроокись натрия. Необходимо соблюдать осторожность и не допускать ее попадания на одежду и открытые участки тела. Окись мезитила и окись окиси мезитила имеют сильные запахи, поэтому все работы необходимо проводить под вытяжным шкафом.

Подготовка прибора для проведения реакции. В штативе над магнитной мешалкой закрепляют трехгорлую колбу емкостью 150 мл, снабженную капельной воронкой, обратным холодильником и термометром.

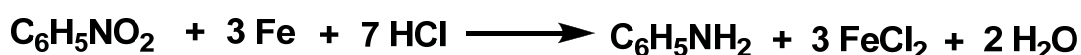
Проведение синтеза. В колбу помещают 0.2 моля окиси мезитила, 0.04 г гидрохинона и, при 0°C медленно добавляют раствор 1 г NaOH в 30 мл воды. После добавления 0.3 г сульфата магния при 10-17°C в течении 10-15 мин прикапывают 23 мл 33%-ного раствора перекиси водорода. Через 1 ч продукт высаливают, добавляя 20 г сульфата натрия (до разделения на слои).

Выделение окиси окиси мезитила. Органический слой (верхний) отделяют на делительной воронке, сушат сульфатом магния. Затем декантируют и фракционируют в вакууме. Собирают фракцию 50-55°C/9 мм.рт.ст. Выход 60 – 70%.

Окись окиси мезитила представляет собой бесцветную прозрачную жидкость.  $n_D^{20}$  1.4257

## РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

### ПОЛУЧЕНИЕ АНИЛИНА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ НИТРОБЕНЗОЛА ЖЕЛЕЗОМ



#### Реактивы:

Нитробензол ( $d_4^{20}$ 1.2037)	0.1 моля
Железные опилки	0.34 г/ат
Соляная кислота, конц. (1.19 г/см <sup>3</sup> )	56 мл
Гидроокись натрия, 40%-ный раствор	
Хлорид натрия	

*Техника безопасности: Работу необходимо выполнять под тягой.*

Подготовка прибора для проведения синтеза. В штативе закрепляют кругло-

донную колбу емкостью 150 мл, снабженную обратным воздушным холодильником.

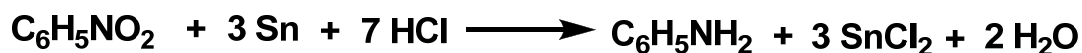
Проведение синтеза. В колбе смешивают 0.1 моля нитробензола и 0.34 г/ат железных опилок. Затем постепенно, небольшими порциями приливают через обратный холодильник 56 мл концентрированной соляной кислоты, постоянно встряхивая содержимое колбы. Если реакция идет слишком бурно, реакционную смесь охлаждают в водяной бане. После прибавления всей соляной кислоты колбу нагревают на кипящей водяной бане 0.5 ч при периодическом встряхивании. Об окончании реакции восстановления судят по исчезновению запаха нитробензола (запах горького миндаля).

Выделение и очистка анилина. Собирают прибор для перегонки с водяным паром, используя в качестве перегонной колбу с реакционной смесью. Еще горячую смесь медленно нейтрализуют 40%-ным раствором гидроксида натрия до щелочной реакции по лакмусу и из этой же колбы отгоняют с водяным паром анилин. Перегонку ведут до тех пор, пока дистилят не станет совсем прозрачным. Из полученного раствора анилин высаливают насыщением хлоридом натрия (на 100 мл дистилята прибавляют 20 г соли). Анилин отделяют в делительной воронке, сушат твердой гидроокисью натрия. Выход 95%.

Анилин — бесцветная жидкость с характерным запахом, темнеет на свету и на воздухе, ограниченно растворим в воде (3% при 20°C и 6% при 100°C), смешивается со спиртом, эфиром, бензолом.  $t_{пл} - 6.15^{\circ}C$ ,  $t_{кип.} 184.4^{\circ}C$ ,  $d_4^{20} = 1.0217 \text{ г/см}^3$ ,  $n_D^{20} = 1.5863$ .

*Примечание. Анилин является сильным ядом!*

ПОЛУЧЕНИЕ АНИЛИНА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ НИТРОБЕНЗОЛА  
ОЛОВОМ



Реактивы:

Нитробензол ( $d_4^{20}$ 1.2037)	0.075 моль
Олово	0.175 г/ат
Соляная кислота, 1.19 г/см <sup>3</sup>	40 мл
Гидроокись натрия, 40%-ный раствор	
Хлорид натрия	

*Техника безопасности: Работу необходимо выполнять под тягой.*

Подготовка прибора для проведения синтеза. В штативе закрепляют круглодонную колбу емкостью 150 мл, снабженную обратным воздушным холодильником.

Проведение синтеза. В колбу вносят 0.175 г/ат гранулированного олова, 0.075 моля нитробензола, затем 5 мл концентрированной соляной кислоты, содержимое несколько раз встряхивают. Через некоторое время начинается энергичная реакция, сопровождающаяся сильным разогреванием смеси. При слишком бурном течении реакции колбу можно на несколько минут погрузить в баню с холодной водой. Оставшееся количество соляной кислоты вносят в колбу небольшими порциями через обратный холодильник, поддерживая все время энергичное течение реакции. После того как вся кислота прибавлена, колбу нагревают на водяной бане в течение 1 ч и охлаждают. Об окончании реакции восстановления судят по исчезновению запаха нитробензола (запах горького миндаля).

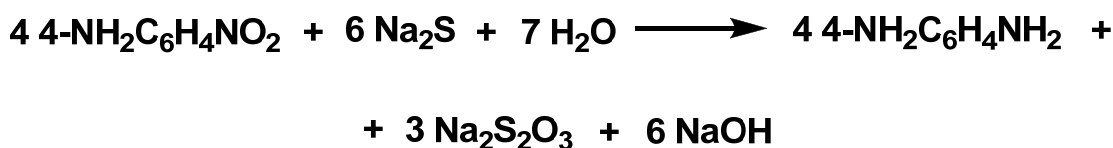
Выделение и очистка анилина. Собирают прибор для перегонки с водяным паром, используя в качестве перегонной колбу с реакционной смесью. Еще

горячую смесь медленно нейтрализуют 40%-ным раствором гидроксида натрия и из этой же колбы отгоняют с водяным паром анилин. Перегонку ведут до тех пор, пока дистиллят не станет совсем прозрачным. Из полученного раствора анилин высаливают насыщением хлоридом натрия (на 100 мл раствора прибавляют 20 г соли). Анилин отделяют в делительной воронке, сушат твердой гидроокисью натрия. Выход 80%.

Анилин — бесцветная жидкость с характерным запахом, темнеет на свету и на воздухе, ограниченно растворим в воде (3% при 20°C и 6% при 100°C), смешивается со спиртом, эфиром, бензолом. т.пл – 6.15°C, т.кип. 184.4°C,  $d_4^{20} = 1.0217 \text{ г/см}^3$ ,  $n_D^{20} = 1.5863$ .

*Примечание. Анилин является сильным ядом!*

#### *n*-ФЕНИЛЕНДИАМИН



#### Реактивы:

<i>n</i> -Нитроанилин	0.06 моля
Сульфид натрия	0.15 моля

*Техника безопасности: Работу необходимо проводить под тягой.*

Подготовка прибора для проведения синтеза. В штативе закрепляют круглодонную колбу емкостью 150 мл, снабженную обратным холодильником.

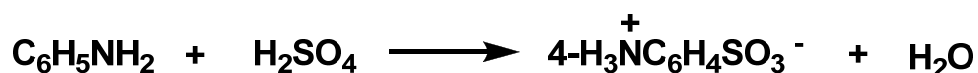
Проведение синтеза. В колбе растворяют 0.15 моля безводного сульфида натрия в 50 мл воды при размешивании и подогревают так, чтобы получить 20 %-ный раствор, после чего при перемешивании прибавляют 0.06 моля *n*-нитроанилина. По окончании загрузки нагревают до 80°C, после чего масса за счет тепла реакции нагревается до 105°C. Далее медленно охлаждают до

95°C и выдерживают при этой температуре 30 мин. В реакционный сосуд после выдержки добавляют 90 мл воды, нагревают до 105°C и фильтруют горячим.

Выделение *n*-фенилендиамина. По охлаждении фильтрата до 8-10°C выпавшие кристаллы *n*-фенилендиамина отфильтровывают и сушат при температуре не выше 65°C. Выход 60 – 70%.

*n*-Фенилендиамин представляет собой бесцветное кристаллическое вещество. т.пл. 147°C.

## СУЛЬФИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СУЛЬФАНИЛОВАЯ КИСЛОТА



### Реактивы:

Анилин ( $d_4^{20}$ 1.0217)	0.1 моля
Серная кислота, конц. (1.84 г/см <sup>3</sup> )	16.3 мл

*Техника безопасности:* В работе используется концентрированная серная кислота. Необходимо соблюдать осторожность и не допускать ее попадания на одежду и открытые участки тела.

Подготовка прибора для проведения реакции. Под тягой в штативе над электрической плиткой закрепляют круглодонную колбу на 100 мл, снабженную двурогим форштоссом. Центральное отверстие форштосса снабжают термометром на 200°C, доходящий до дна колбы, а в боковое – воздушным холодильником Либиха.

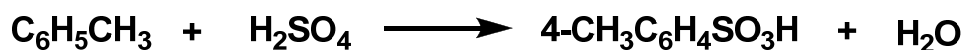
Проведение синтеза. В колбу наливают 0.1 моля анилина и небольшими порциями при постоянном встряхивании добавляют 16.3 мл серной кислоты (наблюдается сильное разогревание). Полученную массу нагревают при 170-



180°C в течение 4-5 часов. Чтобы установить конец сульфирования, несколько капель реакционной массы растворяют в пробирке в небольшом количестве воды и полученный раствор нейтрализуют 1М раствором гидроксида натрия. Если при этом не выделяется анилин (помутнение), то реакция считается законченной.

Выделение и очистка сульфаниловой кислоты. Немного охлажденную реакционную массу выливают при помешивании в холодную воду, отфильтровывают выпавшую сульфаниловую кислоту, промывают ее небольшим количеством воды и перекристаллизовывают из воды. При кристаллизации для удаления окрашенных примесей используют активированный уголь. Выход 70%. Сульфаниловая кислота представляет собой бесцветные кристаллы, разлагающиеся при 280-300 °С; ограниченно растворимы в воде (1 г в 100 г при 20 °С).

#### *n*-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТА



#### Реактивы:

Толуол ( $d_4^{20}$  0.8669) 0.57 моля

Серная кислота, конц. (1.84 г/см<sup>3</sup>) 10 мл

*Техника безопасности:* В работе используется концентрированная серная кислота. Необходимо соблюдать осторожность и избегать ее попадания на одежду и открытые участки тела.

Подготовка прибора для проведения реакции. В штативе над электрической плиткой закрепляют круглодонную колбу емкостью 250 мл, соединенную с насадкой Дина-Старка, снабженной обратным холодильником.

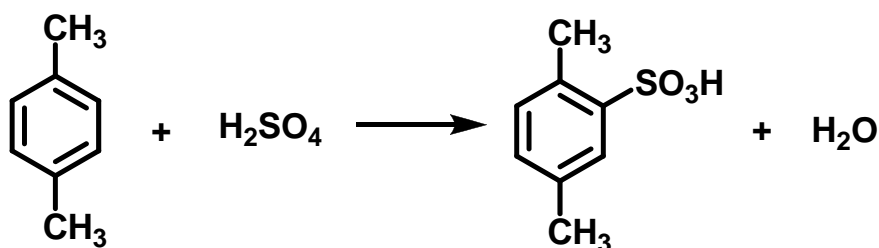
Проведение синтеза. В колбу вносят 0.57 моля толуола и 10 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Колено насадки Дина-Старка отдельно заполняют толуолом (до отверстия

отводной трубки). В колбу помешают кусочки пористого фарфора и кипятят реакционную смесь над электрической плиткой в течение 3-3.5 ч. Первое время необходимо встряхивать колбу для более эффективного перемешивания толуола и серной кислоты, при этом возможно бурное вскипание толуола (ОСТОРОЖНО!).

Выделение *p*-толуолсульфокислоты. Реакционную смесь охлаждают, декантацией сливают в стаканчик, добавляют 3 мл воды. Продукт реакции тотчас кристаллизуется в виде гидрата *p*-толуолсульфокислоты. Стаканчик снова охлаждают, кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, хорошо отжимая их стеклянной пробкой. Полученный гидрат *p*-толуолсульфокислоты высушивают на воздухе, взвешивают. Выход гидрата *p*-толуолсульфокислоты около 70%.

Гидрат *p*-толуолсульфокислоты представляет собой бесцветное кристаллическое вещество. Растворяется в воде, спиртах, ацетоне, не растворяется в диэтиловом эфире.

#### *para*-КСИЛОЛСУЛЬФОКИСЛОТА



#### Реактивы:

*para*-Ксилол (d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0.8611)                      0.2 моля

Серная кислота, конц. (1.84 г/см<sup>3</sup>)      30 мл

*Техника безопасности:* В работе используется концентрированная серная кислота. Необходимо соблюдать осторожность и избегать ее попадания на одежду и открытые участки тела.

Проведение синтеза. В трехгорлую колбу емкостью 100-150 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, вносят 0.2 моля *n*-ксилола и 30 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Колбу помещают на водяную баню и нагревают до 90-95°C в течение 15 мин. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь выливают в 50 мл охлажденной до 0°C воды, затем доводят температуру до -10°C (баня со смесью льда и соли), отфильтровывают выпавшую *para*-ксилолсульфо кислоту на воронке Бюхнера, промывают охлажденным до 5°C раствором 15 мл концентрированной HCl в 10 мл воды (готовится под тягой) и тщательно отжимают. Для очистки от примеси H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> полученную *para*-ксилолсульфо кислоту перекристаллизовывают из 40 мл концентрированной HCl, разбавленной 25 мл воды (перекристаллизацию проводят в вытяжном шкафу). Выход дигидрата *para*-ксилолсульфо кислоты 68%. Дигидрат *para*-ксилолсульфо кислоты представляет собой бесцветное кристаллическое вещество. т.пл. 86°C.

## ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ БРОМБЕНЗОЛ



### Реактивы:

Бензол (d <sub>4</sub> <sup>20</sup> 0.879)	0.33 моля
Бром (d <sub>4</sub> <sup>25</sup> 3.1)	0.33 моля
Железные опилки	1 г

*Техника безопасности: Работу проводить в вытяжном шкафу. Необходимо соблюдать осторожность при работе с бромом, поскольку он способен вызывать ожоги при попадании на открытые участки тела, при вдыхании вызывает отек легких.*

Подготовка прибора для проведения реакции. В штативе, расположенном под

тягой, закрепляют двугорлую круглодонную колбу емкостью 250 мл. К широкому горлу подсоединяют обратный холодильник. Верхнюю часть холодильника через насадку для отвода газа соединяют резиновой трубкой с поглотительной склянкой, наполовину заполненной водой для поглощения выделяющегося в ходе реакции бромистого водорода. Ко второму горлу реакционной колбы подсоединяют сухую капельную воронку.

Проведение синтеза. В реакционную колбу помещают приблизительно 1 г железных опилок и 0.33 моля бензола, высушенного предварительно над хлоридом кальция. Затем при помощи капельной воронки добавляют небольшую порцию брома (0.5-1.0 мл) и оставляют смесь до появления признаков начала реакции (выделение пузырьков бромистого водорода). Когда часть первой порции брома прореагирует, и интенсивность выделения бромистого водорода понизится, через капельную воронку начинают приливать бром с постоянной скоростью, такой, чтобы смесь равномерно “кипела” от пузырьков выделяющегося бромоводорода. Слишком быстрое прибавление брома и повышение температуры реакционной смеси способствуют течению побочных реакций, в частности, образования дибромбензолов. Если реакция долго не начинается, содержимое колбы слегка подогревают, например, при помощи теплой водяной бани. Применение сырого бензола ведет к увеличению индукционного периода реакции. При слишком бурном течении реакции колбу охлаждают в холодной водяной бане. После того, как весь бром добавлен, для завершения реакции смесь прогревают в течение получаса на водяной бане. Затем, чтобы остановить реакцию, в колбу заливают 30 мл воды.

Выделение и очистка бромбензола. Прибор разбирают, не вынося его частей из-под тяги, и переливают содержимое реакционной колбы в делительную воронку, стараясь, чтобы оставшиеся железные опилки не попали в нее. Водный слой отделяют, а органический промывают три раза порциями по 30 мл, сначала водой, затем 3-5%-ным раствором соды, затем снова водой. Полностью промытый органический слой переносят в заранее собранный прибор для перегонки с паром. Вначале отгоняется чистый бромбензол. Как только

на внутренней трубке нисходящего холодильника станет заметным появление кристаллов побочного продукта реакции, дибромбензола, приемник меняют, рубашку холодильника отключают от водопроводной линии, удаляя из нее воду, и отгоняют побочный продукт до конца.

Первую фракцию, бромбензол, отделяют от воды в делительной воронке, помещают в сухой приемник и высушивают прокаленным хлоридом кальция. Выход 50%.

Бромбензол представляет собой бесцветную жидкость; не раств. в воде, смешивается с бензолом, эфиром, хлороформом и др. т.кип. 156°C (42°C при 10 мм.рт.ст.),  $n_D^{20} = 1.5604$ ,  $d_4^{20} = 1.4950$ .

#### *n*-БРОМАЦЕТАНИЛИД



#### Реактивы:

Ацетанилид 0.019 моля

Бром ( $d_4^{25}$  3.1) 0.029 моля

*Техника безопасности: Работу проводить в вытяжном шкафу. Необходимо соблюдать осторожность при работе с бромом, поскольку он способен вызывать ожоги при попадании на открытые участки тела, при вдыхании вызывает отек легких.*

Подготовка прибора для проведения реакции. В штативе, расположенном под тягой, закрепляют одnogорлую круглодонную колбу емкостью 0.5 л. Колбу снабжают насадкой для отсасывания, в которую вставляют стеклянную трубку, доходящую почти до дна колбы. Трубку соединяют резиновым шлангом с выводящим патрубком склянки Дрекслея.

Проведение синтеза. В реакционную колбу помещают 250 мл воды и всыпают 0.019 моля тонко измельченного ацетанилида. В склянку Дрекслея наливают 1.5 мл брома и небольшое количество воды, так, чтобы бром был по-

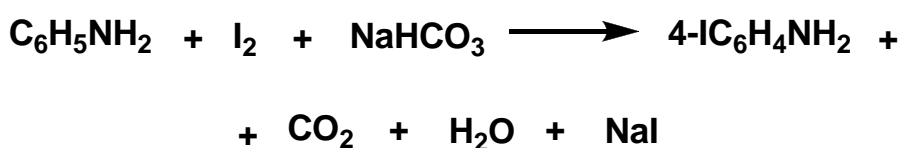
крыт ее слоем. Включают водоструйный насос, присоединяют его к отводу насадки для отсасывания и пропускают через прибор струю воздуха с такой скоростью, чтобы вызвать энергичное перемешивание ацетанилида. При этом необходимо следить за тем, чтобы пары брома поглощались в реакционной колбе и не попадали в насос.

Пластинчатые кристаллы ацетанилида постепенно превращаются в хлопья и, когда процесс бромирования закончится, содержимое колбы окрашивается в желтовато-оранжевый цвет, который должен сохраняться при взбалтывании колбы в течение нескольких минут. На это требуется около 1.5 часов.

Выделение и очистка *n*-бромаацетанилида. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой и перекристаллизовывают два раза из кипящего спирта. Бромацетанилид кристаллизуется в виде белых призматических игл. Выход около 85%.

*n*-Бромаацетанилид представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, трудно растворим в холодном спирте и почти не растворим в воде. т.пл. 167-168°C.

#### *n*-ИОДАНИЛИН



#### Реактивы:

Анилин ( $d_4^{20}$ 1.0217)	0.04 моля
Йод	0.03 моля
Гидрокарбонат калия	2.5 г

*Техника безопасности:* Работу необходимо проводить под тягой.

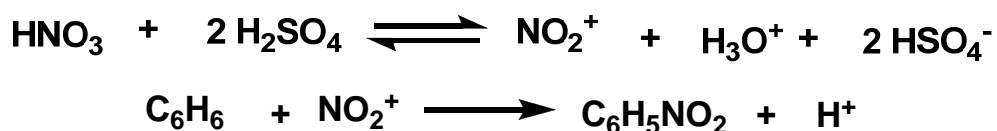
Подготовка прибора и проведение синтеза. Над магнитной мешалкой закреп-

ляют охлаждающую баню (вода со льдом) и стакан емкостью 100 мл, снабженный термометром. В стакан помещают 0.08 моля анилина, 2.5 г  $\text{NaHCO}_3$  и 35 мл воды. Смесь охлаждают до 12-15°C и вводят 0.03 моля порошкообразного йода небольшими порциями с интервалом 2-3 мин так, чтобы весь йод был добавлен в течении 15 мин. После добавления всего количества йода продолжают перемешивание в течение 20-30 мин, в течение которых цвет свободного йода в растворе практически исчезает.

Выделение *n*-йоданилина. Фильтруют неочищенный *n*-йоданилин, хорошо отжимают на фильтре, перекристаллизуют из 30 мл петролейного эфира и сушат на воздухе. Выход 70%.

*n*-Йоданилин представляет собой бесцветное кристаллическое вещество. т.пл. 62-63°C.

## ВВЕДЕНИЕ НИТРО-ГРУППЫ В ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ НИТРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НИТРОБЕНЗОЛ



### Реактивы:

Бензол ( $d_4^{20}$ 0.879)	0.17 моля
Азотная кислота, конц. (1.4 г/см <sup>3</sup> )	17 мл
Серная кислота, конц. (1.84 г/см <sup>3</sup> )	22 мл

*Техника безопасности:* В работе используются концентрированные серная и азотная кислоты. Необходимо соблюдать осторожность и избегать их попадания на одежду и открытые участки тела.

Подготовка прибора для проведения реакции. В штативе, расположенном под тягой, над магнитной мешалкой закрепляют трехгорлую круглодонную колбу

емкостью 150 мл, снабженную термометром, доходящим почти до дна сосуда, обратным холодильником и капельной воронкой.

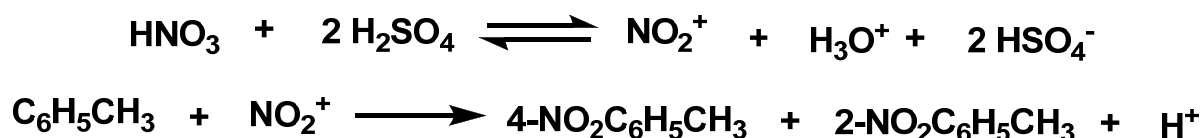
Проведение синтеза. В плоскодонной колбе, охлаждаемой холодной водой, под тягой осторожно, при перемешивании к 17 мл азотной кислоты приливают 22 мл серной кислоты. Нитрующей смеси дают остыть до комнатной температуры и, удалив капельную воронку, помещают в реакционную колбу. Затем к нитрующей смеси при помощи капельной воронки добавляют 0.17 моля бензола с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала 50-60°C. Обязательным условием успешного протекания реакции является интенсивное перемешивание. Повышение температуры способствует течению побочных реакций, в частности, образованию динитробензолов. При слишком бурном течении реакции колбу охлаждают в холодной водяной бане. После того, как весь бензол добавлен, для завершения реакции колбу нагревают на водяной бане при 60°C в течение 30 мин.

Выделение и очистка нитробензола. Охлажденную реакционную смесь переливают в делительную воронку и отделяют нижний кислотный слой от верхнего, содержащего нитробензол. Нитробензол промывают сначала водой (продукт в нижнем слое!), затем 5%-ным раствором карбоната натрия несколько раз, пока промывная жидкость не будет иметь нейтральной или щелочной реакции, затем снова водой. Нитробензол помещают в сухую плоскодонную колбу и сушат хлоридом кальция. Высушенный нитробензол отфильтровывают в колбу Арбузова и перегоняют в вакууме. Перегонка досуха не рекомендуется во избежание разложения менее летучего побочного продукта - динитробензола. Выход нитробензола 80%.

Нитробензол представляет собой бесцветную или зеленовато-желтую маслянистую жидкость с запахом горького миндаля, т.пл. 5.85 °C, т.кип. 211°C, 108.2°C/30 мм.рт.ст., 85°C/10 мм.рт.ст.;  $d_4^{20}$  1.2037;  $n_D^{20}$  1.5530. Плохо раств. в воде (0.19% по массе при 20 °C, 0.8% при 80 °C); смешивается во всех отношениях с диэтиловым эфиром, бензолом; хорошо растворяется в др. орг. растворителях, перегоняется с водяным паром.



## o- и p-НИТРОТОЛУОЛЫ



### Реактивы:

Толуол ( $d_4^{20}$  0.8669) 0.15 моля

Азотная кислота, конц. (1.4 г/см<sup>3</sup>) 13 мл

Серная кислота, конц. (1.84 г/см<sup>3</sup>) 13 мл

*Техника безопасности:* В работе используются концентрированные серная и азотная кислоты. Необходимо соблюдать осторожность и избегать их попадания на одежду и открытые участки тела.

Подготовка прибора для проведения реакции. В штативе, расположенном под тягой, над магнитной мешалкой закрепляют трехгорлую круглодонную колбу емкостью 150 мл, снабженную термометром, достигающим почти до дна сосуда, обратным холодильником и капельной воронкой.

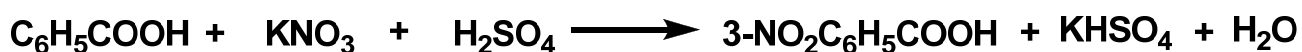
Проведение синтеза. В плоскодонной колбе, охлаждаемой холодной водой, под тягой осторожно, при перемешивании к 13 мл азотной кислоты приливают 13 мл серной кислоты. Нитрующую смесь охлаждают до комнатной температуры, а затем помещают в реакционную колбу. Далее к нитрующей смеси через капельную воронку добавляют толуол. Скорость добавления следует отрегулировать так, чтобы температура реакционной массы не превышала 60°C (во избежание образования побочных продуктов - полинитропроизводных). При проведении реакции реакционную колбу охлаждают холодной водой. После прибавления всего толуола реакционную смесь нагревают 30 минут на водяной бане при 60°C.

Выделение и очистка нитротолуолов. Охлажденную реакционную массу переносят в делительную воронку, отделяют нижний кислотный слой, а верхний слой несколько раз промывают водой. Органический слой сушат прока-

ленным хлоридом кальция, после чего отделяют перегонкой не вошедший в реакцию толуол. Остаток после перегонки переносят в стакан вместимостью 100 мл и охлаждают в течение 8 часов в холодильнике (или смесью льда с солью). Выделившиеся кристаллы *n*-нитротолуола (т.пл. 54.5°C) отфильтровывают и перегоняют при пониженном давлении. Собирают фракцию, которая при атмосферном давлении имеет т.кип. 232-238°C. Фильтрат перегоняют из того же прибора, собирая фракцию с т.кип. 216-222°C при обычном давлении. Она состоит главным образом из *o*-нитротолуола (т.пл. - 9.3°C). Соотношение изомеров может быть установлено с помощью газо-жидкостной хроматографии.

*o*-Нитротолуол представляет собой светло-желтую жидкость, *n*-нитротолуол – бесцветные или светло-желтые кристаллы. Все изомеры хорошо раств. в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, ацетоне.

### *m*-НИТРОБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА



#### Реактивы:

Бензойная кислота	0.08 моля
Серная кислота, конц. (1.84 г/см <sup>3</sup> )	26 мл
Нитрат калия	0.2 моля

*Техника безопасности:* В работе используется концентрированная серная кислота. Необходимо соблюдать осторожность и избегать ее попадания на одежду и открытые участки тела.

