

им. Д. И. Менделеева

ФЕДЕРАЛЬНОЕ  
АГЕНТСТВО  
ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Издательский центр

*Лабораторные работы*

# ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Москва 2004



**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА**

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ**

МОСКВА 2004

Составители: А.Е. Щекотихин, М.П. Немерюк, В.С. Мирошников

УДК 547 542.4.06:543.544 (076.5)

ББК 24.2

064

Рецензент:

Кандидат химических наук, доцент РХТУ им. Д. И. Менделеева

*А.Я. Желтов*

Органическая химия: Лабораторные работы / Сост.: А.Е. Щекотихин,  
064 М.П. Немерюк, В.С. Мирошников; Под ред. В.Ф. Травеня - М.: РХТУ им.  
Д. И. Менделеева, 2004 - 60 с.

Лабораторные работы составлены на основании многолетнего опыта работы на кафедре органической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева и являются руководством для практического изучения в лаборатории основных классов органических соединений и основных типов органических реакций. В них приводятся методики проведения некоторых, наиболее часто используемых в органической химии реакций: нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода, электрофильного ароматического замещения, нуклеофильного присоединения к альдегидам и производным карбоновых кислот, окисления, восстановления и диазотирования с применением наиболее типичных методов выделения и очистки: перегонки, перекристаллизации, экстракции, возгонки.

Приведены методики синтеза более чем 50 органических веществ.

Предназначены для студентов всех специальностей II-III курса и бакалавриата.

УДК 547 542.4.06:543.544 (076.5)

ББК 24.2

© Российский химико-технологический  
университет им. Д. И. Менделеева, 2004

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемый практикум по органической химии предназначен для студентов II и III курсов РХТУ им. Д.И. Менделеева. В практикуме приведено более 50 методик синтеза веществ, относящихся к различным классам органических соединений. В ходе выполнения синтезов студент на практике знакомится с реакциями, о которых он узнал при изучении курса органической химии.

Синтезы подобраны таким образом, что в результате выполнения практикума студент получает представление об основных методах и приемах работы в лаборатории органической химии.

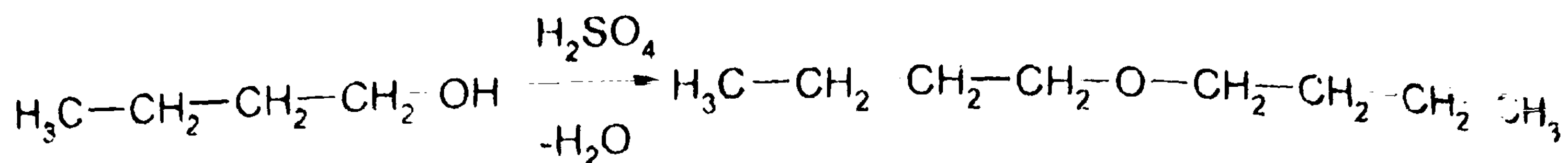
В практикуме отсутствуют сведения теоретического характера, например данные о механизмах реакций, приводящих к получению конкретных соединений. Поэтому студент, прежде чем приступить к выполнению синтеза, должен детально ознакомиться или повторить соответствующие разделы теоретического курса органической химии [6,7]. По этой причине в описании каждого синтеза приводится классификация соответствующей реакции по механизмам. Также следует тщательно продумать методику проведения синтеза и произвести необходимые расчеты. Все это должно быть отражено в рабочем журнале. Правила и образец оформления работы, а также план коллоквиума перед синтезом приведены в методических указаниях [1, стр. 100 – 107]. Там же приведены рисунки приборов, применяемых при выполнении синтезов, на которые в методиках даны соответствующие ссылки.

При подготовке настоящего практикума были использованы руководства [2-5], ранее изданные кафедрой органической химии МХТИ им. Д.И. Менделеева.