Подготовка прибора для проведения реакции. В штативе под тягой над электрической плиткой закрепляют двугорлую круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную термометром со шкалой, проградуированной до 100°C. Широкое горло оставляют открытым для внесения в реакционную смесь

твердых реагентов и перемешивания реакционной массы. Внутрь колбы помещают 26 мл концентрированной серной кислоты. В ступке отдельно готовят смесь 0.08 моля бензойной кислоты и 0.2 моля нитрата калия. Подготавливают также шпатель для внесения смеси внутрь колбы, и стеклянную палочку для перемешивания реакционной массы.

Проведение синтеза. С помощью электрической плитки осторожно нагревают серную кислоту, находящуюся в колбе, до температуры 70°C. Затем нагрев прекращают и постепенно, при перемешивании, начинают добавлять смесь бензойной кислоты с нитратом калия, следя за тем, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 80°C. После добавления всей смеси содержимое колбы нагревают до 85-90°C, изредка перемешивая, до тех пор, пока на поверхности реакционной массы не выделится маслянистый слой нитробензойной кислоты. Реакционную массу еще теплой выливают в стакан с холодной водой (100 мл).

Выделение и очистка *m*-нитробензойной кислоты. Выпавший осадок, содержащий гидросульфат калия и *m*-нитробензойную кислоту, промывают 2-3 раза холодной водой порциями по 50 мл до растворения гидросульфата калия. Осадок переносят в колбу емкостью 250 мл и отгоняют с водяным паром непрореагировавшую бензойную кислоту. После того, как вся нитробензойная кислота в перегонной колбе растворится, перегонку прекращают, перегонную колбу охлаждают, осадок *m*-нитробензойной кислоты отфильтровывают и высушивают.

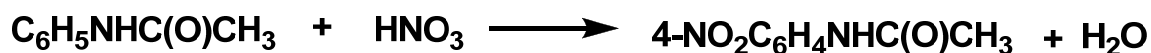
*m*-Нитробензойная кислота представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, хорошо раств. в этаноле, диэтиловом эфире, плохо – в воде, бензоле, хлороформе, т.пл. 141°C.

### *n*-НИТРОАНИЛИН

*n*-Нитроанилин нельзя получить прямым нитрованием анилина из-за легкой окисляемости последнего азотной кислотой. Для защиты анилина от окисления в ходе нитрования его сначала превращают в ацетанилид, который далее

нитруют обычным способом.

а) *n*-НИТРОАЦЕТАНИЛИД



Реактивы:

Серная кислота, конц. (1.84 г/см<sup>3</sup>) 17.5 мл

Азотная кислота, конц. (1.4 г/см<sup>3</sup>) 4 мл

Ацетанилид 0.05 моля

*Техника безопасности:* В работе используются концентрированные серная и азотная кислоты. Необходимо соблюдать осторожность и избегать их попадания на одежду и открытые участки тела.

Подготовка прибора для проведения реакции. Под тягой размещают охлаждающую баню (лед) и два стакана емкостью 100 мл.

Проведение синтеза. Сухой ацетанилид тонко измельчают, а затем взвешивают 0.05 моля. В один из стаканов наливают 15 мл конц. серной кислоты. Стакан помещают в охлаждающую смесь, вносят при перемешивании ацетанилид до получения прозрачного раствора. Температура в ходе этой процедуры не должна превышать 25°C во избежание гидролиза ацетанилида. Во втором стакане смешивают 4 мл конц. азотной кислоты и 2.5 мл конц. серной кислоты. Обе смеси охлаждают до 0°C и к раствору ацетанилида постепенно приливают нитрующую смесь, не допуская повышения температуры более, чем до 2-3 °C. Повышение температуры вызывает образование значительных количеств *o*-нитроацетанилида. После прибавления всей нитрующей смеси реакционную массу перемешивают еще 30 мин, после чего ее выдерживают на холоду не менее 45 мин или оставляют на ночь.

Выделение и очистка *n*-нитроацетанилида. Реакционную массу выливают в смесь из 17 мл воды и 17 г льда. Через полчаса выпавший осадок нитроацетанилида отфильтровывают, хорошо промывают водой и переносят в стакан

с 25 мл воды. Прибавив соду до щелочной реакции по индикатору, нагревают смесь до кипения, *o*-нитроацетанилид при этом гидролизуется, а *para*-изомер остается без изменений. После охлаждения раствора до 50°C отфильтровывают кристаллы, хорошо промывают их водой и высушивают на воздухе. Выход 90%. Для очистки продукт можно перекристаллизовать из спирта. *n*-Нитроацетанилид представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 207°C.

#### б) *n*-НИТРОАНИЛИН

*Вариант А.*

Кислотный гидролиз *n*-нитроацетанилида. 8 г сырого *n*-нитроацетанилида кипятят в круглодонной колбе емкостью 150 мл с обратным холодильником с 35 мл 25%-ной серной кислоты до полного его растворения. Горячий раствор фильтруют и подщелачивают раствором NaOH.

Выделение и очистка *n*-нитроанилина. По охлаждении отфильтровывают выпавшие кристаллы *n*-нитроанилина, промывают их водой и перекристаллизовывают из воды. Выход 80%. т.пл. *n*-нитроанилина 147°C.

*Вариант Б.*

Щелочной гидролиз *n*-нитроацетанилида. 8 г сырого *n*-нитроацетанилида смешивают с 10 мл воды, приливают 6 мл 35%-ного раствора NaOH и кипятят до завершения гидролиза нитроацетанилида. Для проверки полноты гидролиза *n*-нитроацетанилида каплю реакционной смеси вносят в 10%-ную соляную кислоту. Если проба растворяется в ней без остатка, гидролиз завершен. Гидролиз обычно продолжается 2-3 часа, причем время от времени кипячение необходимо останавливать и проверять наличие у смеси щелочной реакции (при необходимости добавляется щелочь для восстановления щелочной реакции).

Выделение и очистка *n*-нитроанилина. Смесь охлаждают до 40°C, осадок отфильтровывают, хорошо промывают холодной водой и высушивают. Выход 80%. т.пл. 148°C.

## *n*-БРОМНИТРОБЕНЗОЛ



### Реактивы:

Серная кислота, конц. (1.84 г/см <sup>3</sup> )	10 мл
Азотная кислота, конц. (1.4 г/см <sup>3</sup> )	11 мл
Бромбензол (d <sub>4</sub> <sup>20</sup> 1.495)	0.05 моля

*Техника безопасности:* В работе используются концентрированные серная и азотная кислоты. Необходимо соблюдать осторожность и избегать их попадания на одежду и открытые участки тела.

Подготовка прибора для проведения синтеза. Под тягой в штативе над магнитной мешалкой закрепляют круглодонную двугорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную термометром и обратным холодильником.

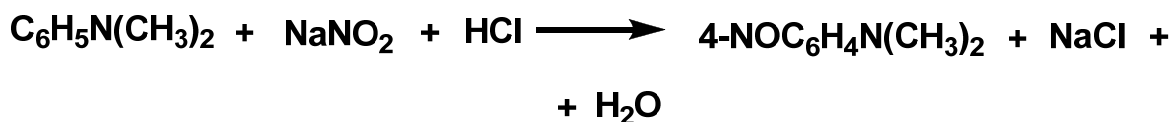
Проведение синтеза. В колбе готовят смесь 11 мл конц. азотной кислоты и 10 мл конц. серной кислоты и охлаждают ее до комнатной температуры. К колбе присоединяют обратный холодильник. К нитрующей смеси через обратный холодильник при интенсивном перемешивании прибавляют 0.05 моля бромбензола порциями по 1-2 мл в течение 10 мин. Температура реакционной смеси должна быть 50-60°C. В случае очень сильного разогрева колбу охлаждают холодной водяной баней. Когда при перемешивании смесь перестает разогреваться, колбу нагревают в течение 30 мин на кипящей водяной бане. Дают реакционной смеси охладиться до комнатной температуры и выливают ее при размешивании в стакан со 100 мл холодной воды. Отфильтровывают бромнитробензол на воронке Бюхнера, промывают холодной водой, хорошо отжимают на фильтре и высушивают на воздухе. Выход 70%. При необходимости бромнитробензол перекристаллизовывают из 25 мл смеси этилового спирта и бензола (3:2 по объему).

*n*-Бромнитробензол представляет собой бесцветное кристаллическое веществ-

во, т.пл. 125°C.

## НИТРОЗИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### *n*-НИТРОЗО-N,N-ДИМЕТИЛ АНИЛИН



#### Реактивы:

N,N-Диметиланилин (d <sub>4</sub> <sup>20</sup> 0.956)	0.017 моля
Нитрит натрия	0.03 моля
Соляная кислота, 5М раствор	18.9 мл
Карбонат натрия	0.03 моля

*Техника безопасности:* В работе используется токсичный N,N-диметиланилин. Необходимо соблюдать осторожность и избегать его попадания открытые участки тела. Работу проводить под тягой.

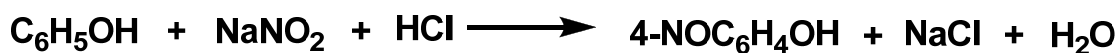
Проведение синтеза. Под тягой в стакане вместимостью 100 мл растворяют 0.017 моля диметиланилина в 18.9 мл 5М соляной кислоты. Стакан охлаждают льдом снаружи, либо загружают в него 10-12 г льда и при перемешивании стеклянной палочкой постепенно приливают раствор 0.03 моля нитрита натрия в 9 мл воды с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси была не выше +5°C, и не было заметно выделения окислов азота. Выпавшую оранжево-желтую солянокислую соль *n*-нитрозодиметиланилина отфильтровывают, промывают дважды 2М соляной кислотой.

Для получения свободного основания влажную соль размешивают в стакане с 0.03 моля карбоната натрия в 10 мл воды.

Выделение *n*-нитрозодиметиланилина. Когда вся соль перейдет в свободное основание, о чем судят по появлению темно-зеленого осадка, его отфильтровывают и сушат на воздухе. Выход 60%.

*n*-Нитрозодиметиланилин представляет собой кристаллическое вещество зеленого цвета. Хорошо растворим в органических растворителях с образованием желтых растворов и минеральных кислотах, т.пл. 92-93°C.

### *n*-НИТРОЗОФЕНОЛ



#### Реактивы:

Фенол	0.04 моля
Гидроксид натрия	0.04 моля
Нитрит натрия	0.05 моля
Серная кислота, конц. (1.83 г/см <sup>3</sup> )	5.2 мл

*Техника безопасности:* В работе используется фенол, который может оставлять ожоги на коже. Необходимо соблюдать осторожность и избегать его попадания открытые участки тела.

Подготовка прибора для проведения реакции. Под тягой в штативе над магнитной мешалкой закрепляют двугорлую колбу емкостью 250 мл. К колбе подсоединяют капельную воронку и обратный холодильник.

Проведение синтеза. В колбе растворяют 0.04 моля NaOH и 0.04 моля фенола в 95 мл воды, а затем – 0.05 моля нитрита натрия. Смесь охлаждают до +5°C смесью льда с солью и медленно, в течение 25-30 минут по каплям приливают раствор 5.2 мл конц. серной кислоты в 26 мл воды, при этом температура в реакционной смеси не должна превышать +5°C. Раствор темнеет, выделяется осадок бронзового цвета. Смесь выдерживают 2 часа.

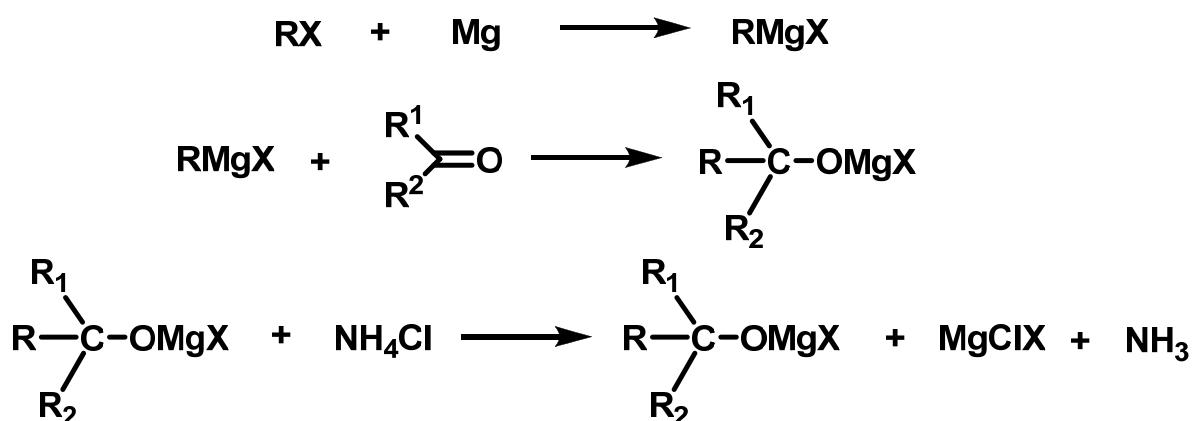
Выделение и очистка *n*-нитрозофенола. Осадок продукта отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 5-6 раз холодной водой порциями по 8-10 мл и сушат между листами фильтровальной бумаги на воздухе. Выход 90%. При необходимости сырой *n*-нитрозофенол можно очистить перекристалли-



зацией из горячей воды с добавлением активированного угля. Растворение в горячей воде нужно проводить очень быстро, иначе продукт осмолается. *n*-Нитрозофенол представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, т.пл. 125-130°C (с разложением).

## СИНТЕЗ СПИРТОВ ПО РЕАКЦИИ ГРИНЬЯРА

*Методика проверена для (поли)арилалкилкарбинолов*



### Реактивы:

Диэтиловый эфир, абс.	40 мл
Магний (стружка)	0.06 г/ат
Галогенуглеводород	0.065 моль
Карбонильное соединение (или сложный эфир)	0.05 (0.025) моль
Хлорид аммония (или соляная кислота, 5%)	

*Техника безопасности: Синтез необходимо проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу, вблизи не должно быть открытого пламени. Для реакции используется только абсолютный эфир, реагенты следует предварительно перегнать.*

Подготовка прибора для проведения реакции. Под тягой в штативе над маг-

нитной мешалкой закрепляют двугорлую круглодонную колбу емкостью 250 мл, в которую помещают магнетик в тефлоновой оболочке. Колбу снабжают обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, боковой отвод закрывают силиконовой пробкой.

Получение реактива Гриньяра. В реакционную колбу помещают 0.06 г/ат магния в виде стружек и несколько кристалликов йода. Колбу нагревают на электрической плитке с закрытой спиралью до появления фиолетовой окраски паров йода. Эта операция проводится для активации поверхности магния. Нагрев прекращают, колбе дают остыть, и добавляют в нее 13 мл эфира. Готовят раствор 0.065 моля бромбензола в 7 мл абс. эфира. Полученный раствор аккуратно набирают в шприц, стараясь чтобы в него не попал воздух. Иглой протыкают силиконовую пробку. Включают мешалку и быстро приливают в колбу 1-1.5 мл раствора бромбензола из шприца (ориентируясь по шкале на корпусе шприца). Начало реакции заметно по ряду признаков: раствор мутнее, нагревается и закипает. Если реакция не начинается в течение нескольких минут, реакционную смесь нагревают на водяной бане (или на плитке с закрытой спиралью) до начала реакции. После того, как наиболее бурный этап реакции завершается, при интенсивном перемешивании в колбу из шприца добавляют небольшими порциями оставшийся раствор бромбензола. Скорость прибавления регулируют таким образом, чтобы смесь слабо кипела. Если реакция протекает слишком бурно, колбу охлаждают с помощью холодной водяной бани. После завершения прибавления всего раствора бромбензола реакционную смесь нагревают для завершения реакции (растворения магния) 30 мин. Полученный раствор реактива Гриньяра используют в этом же приборе для проведения последующих стадий синтеза.

Получение магниевой соли дифенилметилкарбинола. Готовят раствор 0.05 моля карбонильного соединения (или 0.25 моля сложного эфира) в 15 мл абс. эфира. Раствор ацетофенона набирают в уже использовавшийся в первой стадии шприц и добавляют по каплям к раствору реактива Гриньяра с такой скоростью, чтобы смесь слабо кипела. После окончания прибавления раство-

ра ацетофенона реакционную массу нагревают на водяной бане в течение 30 мин для завершения реакции.

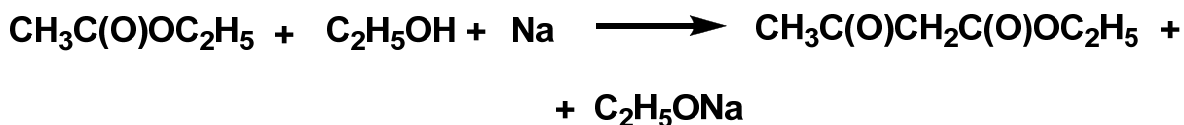
Выделение карбинола. С помощью этого же шприца в перемешиваемую реакционную смесь при охлаждении на водяной бане и интенсивном перемешивании добавляют 5%-ный раствор соляной кислоты до полного растворения осадка магниевой соли (40-60 мл). Эфирный раствор сушат безводным сульфатом натрия. Эфир удаляют. Полученный продукт перекристаллизовывают из петролейного эфира.

Трифенилкарбинол – бесцв. кристаллы; т.пл. 162.5°C, т.кип. 380°C. Хорошо раств. в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, не раств. в воде.

Дифенилкарбинол (Бензгидрол) – тонкие, шелковистые иглы, т.пл. 68°; т.кип. 298°; трудно растворим в воде, легко в спирте, эфире; при действии окислителей дает бензофенон.

Метилдифенилкарбинол – бесцв. кристаллы; т.пл. 77-81°C. Хорошо раств. в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, не раств. в воде.

РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ  
СЛОЖНОЭФИРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ КЛЯЙЗЕНА  
АЦЕТОУКСУСНЫЙ ЭФИР



Реактивы:

Этилацетат ( $d_4^{20}$  0.9001)                      0.28 моля

Натрий    0.1 г/ат

Толуол

Хлорид натрия, насыщ. раствор

Сульфат натрия

*Техника безопасности: Необходимо соблюдать меры предосторожности при работе с металлическим натрием.*

1. Измельчение натрия. Сложноэфирные конденсации протекают с лучшими выходами и заметно быстрее, если в реакции использовать натрий, приготовленный в виде очень мелких шариков.

В стаканчике под слоем абс. толуола (20 мл) взвешивают 0.1 г/ат металлического Na. Под тягой в штативе над электрической плиткой закрепляют круглодонную одnogорлую колбу на 100 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой. В колбу помешают натрий и добавляют абс. толуол до половины объема колбы, после чего содержимое колбы кипятят до тех пор, пока натрий не расплавится (т.кип. толуола = 110 °С, т.пл. натрия = 98 °С). Затем нагревание прекращают, быстро отсоединяют колбу от холодильника, плотно закрывают ее пробкой, тщательно обматывают полотенцем и энергично встряхивают в течение 2 мин. После проведенной операции натрий должен превратиться в мелкие шарики. Если этого не произошло, операцию повторяют.

Конденсация. Аккуратно декантируют толуол с измельченного натрия и сразу добавляют к нему 0.28 моля очищенного этилацетата. Закрывают колбу обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и устанавливают ее в штатив. Реакция идет сразу и бурно. По окончании бурной стадии реакции реакционную смесь осторожно нагревают на электрической плитке так, чтобы смесь слабо кипела. Нагревание продолжают до полного растворения натрия (1.5-2 ч).

Выделение и очистка ацетоуксусного эфира. Реакционную смесь охлаждают и осторожно подкисляют 15 мл 50% уксусной кислоты (до кислой реакции по лакмусу, избыток уксусной кислоты добавлять не следует). К полученному раствору добавляют равное по объему количество заранее приготовленного и профильтрованного насыщенного раствора NaCl (высаливание). При этом жидкость расслаивается (если расслоения не наступает, экстрагируют 50 мл эфира). Верхний слой отделяют и промывают небольшим количеством на-

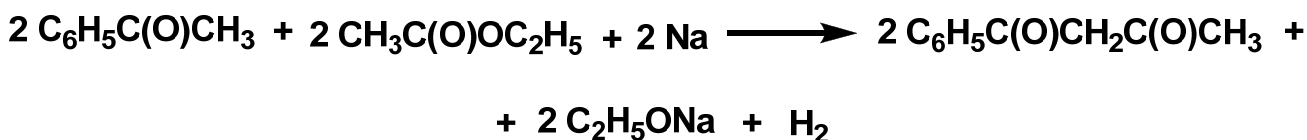
сыщенного на холоду раствора бикарбоната натрия. Промытый раствор ацетоуксусного эфира в избытке этилацетата сушат сульфатом натрия и отгоняют из колбы Арбузова сначала растворитель (этилацетат) до 95 °С. Остаток перегоняют в вакууме. т.кип. 74°С (14 мм.рт.ст.). Выход 60%.

Ацетоуксусный эфир представляет собой бесцветную жидкость. т.кип. 180.8 (с разл.);  $d_4^{20}$  1.0284,  $n_D^{20}$  1.4198; раств. в воде (14.3% при 16.5°С), этаноле, эфире.

*Примечания:*

- 1) Работу следует проводить без перерыва во избежание снижения выхода.*
- 2) Этилацетат должен содержать 2-3% спирта и не содержать влаги. Если спирта в эфире очень мало, то реакция идет медленно. Эфир, содержащий много спирта, реагирует бурно с натрием, но дает низкие выходы ацетоуксусного эфира.*
- 3) Если остались кусочки металлического натрия, то следует в колбу прибавить 2-3 мл спирта, чтобы перевести натрий в алкоголь. Если в уксусноэтиловом эфире было много влаги, то в конце реакции получается желатиноподобная масса (едкий натр). Если же эфир был сухой, то получается прозрачный раствор.*

## БЕНЗОИЛАЦЕТАН



### Реактивы:

Натрий	0.087 г/ат
Этилацетат ( $d_4^{20}$ 0.9001)	0.2 моля
Ацетофенон ( $d_4^{20}$ 1.0281)	0.08 моля
Толуол	

Диэтиловый эфир

Уксусная кислота

*Техника безопасности: Необходимо соблюдать осторожность при работе с этилацетатом. Он огнеопасен и образует с воздухом взрывоопасные смеси. Соблюдать осторожность надо и при работе с металлическим натрием.*

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

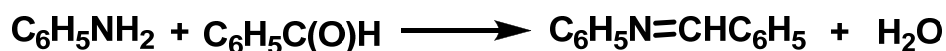
В стаканчике под слоем абс. толуола (20 мл) взвешивают 0.087 г/ат металлического Na. Под тягой в штативе над электрической плиткой закрепляют круглодонную одnogорлую колбу на 100 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой. В колбу помещают натрий и добавляют абс. толуол до половины объема колбы, после чего содержимое колбы кипятят до тех пор, пока натрий не расплавится (т.кип. толуола = 110 °С, т.пл. натрия = 98 °С). Затем нагревание прекращают, быстро отсоединяют колбу от холодильника, плотно закрывают ее пробкой, тщательно обматывают полотенцем и энергично встряхивают в течение 2 мин. После проведенной операции натрий должен превратиться в мелкие шарики. Если этого не произошло, операцию повторяют.

Подготовка прибора для проведения синтеза. Аккуратно сливают толуол с измельченного натрия и сразу добавляют к нему раствор 0.08 моля ацетофенона и 0.2 моля сухого этилацетата в 60 мл абсолютного эфира. Через некоторое время начинается реакция конденсации и смесь закипает. После того как смесь перестанет кипеть, колбу нагревают на кипящей водяной бане в течение 45 мин. Затем реакционной массе дают охладиться. Выделившийся натрийбензоилацетон отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре сухим этилацетатом и отжимают между листами фильтровальной бумаги. Затем натрийбензоилацетон растворяют в 100 мл воды, фильтруют и из фильтрата осаждают бензоилацетон, подкисляя раствор уксусной кисло-

той до кислой реакции при одновременной охлаждении льдом. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат в эксикаторе. Выход около 60%.

Бензоилацетон – кристаллическое вещество с резким запахом, хорошо растворим в спирте, эфире, концентрированной щелочи, летуч, т.пл. 60°C, т.кип. 261-262°C; 134-136°C (16 мм.рт.ст.).

### БЕНЗАЛЬАНИЛИН



#### Реактивы:

Бензальдегид ( $d_4^{20}$  1.0477)            0.05 моля

Анилин ( $d_4^{20}$  1.0217)                0.05 моля

Этиловый спирт

*Техника безопасности: Работу необходимо проводить под тягой.*

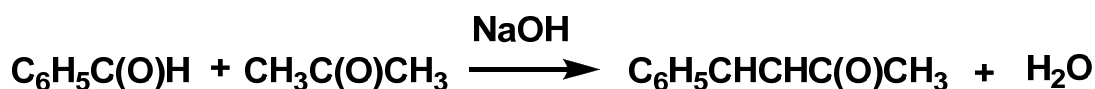
Подготовка прибора для проведения синтеза. Под тягой в штативе над магнитной мешалкой закрепляют двугорлую круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником. Боковое отверстие закрывают силиконовой пробкой.

Проведение синтеза. В колбу вносят 0.05 моля свежеперегнанного бензальдегида. Затем в шприц набирают 0.05 моля свежеперегнанного анилина. Шприцем прокалывают силиконовую пробку и при энергичном перемешивании прибавляют анилин небольшими порциями. Сразу начинается реакция, протекающая с выделением тепла. По окончании реакции конденсации (прекращение разогревания реакционной смеси) массу дают отстояться в течение 15 мин. Затем при хорошем перемешивании ее выливают в стакан, в котором находится 12.5 мл 95%-ного спирта. Раствор сначала оставляют на 10 мин при комнатной температуре. Затем в течение 30 мин охлаждают ледяной во-

дой. Полученную кристаллическую массу отфильтровывают и сушат на воздухе. Выход около 80%. При необходимости бензальанилин перекристаллизовывают из 85%-ного спирта.

Бензальанилин – кристаллическое вещество, из сероуглерода кристаллизуется в виде желтоватых игл, растворим в спирте, эфире, нерастворим в воде. т.пл. 52°C.

### БЕНЗАЛЬАЦЕТОН



#### Реактивы:

Ацетон ( $d_4^{20}$ 0.7020)	0.18 моля
Бензальдегид ( $d_4^{20}$ 1.0477)	0.07 моля
Гидроокись натрия, 10%-ный раствор	1.7 мл

*Техника безопасности: Бензальацетон сильно раздражает кожу, поэтому при работе с ним необходимо соблюдать осторожность.*

Подготовка прибора для проведения синтеза. Под тягой в штативе над магнитной мешалкой закрепляют трехгорлую круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником и термометром. Боковое отверстие закрывают силиконовой пробкой.

Проведение синтеза. В колбе смешивают 0.18 моля ацетона (примечание 1), 0.07 свежеперегнанного бензальдегида и 7 мл воды. В шприц набирают 1.7 мл 10%-ного раствора гидроокиси натрия. Шприцем прокалывают силиконовую пробку и к охлажденной в водяной бане реакционной смеси постепенно приливают раствора гидроокиси натрия, поддерживая температуру 25-31°C, затем смесь размешивают еще 2.5 ч при комнатной температуре.