# 1. РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

## ГИДРОКСИГРУППЫ В СПИРТАХ

### Работа 1. ДИ-*n*-БУТИЛОВЫЙ ЭФИР



#### Реактивы:

- |   |                    |
|---|--------------------|
| 1. <i>n</i> -Бутанол                                    | 25.0 г (0.32 моль) |
| 2. Серная кислота (98%, $\rho$ 1.84 г/см <sup>3</sup> ) | 7.0 г (0.07 моль)  |

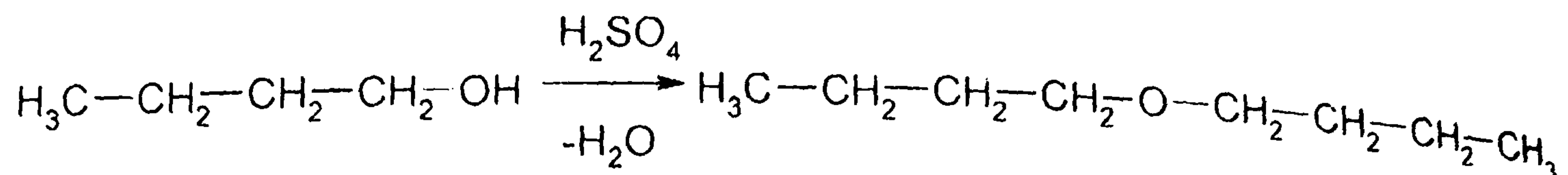
**Лабораторная посуда и оборудование:** Круглодонная колба объемом 50 мл, насадка Дина-Старка (водоотделитель), делительная воронка, обратный и прямой холодильник, установка для перегонки с водяным паром, колба Вюрца, алонж.

**Классификация по механизму:** Реакция протекает как бимолекулярное нуклеофильное замещение ( $S_N2$ ) гидроксигруппы в спиртах, катализируемое минеральной кислотой. В качестве нуклеофила в реакции выступает непротонированная молекула спирта.

В колбу помещают бутиловый спирт (25.0 г) и концентрированную (98%) серную кислоту (7.0 г). Смесь тщательно перемешивают и прибавляют к ней несколько кусочков неглазурованного фарфора. К колбе присоединяют насадку Дина-Старка с обратным холодильником [1, рис. 4. в] и кипятят смесь на сетке до тех пор, пока слой воды в водоотделителе не перестанет увеличиваться (около 5 мл). Реакционную массу переносят в перегонную колбу прибора для перегонки с водяным паром [1, рис. 24], прибавляют воду (50.0 мл) и отгоняют полученный эфир с водяным паром. Отгон переносят в делительную воронку, отделяют органический

# I. РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ГИДРОКСИГРУППЫ В СПИРТАХ

## Работа 1. ДИ-*n*-БУТИЛОВЫЙ ЭФИР



### Реактивы:

- |  |                    |
|--|--------------------|
| 1. <i>n</i> -Бутанол                               | 25.0 г (0.32 моль) |
| 2. Серная кислота (98%, ρ 1.84 г/см <sup>3</sup> ) | 7.0 г (0.07 моль)  |

**Лабораторная посуда и оборудование:** Круглодонная колба объемом 50 мл, насадка Дина-Старка (водоотделитель), делительная воронка, обратный и прямой холодильник, установка для перегонки с водяным паром, колба Вюрца, алонж.

**Классификация по механизму:** Реакция протекает как бимолекулярное нуклеофильное замещение (S<sub>N</sub>2) гидроксигруппы в спиртах, катализируемое минеральной кислотой. В качестве нуклеофила в реакции выступает непротонированная молекула спирта.