После окончания реакции к реакционной массе прибавляют 5%-ный раствор



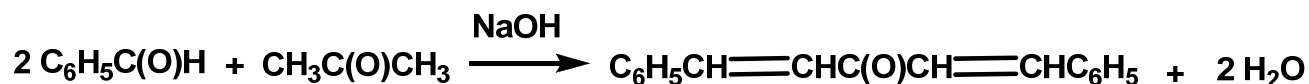
соляной кислоты до кислой реакции на лакмус и переносят в делительную воронку; верхний слой, представляющий собой желтое масло, отделяют от нижнего водного слоя; водный слой экстрагируют 10 мл бензола и бензольный раствор прибавляют к желтому маслу верхнего слоя. Бензольный раствор взбалтывают с 10 мл воды и отделяют. Бензол отгоняют на водяной бане, остаток перегоняют в вакууме. Первые несколько миллилитров дистиллята, имеющие зеленоватый оттенок, отделяют, остальная часть перегнанного продукта имеет светло-желтый цвет.

Собирают фракцию, которая имеет следующие температуры кипения: 148-160°C (25 мм.рт.ст.). Выход около 50%.

Бензальацетон – бесцветные пластинчатые кристаллы. Раств. в бензоле, эфире, хлороформе, спирте, не раств. в воде, т.пл. 40-42°C, т.кип 261°C.

*Примечания: 1. Значительный избыток ацетона применяют для уменьшения образования дибензальацетона.*

## ДИБЕНЗАЛЬАЦЕТОН



### Реактивы:

Бензальдегид ( $d_4^{20}$ 1.0477)	0.05 моля
Ацетон ( $d_4^{20}$ 0.7020)	0.025 моля
Этиловый спирт, 96%	40 мл
Гидроокись натрия	0.13 моля

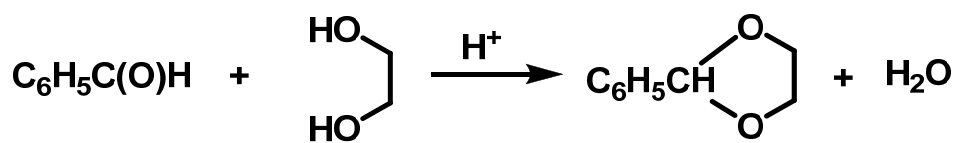
*Техника безопасности: Работу необходимо проводить под тягой.*

Подготовка прибора и проведение синтеза. В стакан, находящийся над магнитной мешалкой, помещают охлажденный раствор 0.13 моля NaOH в 50 мл воды и 40 мл спирта. Поддерживая температуру раствора в интервале 20-25°C, при энергичном перемешивании прибавляют половину смеси, приго-

товленной из 0.05 моля свежеперегнанного бензальдегида и 0.025 моля ацетона. Через 2-3 мин появляется желтое помутнение, которое вскоре переходит в хлопьевидный осадок. Через 15 мин в реакционную смесь добавляют вторую половину смеси ацетона и бензальдегида. Сильное перемешивание продолжают еще в течение 30 мин, после чего кашеобразный осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно промывают большим количеством воды и сушат на воздухе при 20°C. Выход 85%.

Дибензальацетон – бесцветное или светло-желтое кристаллическое вещество в виде пластинок; по запаху напоминает кумарин; растворим в спирте, эфире, хлороформе, бензоле, т.пл. 112°C.

### ЭТИЛЕНАЦЕТАЛЬ БЕНЗАЛЬДЕГИДА



#### Реактивы:

Бензальдегид ( $d_4^{20}$  1.0477) 0.12 моля

Этиленгликоль ( $d_4^{20}$  1.113) 0.16 моля

*n*-Толуолсульфо кислота 0.5 г

Толуол

Карбонат натрия, 10%-ный раствор

Сульфат магния, безводный

*Техника безопасности:* Работу необходимо проводить под тягой.

Подготовка прибора. Под тягой собирают прибор, состоящий из одnogорлой круглодонной колбы емкостью 100 мл, дефлегматора, термометра, нисходящего холодильника и аллонжа с приемником.

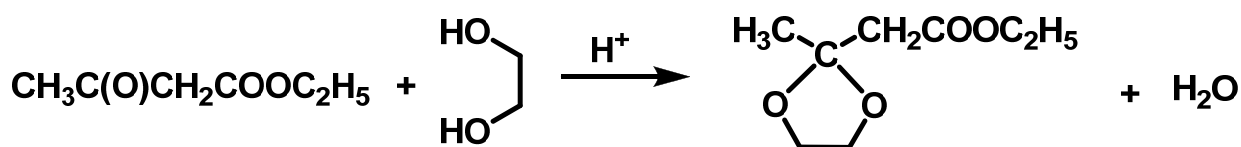
Проведение синтеза. В колбе смешивают 0.16 моля этиленгликоля, 0.12 моля бензальдегида, 0.5 г *n*-толуолсульфокислоты и 30 мл толуола. Колбу подсое-

диняют к прибору и осторожно нагревают на электрической плитке. Отгоняют смесь воды и толуола до тех пор, пока температура отходящих паров не достигнет 110°C. Остаток растворяют в 100 мл эфира и промывают несколько раз 10%-ным раствором карбоната натрия, а затем водой. Эфирный раствор сушат сульфатом магния.

Выделение этиленацетала бензальдегида. Отгоняют эфир и остаток перегоняют в вакууме. Выход 65%.

Этиленацеталь бензальдегида – бесцветная жидкость, т.кип. 129-130°C (7 мм.рт.ст.),  $n_D^{20}$  1.5630.

### ЭТИЛЕНКЕТАЛЬ АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА



#### Реактивы:

Ацетоуксусный эфир ( $d_4^{20}$  1.0284)      0.1 моля

Этиленгликоль ( $d_4^{20}$  1.113)            0.1 моля

*n*-Толуолсульфокислота                0.5 г

Бензол

Гидроксид натрия, 1N раствор

Сульфат натрия, безводный

*Техника безопасности:* Работу необходимо проводить под тягой.

Подготовка прибора. Собирают прибор, состоящий из одnogорлой круглодонной колбы емкостью 100 мл, насадки Дина-Старка и обратного холодильника.

Проведение синтеза. В колбе смешивают 0.1 моля ацетоуксусного эфира, этиленгликоля, 0.1 моля этиленгликоля, 0.5 г *n*-толуолсульфокислоты и 55 мл

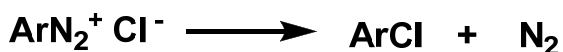
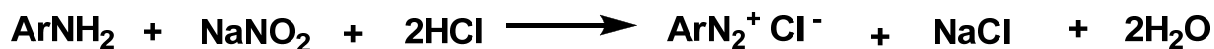
бензола. К колбе подсоединяют насадку Дина-Старка с обратным холодильником и кипятят на электрической плитке в течение 1 ч. Содержимое колбы охлаждают, подщелачивают 15 мл 1N NaOH и промывают 2 раза водой. Органический слой сушат сульфатом натрия.

Выделение этиленацеталя бензальдегида. Бензольный раствор декантируют с осушителя. Бензол отгоняют простой перегонкой (до температуры 90°C). Остаток перегоняют в вакууме. Выход 75%.

Этиленкеталь ацетоуксусного эфира – бесцветная жидкость, т.кип. 100°C (17 мм.рт.ст.).

РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ СОЛЕЙ АРИЛДИАЗОНИЯ  
ХЛОРАРЕНЫ ИЗ ХЛОРИДОВ АРИЛДИАЗОНИЯ  
(катализ металлической медью)

*Проверено для хлорбензола и изомерных хлортолуолов*



Реактивы:

Ариламин	0.16 моля
Нитрит натрия	0.16 моля
Соляная кислота, конц. (1.19 г/см <sup>3</sup> )	52.5 мл
Медный порошок	10 г
Диэтиловый эфир	40 мл
Хлорид кальция	5 г

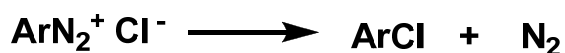
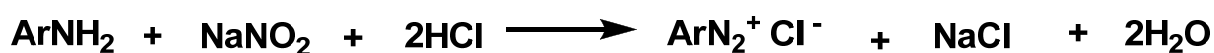
*Техника безопасности: Работу необходимо выполнять под тягой.*

Проведение синтеза. Под тягой в стакан, закрепленный над магнитной мешалкой, помещают 0.16 моля ариламина, прибавляют 25 мл воды и при пе-

ремешивании добавляют 52.5 мл конц. соляной кислоты. Образовавшийся раствор соли ариламина охлаждают в ледяной бане или смесью снега с солью (3 : 1 по массе) до 5°C и прибавляют к нему по каплям раствор 0.16 моля нитрита натрия в 25 мл воды. По окончании диазотирования смесь продолжают выдерживать в охлаждающей смеси, прибавляя небольшими порциями 2 г порошкообразной меди. Начинается сильное выделение азота. После значительного замедления реакции, когда выделение азота станет слабым, ледяную баню убирают и при перемешивании вносят еще 8 г меди.

Выделение и очистка хлорарена. Содержимое стакана переносят в круглодонную колбу емкостью 1 л и из нее с водяным паром отгоняют хлорарен. Дистиллят охлаждают и полученный продукт извлекают дважды диэтиловым эфиром (по 20 мл). Эфирные вытяжки объединяют и сушат хлоридом кальция. Эфир отгоняют на водяной бане, а хлорарен перегоняют, в зависимости от его летучести, при нормальном или пониженном давлении.

*m*-НИТРОХЛОРБЕНЗОЛ  
(катализ хлоридом меди(1))



Реактивы:

м-Нитроанилин	0.1 моля
Нитрит натрия	0.11 моля
Соляная кислота, конц. (1.19 г/см <sup>3</sup> )	40 мл
Гидроокись натрия, 1М раствор	100 мл
Хлорид кальция	5 г
Медный купорос	0.12 моля
Сульфит натрия	0.12 моля

Хлорид натрия	0.24 моля
Бензол	50 мл

*Техника безопасности: Работу необходимо проводить под тягой.*

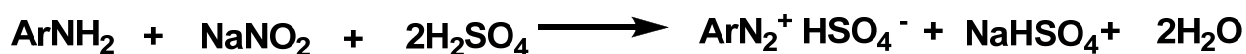
Проведение синтеза. В стакан емкостью 200 мл под тягой наливают 25 мл воды, 40 мл конц. соляной кислоты, добавляют 0.1 моля 4-нитроанилина и нагревают смесь до его растворения. Полученный раствор охлаждают льдом при перемешивании. Затем, поддерживая температуру реакционной смеси в интервале 1-5°C, постепенно, при перемешивании добавляют раствор 0.11 моля нитрита натрия в 20 мл воды. Полученную жидкость фильтруют в раствор 0.05 моля хлорида меди(I) в смеси 35 мл конц. соляной кислоты и 50 мл воды, приготовленный из 0.19 моля медного купороса (см. приложение) и помещенный в круглодонную колбу на 0.5 л. Реакционную массу оставляют стоять один час, изредка перемешивая, затем подсоединяют к колбе обратный холодильник и нагревают на водяной бане до 100°C до прекращения выделения азота.

Выделение и очистка м-нитрохлорбензола. Реакционную смесь охлаждают, с поверхности выпавшего осадка сливают жидкость. Твердый м-нитрохлорбензол экстрагируют 50 мл бензола. Полученный бензольный раствор промывают в делительной воронке сначала водой, затем 5% по массе 1М раствором щелочи, снова водой и оставляют сушиться в плоскодонной колбе над хлоридом кальция. Затем жидкость отфильтровывают от осушителя, переливают в прибор для простой перегонки и отгоняют бензол. Остаток перегоняют в вакууме.

м-Нитрохлорбензол представляет собой бесцв. кристаллы, т.пл. 46°C, т.кип. = 124°C (18 мм.рт.ст.).

## БРОМАРЕНЫ ИЗ СОЛЕЙ АРИЛДИАЗОНИЯ

(катализ бромидом меди(I))



### Реактивы:

Ариламин	0.15 моль
Нитрит натрия	0.15 моль
Серная кислота, конц. (1.84 г/см <sup>3</sup> )	19 мл
Медный купорос	10 г
Бромид натрия	23 г

*Техника безопасности: Работу необходимо проводить под тягой. В работе используется концентрированная серная кислота. Необходимо соблюдать осторожность и избегать его попадания открытые участки тела.*

Подготовка прибора и проведение реакции. Под тягой в стакан емкостью 0.5 л помещают 0.15 моля ариламина (твердые соединения предварительно измельчают), 150 мл воды и при перемешивании и охлаждении добавляют 16.4 мл концентрированной серной кислоты. Затем, поддерживая температуру около 10°C, добавляют по каплям раствор 0.15 моля нитрита натрия в 17 мл воды. Диазотирование занимает 20 – 25 минут. Окончание реакции определяют с помощью йодкрахмальной бумаги.

Из медного купороса готовят 0.04 моля бромида меди(I) (см. приложение). Полученный сырой продукт помещают в литровую колбу, заливают раствором 0.22 моля бромида натрия в 150 мл воды, содержащим 2.5 мл концентрированной серной кислоты, и перемешивают до растворения.

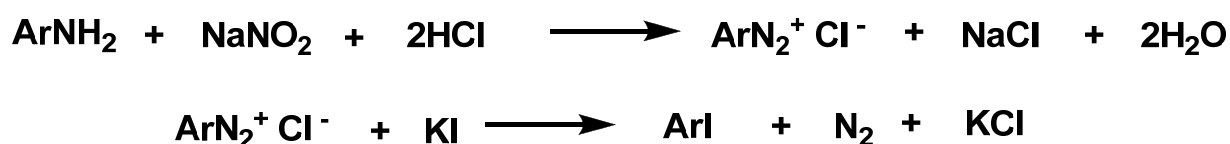
Литровую колбу, содержащую приготовленный раствор бромида меди(I), снабжают насадкой Вюрца, капельной воронкой, нисходящим холодильни-

ком и пароподводящей трубкой, доходящей почти до дна колбы. Раствор нагревают при помощи электрической плитки до кипения и через капельную воронку медленно приливают раствор соли диазония. Одновременно через реакционную смесь пропускают пар и отгоняют образующийся бромарен.

Выделение бромарена. Дистиллят подщелачивают раствором NaOH, продукт отделяют от водного раствора. Жидкие соединения сушат хлоридом кальция, твердые - отжимают между листками фильтровальной бумаги и высушивают на воздухе. Выход 60-65%.

## ИОДАРЕНЫ ИЗ СОЛЕЙ АРИЛДИАЗОНИЯ

*Методика проверена для фенол- и изомерных толиламинов*



### Реактивы:

Ариламин	0.1 моля
Нитрит натрия	0.1 моля
Серная кислота, конц. (1.84 г/см <sup>3</sup> )	25 мл
Иодид калия	0.11 моля
Гидроксид калия	
Хлорид кальция, безводный	

*Техника безопасности: Работу необходимо проводить под тягой.*

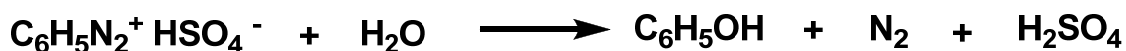
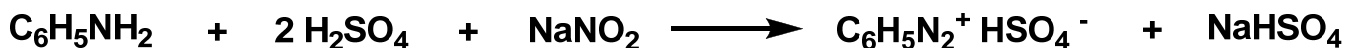
Проведение синтеза. Под тягой в стакане, закрепленном над магнитной мешалкой, смешивают 25 мл концентрированной соляной кислоты с 25 мл воды и прибавляют 0.1 моля ариламина (твердые амины предварительно измельчают). Раствор охлаждают до 1 – 2°С и добавляют из капельной воронки при постоянном перемешивании раствор 0.1 моля нитрита натрия в 20 мл воды.



Добавление нитрита натрия следует вести с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 5°C. Для этого стакан с реакционной массой охлаждают в ледяной бане или бросают в реакционную смесь кусочки льда. Окончание реакции проверяют по йодкрахмальной бумаге. Полученный раствор соли диазония добавляют медленно при перемешивании в круглодонную колбу емкостью 0.5 л, содержащую раствор 0.11 моля иодида калия в 100 мл воды. Смесь оставляют на 1 – 2 часа в ледяной бане. Затем к колбе присоединяют воздушный холодильник и нагревают на кипящей водяной бане до прекращения выделения азота. Раствор подщелачивают раствором щелочи до сильнощелочной реакции, чтобы связать побочный продукт реакции – фенол. Иодарен отгоняют с водяным паром.

Выделение иодарена. Жидкие арилиодиды отделяют и сушат безводным хлористым кальцием, твердые – отжимают между листами фильтровальной бумаги и сушат на воздухе. Выход 75-80%.

### ФЕНОЛ ИЗ СОЛИ ФЕНИЛДИАЗОНИЯ



#### Реактивы:

Анилин ( $d_4^{20}$ 1.0217)	0.1 моля
Нитрит натрия	0.11 моля
Серная кислота, конц. (1.84 г/см <sup>3</sup> )	10 мл
Диэтиловый эфир	60 мл

*Техника безопасности: Работу необходимо проводить под тягой. В работе используется концентрированная серная кислота. Фенол вызывает ожоги при попадании на кожу. Необходимо соблюдать осторожность и избегать их попадания открытые участки тела.*

Проведение синтеза. В стакан емкостью 250 мл наливают 50 мл воды, при перемешивании осторожно добавляют 10 мл конц. серной кислоты и 0.1 моля свежеперегнанного анилина. Смесь охлаждают до 0°C, постепенно добавляя к ней 75 г мелко раздробленного льда при сильном перемешивании, чтобы выделяющийся серноокислый анилин был мелкокристаллическим. К охлажденной смеси из капельной воронки медленно, по каплям, при энергичном перемешивании приливают охлажденный до 0-5°C раствор 0.11 моля нитрита натрия в 30 мл воды. Температура реакционной смеси при этом не должна превышать 8°C. Когда большая часть раствора нитрита натрия уже добавлена, добавление прекращают и через 5 минут берут пробу на присутствие в реакционной смеси свободной азотистой кислоты. Для этого каплю раствора наносят на йодкрахмальную бумагу. Если на бумаге не появляется синее окрашивание, продолжают добавление раствора нитрита натрия. Одновременно надо следить за тем, чтобы раствор постоянно имел кислую реакцию (по универсальной индикаторной бумаге). Признаком конца реакции наряду с появлением в растворе свободной азотистой кислоты является полный переход серноокислого анилина в раствор.

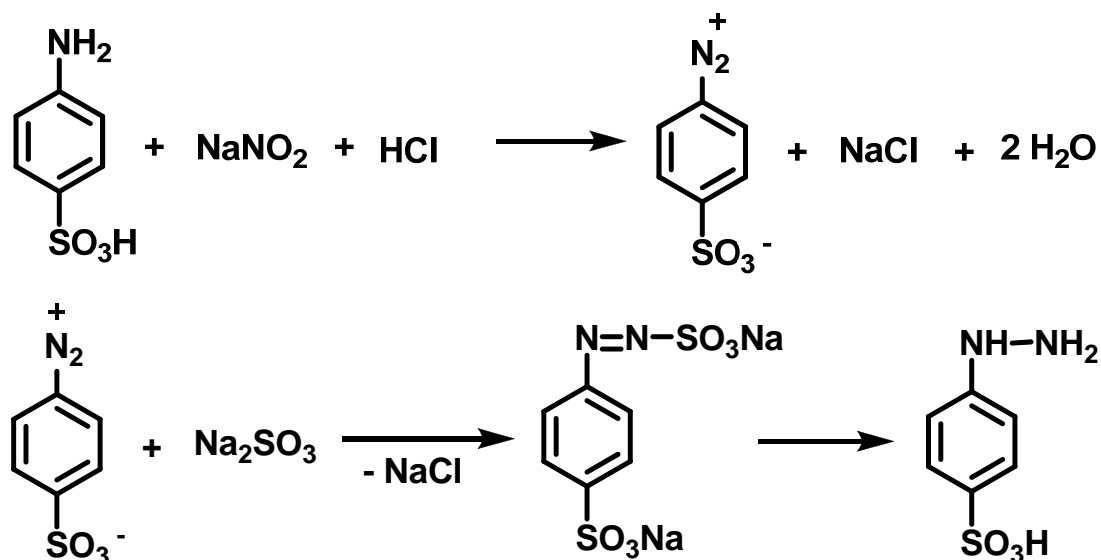
Раствор соли диазония переносят в колбу на 500 мл и нагревают на водяной бане (температура бани 50-60°C) с обратным холодильником до полного прекращения выделения азота (15-20 минут).

Выделение и очистка фенола. Полученный фенол отгоняют с водяным паром до тех пор, пока проба дистиллята не перестанет давать помутнение с бромной водой (проба с бромной водой очень чувствительна, можно ограничиться отгонкой 200 мл дистиллята). Дистиллят насыщают поваренной солью, а фенол извлекают эфиром (три раза порциями по 20 мл). Эфирные вытяжки сушат безводным сульфатом натрия или магния. Эфир отгоняют. Фенол перегоняют в вакууме с воздушным холодильником. После охлаждения фенол должен закристаллизоваться. Выход 70%.

Фенол – бесцветные игольчатые кристаллы, розовеющие на воздухе из-за окисления, приводящего к образованию окрашенных веществ. Обладает спе-

цифическим запахом. Умеренно растворим в воде (6 г на 100 г воды), в растворах щелочей, в спирте, в бензоле, в ацетоне. т.пл. 41°C, т.кип. 179-183°C.

### *n*-ФЕНИЛГИДРАЗИНСУЛЬФОКИСЛОТА



#### Реактивы:

Сульфаниловая кислота	0.04 моля
Нитрит натрия	0.045 моля
Сульфит натрия	0.11 моля
Соляная кислота, конц. (1.19 г/см <sup>3</sup> )	50 мл

*Техника безопасности:* Работу необходимо проводить под тягой.

Проведение синтеза. Под тягой в стакан на 0.25 л, закрепленный над магнитной мешалкой, наливают 17 мл концентрированной соляной кислоты, добавляют 0.04 моля сульфаниловой кислоты и при перемешивании охлаждают до 0°C. Параллельно готовят раствор 0.045 моля NaNO<sub>2</sub> в 10 мл воды и осторожно прибавляют его из капельной воронки, при энергичном перемешивании, к суспензии сульфаниловой кислоты с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 5-7°C.

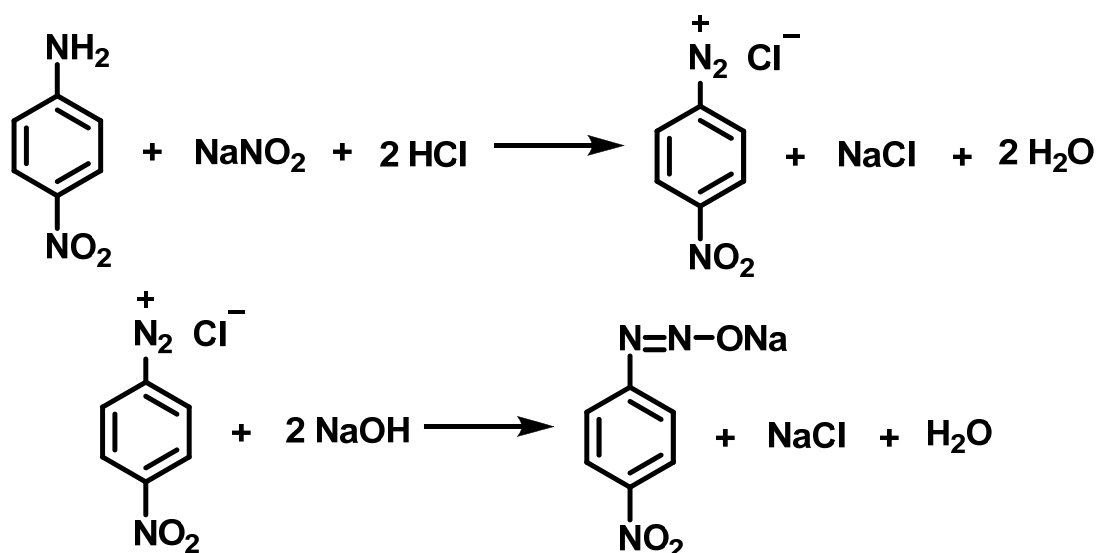
В другом стакане растворяют 0.11 моля сульфита натрия в 45 мл горячей (50-

60°C) воды и осторожно, порциями, прибавляют диазораствор. Сначала раствор окрашивается в красный цвет, но вскоре окраска становится желтой. Затем к реакционной смеси добавляют 33 мл концентрированной соляной кислоты и оставляют стоять на ночь.

Выделение *n*-фенилгидразинсульфо кислоты. Выделившийся осадок отфильтровывают на воронке Бухнера и сразу же перекристаллизовывают из воды. Выход около 70%.

*n*-Фенилгидразинсульфо кислота кристаллизуется в виде светло-желтых пластинок. т.пл. 280°C (с разложением).

### *n*-НИТРОФЕНИЛДИАЗОТАТ НАТРИЯ



#### Реактивы:

<i>n</i> -Нитроанилин	0.025 моля
Нитрит натрия	0.025 моля
Соляная кислота, конц. (1.19 г/см <sup>3</sup> )	17.5 мл
Гидроокись натрия	0.43 моля

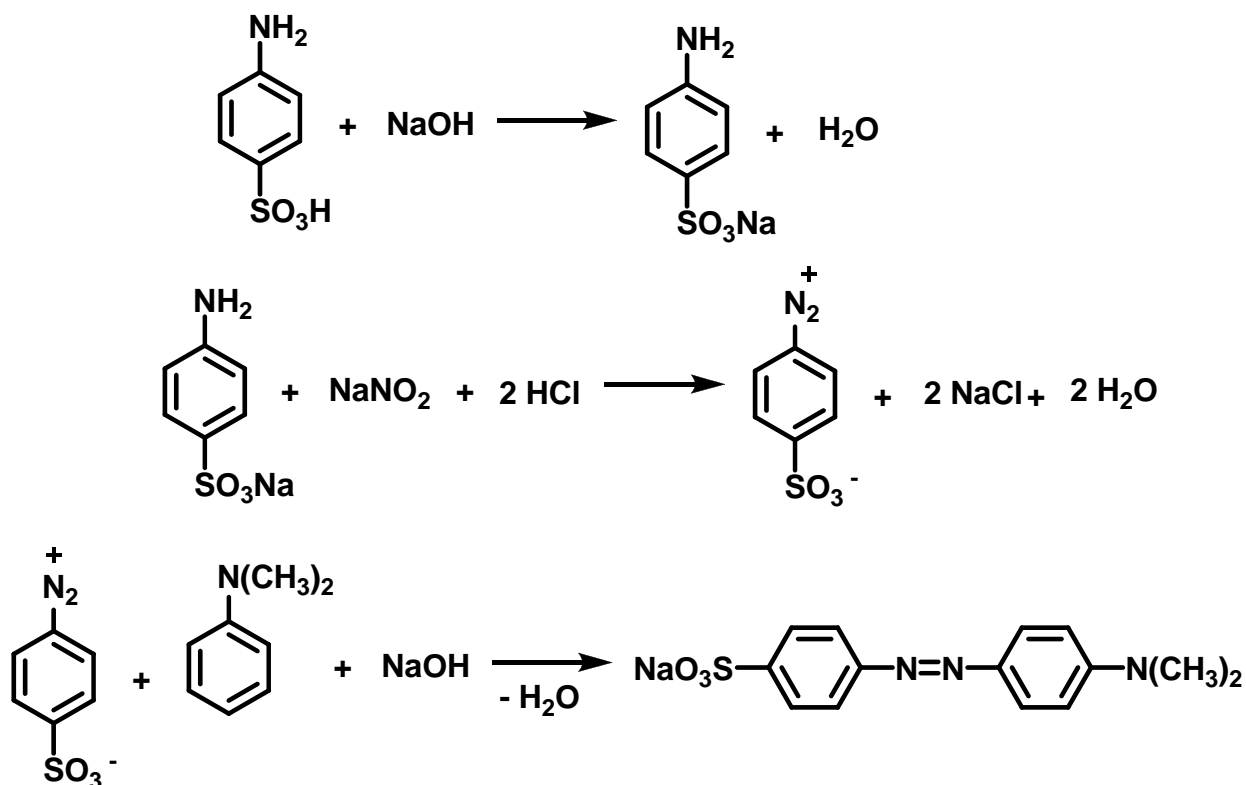
*Техника безопасности:* Работу необходимо проводить под тягой.