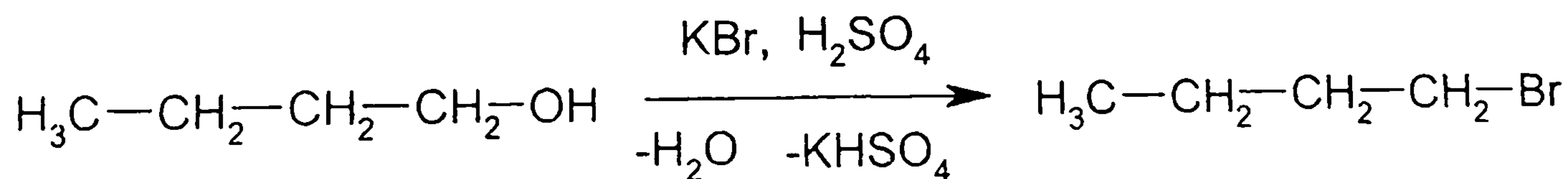
В колбу помещают бутиловый спирт (25.0 г) и концентрированную (98%) серную кислоту (7.0 г). Смесь тщательно перемешивают и прибавляют к ней несколько кусочков неглазурованного фарфора. К колбе присоединяют насадку Дина-Старка с обратным холодильником [1, рис. 4, в] и кипятят смесь на сетке до тех пор, пока слой воды в водоотделителе не перестанет увеличиваться (около 5 мл). Реакционную массу переносят в перегонную колбу прибора для перегонки с водяным паром [1, рис. 24], прибавляют воду (50.0 мл) и отгоняют полученный эфир с водяным паром. Отгон переносят в делительную воронку, отделяют органический

слой от воды, промывают водой до нейтральной реакции (универсальная индикаторная бумага), высушивают сульфатом магния или натрия, отфильтровывают через складчатый фильтр в колбу Вюрца [1, рис. 17] и перегоняют (не досуха, возможно образование взрывчатых пероксидов), собирая фракцию с т. кип. 141 - 144°C. Выход 12.5 г (67 % от теории). По литературным данным для ди-*n*-бутилового эфира т. кип. 142.4°C,  $n_D^{20}$  1.3992.

<sup>1</sup>H ЯМР спектр (CDCl<sub>3</sub>): δ 3.29 (т, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 1.70...1.10 м.д. (м, 8 H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 0.90 м.д. (т, 3 H, CH<sub>3</sub>).

Диизоамиловый эфир получают с выходом 55% по аналогичной методике из изоамилового спирта, собирая при перегонке фракцию 165 - 174°C. Реагенты берут в тех же мольных соотношениях. По литературным данным для диизоамилового эфира т. кип. 173.4°C,  $n_D^{20}$  1.4080.

## Работа 2. *n*-БУТИЛБРОМИД



### Реактивы:

1. <i>n</i> -Бутанол	23.0 г (0.31 моль)
2. Бромид калия	38.0 г (0.31 моль)
2. Серная кислота (98%, ρ 1.84 г/см <sup>3</sup> )	46.0 г (0.47 моль)

**Лабораторная посуда и оборудование:** круглодонная колба объемом 250 мл, переходник 14/29, насадка Вюрца, прямой и обратный холодильник, капельная и делительная воронки, алонж.

**Классификация по механизму:** Реакция протекает как бимолекулярное нуклеофильное замещение (S<sub>N</sub>2) гидроксигруппы в спиртах, катализиру-



емое минеральной кислотой. В качестве нуклеофила в реакции выступает бромид-анион.

В колбу помещают воду (35.0 мл), прибавляют тонко растертый бромид калия (38.0 г), *n*-бутиловый спирт (23.0 г) и при перемешивании приливают небольшими порциями концентрированную (98%) серную кислоту (46.0 г). Затем к колбе присоединяют обратный холодильник [1, рис. 4. а] и нагревают колбу на сетке или на песчаной бане так, чтобы реакционная смесь слабо кипела. Кипячение смеси продолжают в течение 2 ч. После окончания нагрева колбу соединяют насадкой Вюрца с прямым холодильником [1, рис. 31] и отгоняют бутилбромид в приемник с водой (50 мл)<sup>1</sup>. Если жидкость в приемнике начнет подниматься по алонжу – опускают приемник или поворачивают алонж в сторону, чтобы он только соприкасался с поверхностью воды. Отгонку проводят до тех пор, пока маслянистые капли продукта перестанут опускаться на дно колбы или начнут всплывать на поверхность воды. Отделяют органический слой (нижний) от воды в делительной воронке и промывают его водой до нейтральной реакции (универсальная индикаторная бумага), высушивают сульфатом натрия или хлоридом кальция, отфильтровывают осушитель и перегоняют при атмосферном давлении [1, рис. 17], собирая фракцию, кипящую при 98 - 103°C. После повторной перегонки получают 23.0 г (55 %) *n*-бутилбромида с т. кип. 100 - 102°C. По литературным данным для *n*-бутилбромида т. кип. 102°C,  $n_{D}^{20}$  1.4398.

<sup>1</sup>H ЯМР спектр (CDCl<sub>3</sub>): δ 3.34 (т, 2 H, BrCH<sub>2</sub>), 1.50...1.10 м.д. (м, 4 H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 0.94 м.д. (т, 3 H, CH<sub>3</sub>).

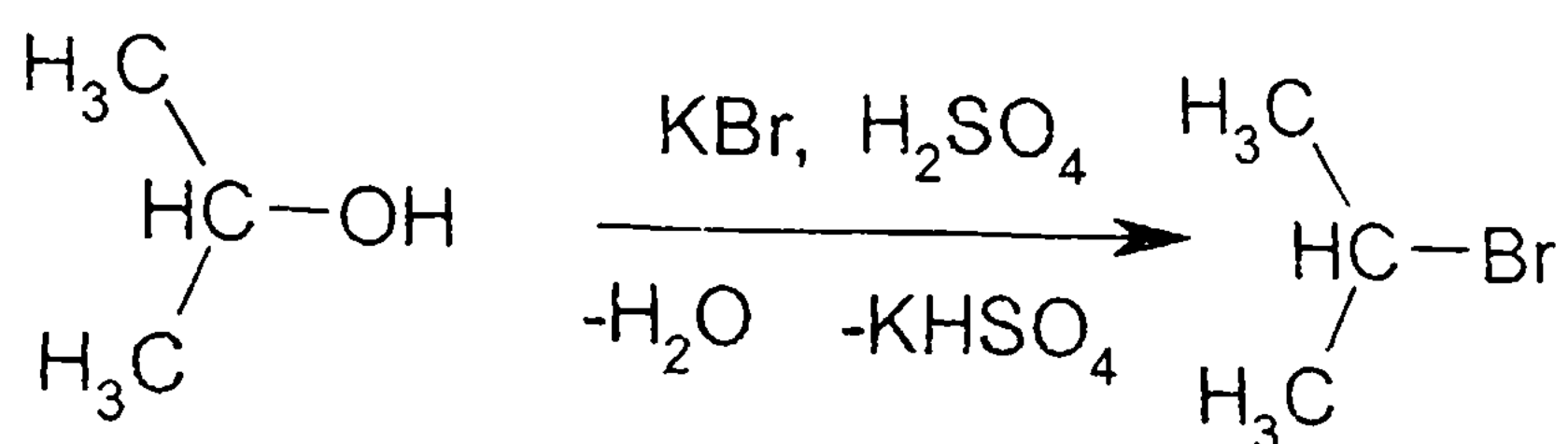
По аналогичной методике получают и другие алкилбромиды (см. табл. 1). Реагенты берут в тех же мольных соотношениях.

<sup>1</sup> Алонж должен быть погружен в воду.