Проведение синтеза. Под тягой в стакане на 250 мл, закрепленном над маг-

нитной мешалкой, растворяют 0.025 моля *n*-нитроанилина в 25 мл горячей конц. соляной кислоты с 17 мл воды и при перемешивании добавляют 25 г льда. К охлажденному до 1-5°C раствору медленно добавляют по каплям раствор 0.025 моля нитрита натрия в 5 мл воды. Раствор 0.43 моля едкого натра в 90 мл воды нагревают до 50-60°C и вносят туда, перемешивая в случае необходимости, раствор соли диазония. При охлаждении диазотат натрия выделяется в виде золотисто-желтых листочков. Его отфильтровывают и промывают раствором поваренной соли. Сушат на бумаге. Выход почти количественный.

## АЗОСОЕДИНЕНИЯ

### МЕТИЛОРАНЖ



#### Реактивы:

Сульфаниловая кислота 0.006 моля

Нитрит натрия 0.006 моля

N,N-Диметиланилин ( $d_4^{20}$  0956)      0.006 моля  
Гидроксид натрия, 1М раствор  
Соляная кислота, 2М раствор  
Ацетат натрия, 30% раствор

*Техника безопасности: Работу необходимо проводить под тягой.*

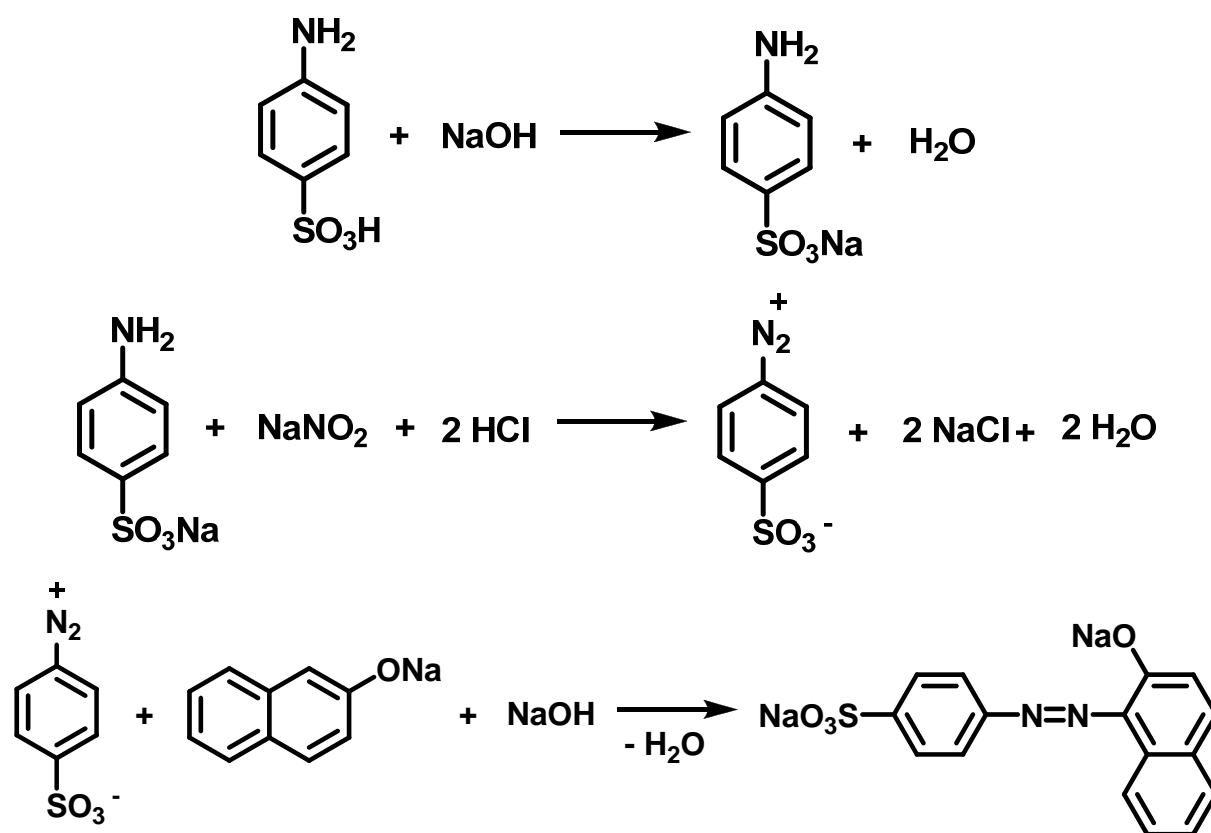
Проведение синтеза. В стакане емкостью 50 мл растворяют 0.006 моля сульфаниловой кислоты в 8.0 мл 1М раствора едкого натра. Полученный раствор должен иметь рН 10. Затем к раствору натриевой соли сульфаниловой кислоты прибавляют раствор 0.006 моля нитрита натрия в 4 мл воды. Полученный раствор 4-5 порциями, при перемешивании, вливают в 10 мл 2Н соляной кислоты, предварительно охлажденной до 0 - 10°C. Охладить соляную кислоту можно добавлением кусочков льда (примерно 10 г).

Образовавшаяся диазобензолсульфоновая кислота частично выпадает в осадок. После окончания диазотирования, которое продолжается 10 - 15 минут, раствор должен иметь кислую реакцию по универсальной индикаторной бумаге. Затем к суспензии соли диазония при размешивании добавляют 0.006 моля N,N-диметиланилина. Сразу же после этого приливают 20 мл 30%-ного раствора уксуснокислого натрия и в течение 40 - 50 минут перемешивают реакционную массу, которая приобретает красно-малиновую окраску и густеет. После окончания перемешивания добавляют 1М раствор едкого натра до тех пор, пока вся реакционная масса не превратится из малиновой в желто-коричневую.

Выделение метилоранжа. Через 15 минут краситель отфильтровывают, промывают 3 - 4 мл воды и перекристаллизовывают из 20 мл воды. Краситель сушат на воздухе или в сушильном шкафу при 40 - 50°C. Выход около 70%.

Метилоранж – оранжево-жёлтые листочки или порошок, чешуйки. Растворим в воде 0.2 г на 100 г.

## НАФТОЛОРАНЖ



### Реактивы:

Сульфаниловая кислота	0.012 моля
Нитрит натрия	0.012 моля
$\beta$ -Нафтол	0.012 моля
Гидроксид натрия, 2М раствор	
Соляная кислота, 4М раствор	
Хлорид натрия, насыщ. раствор	

*Техника безопасности: Работу необходимо проводить под тягой.*

Проведение синтеза. В стакане емкостью 50 мл растворяют 0.012 моля сульфаниловой кислоты в 5 мл 2М раствора едкого натра. К раствору натриевой соли сульфаниловой кислоты при размешивании постепенно прибавляют раствор 0.012 моля нитрита натрия в 10 мл воды. Реакционную смесь при пере-

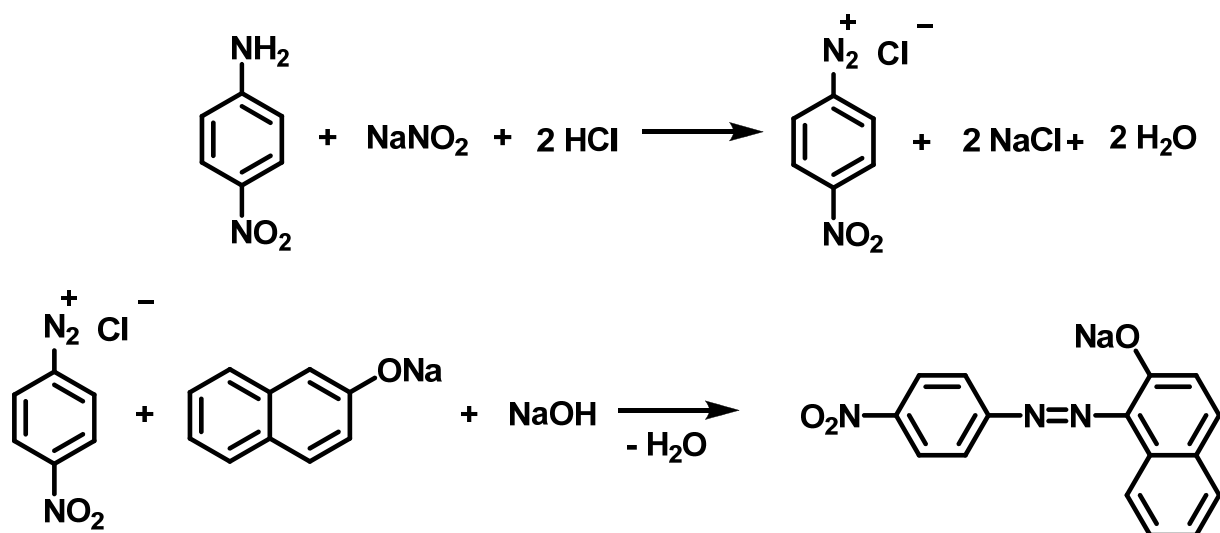
мешивании и охлаждении льдом, вливают 4-5 порциями в 10 мл 4 М раствора соляной кислоты, предварительно охлажденной до 0 - 10°C.

Образовавшаяся диазобензолсульфокислота частично выпадает в осадок. После окончания диазотирования, которое продолжается 10-15 минут, раствор должен иметь кислую реакцию по универсальной индикаторной бумаге. Затем суспензию соли диазония добавляют при комнатной температуре к перемешиваемому щелочному раствору 0.012 моля  $\beta$ -нафтола в 10 мл 2 М раствора едкого натра. Спустя некоторое время начинается кристаллизация оранжево-желтых листочков натриевой соли красителя.

Для уменьшения растворимости красителя прибавляют насыщенный раствор хлорида натрия. Через 15 минут кристаллы отфильтровывают, промывают 3 - 4 мл холодной воды. Краситель сушат на воздухе или в сушильном шкафу при 40 - 50°C. Выход около 70%.

Нафтолоранж – кристаллическое вещество ярко-оранжевого цвета. Хорошо растворим в воде.

### *n*-НИТРОАНИЛИНОВЫЙ КРАСНЫЙ





Реактивы:

<i>n</i> -Нитроанилин	0.007 моля
Нитрит натрия	0.008 моля
$\beta$ -Нафтол	0.007 моля
Гидроксид натрия, 8М раствор	
Ацетат натрия	
Соляная кислота, 6М раствор	
Хлорид натрия, 20% раствор	

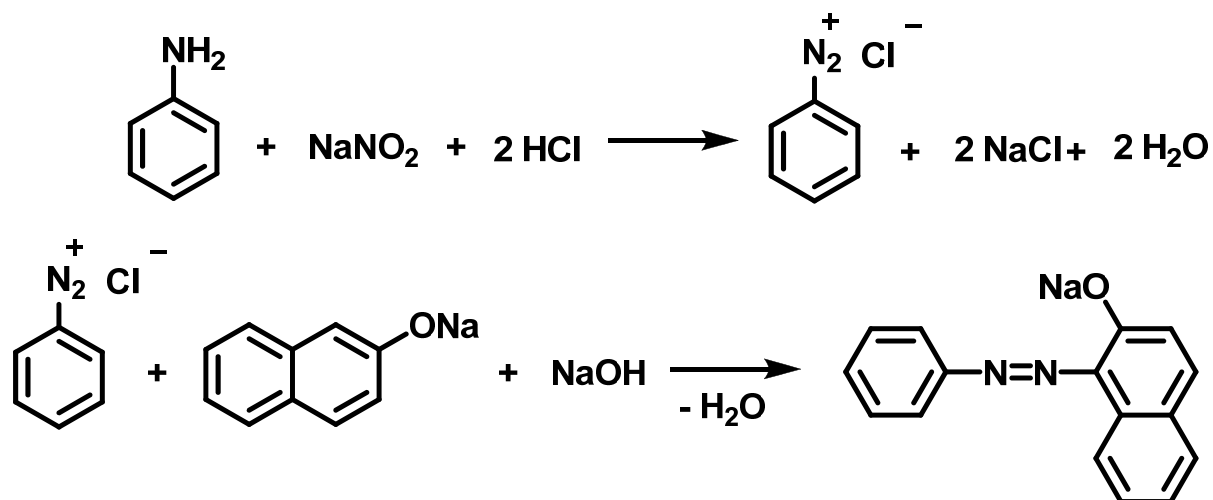
*Техника безопасности: Работу необходимо проводить под тягой.*

Проведение синтеза. В стакане емкостью 100 мл при нагревании растворяют 0.07 моля *n*-нитроанилина в 14 мл 5%-ной соляной кислоты. Полученный раствор охлаждают в бане со льдом и при перемешивании с помощью магнитной мешалки по каплям прибавляют 0.08 моля нитрита натрия в 4 мл воды. Если в процессе диазотирования выпадает осадок, то к реакционной смеси добавляют несколько капель 20%-ной соляной кислоты до растворения осадка. Окончание диазотирования определяют по иодкрахмальной бумаге. Раствор оставляют на 30 мин в бане со льдом. К раствору соли диазония добавляют раствор 2 г тригидрата ацетата натрия в 7 мл воды, а затем при перемешивании охлажденный до 0°C раствор 0.007 моля  $\beta$ -нафтола в 60 мл 2%-ного раствора гидроксида натрия. Полученную смесь выдерживают на холоду 30 мин.

Выпавший осадок азокрасителя отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 5 мл 20%-ного раствора хлорида натрия и высушивают на воздухе. Выход около 60%.

Нитроанилиновый красный – красное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде.

## ФЕНИЛАЗО- $\beta$ -НАФТОЛ



### Реактивы:

Анилин ( $d_4^{20}$  1.0217) 0.054 моля

Нитрит натрия 0.058 моля

$\beta$ -Нафтол

*Техника безопасности:* Работу необходимо проводить под тягой.

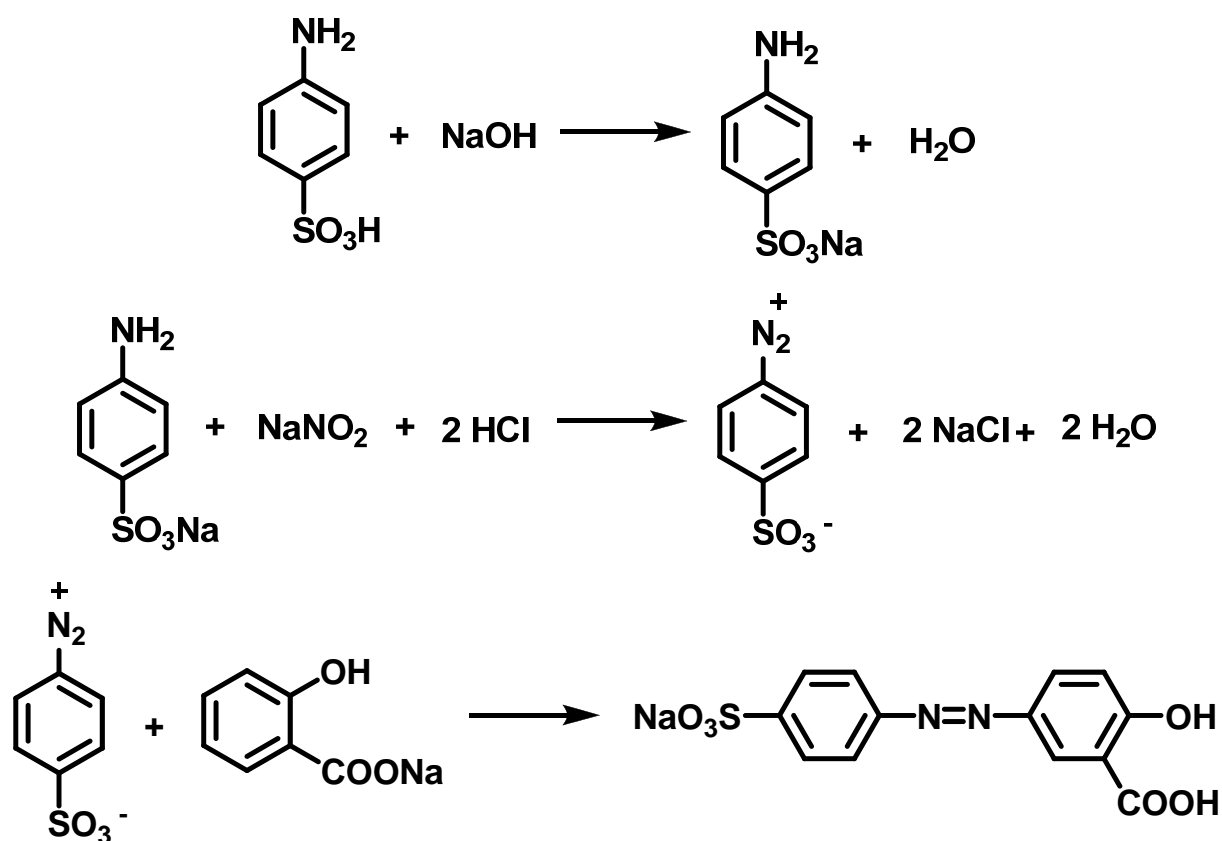
Проведение синтеза. Под тягой в стакане емкостью 100 мл растворяют 0.054 моля анилина в смеси 16 мл конц. соляной кислоты и 16 мл воды. В раствор помещают термометр и ставят стакан с раствором в снег. Охлаждают до температуры ниже  $+5^\circ\text{C}$ . Растворяют 0.058 моля нитрита натрия в 20 мл воды и охлаждают этот раствор в смеси снега с водой. При перемешивании с помощью магнитной мешалки к холодному раствору солянокислого анилина небольшими порциями прибавляют охлажденный раствор нитрита натрия, при этом температура не должна превышать  $+7^\circ\text{C}$ . Через 3-4 мин после прибавления последней порции нитрита натрия берут пробу на избыток азотистой кислоты (с помощью иодкрахмальной бумаги).

В стакане на 250 мл готовят раствор 0.054 моля  $\beta$ -нафтола в 45 мл 10%-ного раствора едкого натра. Реакция образования растворимого в воде нафтолята натрия протекает сравнительно медленно, поэтому необходимо предвари-

тельно тщательно растереть  $\beta$ -нафтол. Охлаждают раствор до  $+5^{\circ}\text{C}$  путем внесения в него около 25 г толченого льда. Очень медленно, при интенсивном перемешивании прибавляют холодный раствор соли диазония. Смесь сначала становится красной, а затем начинают выпадать красные кристаллы. После того как весь раствор соли диазония прибавлен, смесь выдерживают при охлаждении 30 мин. Кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой, тщательно отжимают и высушивают на воздухе. Выход около 80%.

Фенилазо- $\beta$ -нафтол – оранжевые кристаллы, т.пл.  $131^{\circ}\text{C}$ .

### ХРОМОВЫЙ ЖЕЛТЫЙ



#### Реактивы:

Сульфаниловая кислота	0.01 моля
Нитрит натрия, 30%-ный раствор	1 мл

Салициловая кислота

0.01 моля

Хлорид натрия

*Техника безопасности: Работу необходимо проводить под тягой.*

Проведение синтеза. В стакане вместимостью 25 мл растворяют при слабом нагревании 0.01 моля сульфаниловой кислоты в 4.5 мл 8%-го раствора гидроксида натрия. К полученному раствору добавляют 2 мл 50%-го раствора серной кислоты. Образовавшуюся суспензию охлаждают в бане со льдом до температуры 10 - 12 °С и добавляют к ней 1 мл 30%-го раствора нитрита натрия с такой скоростью, чтобы в реакционной массе все время был избыток азотистой кислоты (проба на иодкрахмальную бумагу). Образовавшуюся соль диазония далее используют в реакции азосочетания.

Отдельно в фарфоровом стакане вместимостью 100 мл растворяют 0.01 моля салициловой кислоты в 6 мл 20%-го раствора гидрокарбоната натрия. Раствор охлаждают в бане со льдом до 7 - 10 °С и добавляют к нему 1.3 г хлорида натрия, перемешивают 5 мин и далее для азосочетания при перемешивании постепенно добавляют к этому раствору полученную ранее соль диазония, поддерживая рН в пределах 9-11 и температуру 12-15 °С.

После введения всей соли диазония перемешивают содержимое стакана еще в течение 30 мин. Затем реакционную массу переносят в коническую колбу и нагревают до 55-60 °С; при этом краситель переходит в раствор. Раствор охлаждают сначала проточной водой, а затем в бане со льдом. Выпавший мелкодисперсный осадок натриевой соли красителя отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат при температуре 55-60 °С.

Хромовый желтый К - мелкодисперсный порошок желтого цвета; растворим в этаноле.

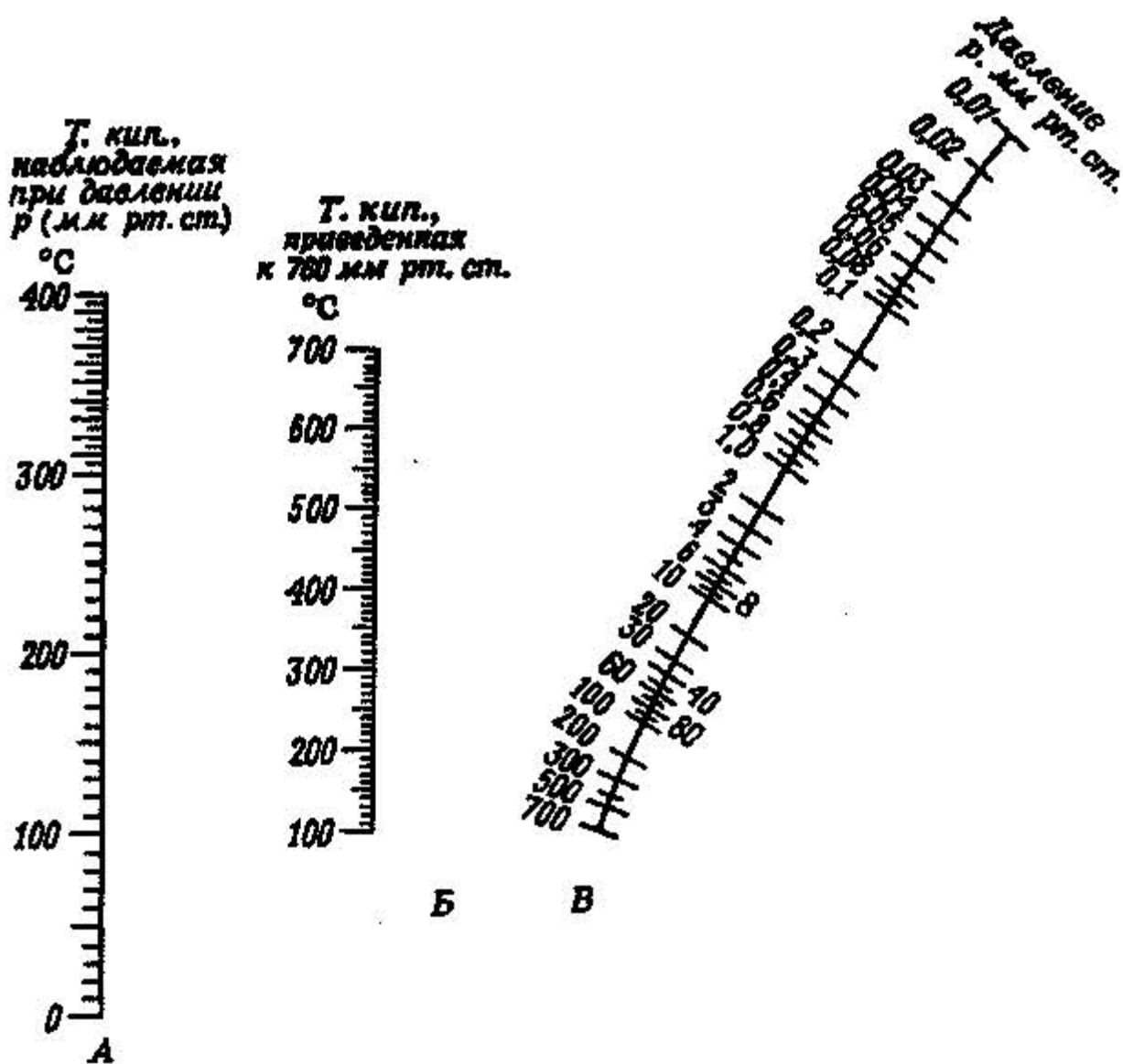
## Справочная литература

1. Губен-Вейль. Методы органической химии. Методы анализа. – М.: Госхимиздат. 1963. 1032 с.
2. Вейганд К., Хильгетаг Г. Методы эксперимента в органической химии. – М.: Химия. 1968. 944 с.
3. Органикум. (в 2 т.). – М.: Мир. 2008. 992 с.
4. Лернер И.М., Гонор А.А., Славачевская Н.М., Берлин А.И. Указатель препаративных синтезов органических соединений. – Л.: Химия. 1982. 152 с.
5. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. Т. I-VII. – М.: Мир. 1970-1978.
6. Справочник химика. Т. I-VI, дополнительный. – М.-Л.: Химия. 1962-1968.
7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
8. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1978.
9. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. – М.: Мир. 1999. 704 с.
10. Практикум по органической химии. Под. Ред. Зефирова Н.С. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2010. 568 с.

Приложение 1.

**Диаграмма давление-температура.**

Чтобы температуру кипения при определенном давлении привести к 760 мм.рт.ст., соединяют прямой линией соответствующие значения на шкалах А и В. Искомую величину температуры кипения определяют по шкале Б. Если затем соединить прямой найденное значение температуры кипения с каким-либо значением давления на шкале В, то точка пересечения ее со шкалой А даст приближенную температуру кипения, соответствующую данному давлению.



## Приложение 2.

### ПОЛУЧЕНИЕ ГАЛОГЕНИДОВ МЕДИ(I) $\text{CuX}$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )

25.0 г (0.1 моля) медного купороса ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) растворяют в 100 мл горячей воды. В полученный раствор вносят навеску 0.2 моля хлорида или бромида натрия (калия), нагревают смесь до полного растворения и фильтруют. В фильтрат вносят также отфильтрованный раствор 0.2 моля сульфата натрия в 60 мл воды и нагревают под тягой до получения светло-голубого раствора.

Выпавшему осадку моногалогенида меди дают отстояться, жидкость декантируют. Осадок быстро отфильтровывают на воронке Бюхнера, 3-4 раза промывают дистиллированной водой (по 30-40 мл), содержащей 2-3% уксусной кислоты, затем 1-2 раза чистой водой.

Полученный препарат пригоден для немедленного применения в синтезе Зандмейера.

Если необходимо получить препарат, пригодный для хранения, полученный осадок  $\text{CuX}$  промывают 2-3 раза на воронке Бюхнера порциями этанола по 15-20 мл. Еще влажный осадок переносят в приемник и окончательно высушивают в вакууме в течение 1.5 ч, слегка подогревая на теплой (30 – 40°C) водяной бане. Выход 95% в пересчете на  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Полученный тонкий, абсолютно белый однородный порошок  $\text{CuX}$  хранят в герметично закрытом сосуде, в защищенном от прямого света месте.