ИСХОДНЫЙ СПИРТ	ПРОДУКТ РЕАКЦИИ	Т. кип. продукта	$n_D^{20}$	ТАБЛИЦА 1 ВЫХОД
Изобутиловый	Изобутилбромид	93°C	1.4361	55 %
Изоамиловый	Изоамилбромид	121°C	1.4413	75 %
Амиловый	Амилбромид	129°C	1.4445	75 %

### Работа 3. ИЗОПРОПИЛБРОМИД



#### Реактивы:

- |   |                    |
|---|--------------------|
| 1. Изопропиловый спирт                                  | 22.0 г (0.37 моль) |
| 2. Бромид калия   | 30.0 г (0.25 моль) |
| 3. Серная кислота (98%, $\rho$ 1.84 г/см <sup>3</sup> ) | 70.0 г (0.71 моль) |

**Лабораторная посуда и оборудование:** круглодонная колба объемом 250 мл, насадка Вюрца, прямой холодильник, капельная и делительная воронки, алонж.

**Классификация по механизму:** Реакция протекает как мономолекулярное нуклеофильное замещение ( $S_N1$ ) гидроксигруппы в спиртах, катализируемое минеральной кислотой. В качестве нуклеофила в реакции выступает бромид-анион.

В круглодонную колбу помещают изопропиловый спирт (22.0 г), воду (18.0 мл) и при перемешивании и охлаждении небольшими порциями приливают концентрированную (98%) серную кислоту (70.0 г). Колбу со

смесью охлаждают в проточной воде и при перемешивании добавляют измельченный бромид калия (30.0 г). Присоединяют к колбе с помощью насадки Вюрца прямой холодильник [1, рис. 31] и отгоняют изопропилбромид в приемник с водой (50 мл)<sup>1</sup>. Если жидкость в приемнике начнет подниматься по алонжу – опускают приемник или поворачивают алонж в сторону, чтобы он только соприкасался с поверхностью воды. Отгонку проводят до тех пор, пока маслянистые капли продукта перестанут опускаться на дно колбы или начнут всплывать на поверхность воды. Отделяют изопропилбромид от воды в делительной воронке и промывают водой до нейтральной реакции (универсальная индикаторная бумага), помещают в сухую колбу, высушивают сульфатом натрия или хлоридом кальция, отфильтровывают осушитель и перегоняют при атмосферном давлении [1, рис. 17], собирая фракцию, кипящую в пределах 68 - 71°C. Получают 25.0 г (80 %) изопропилбромида. По литературным данным для изопропилбромида т. кип. 59.4°C,  $n_D^{20}$  1.4255.

<sup>1</sup>H ЯМР спектр (CDCl<sub>3</sub>): δ 4.21 (м, 1 H, CHBr), 1.71 м.д. (д,  $J=6.5$  Гц; 6 H, CH<sub>3</sub>).

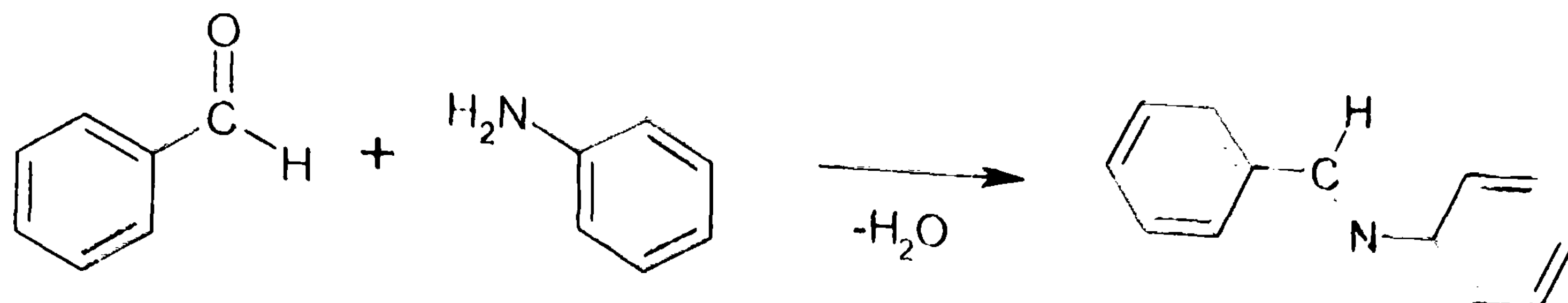
По аналогичной методике из этанола получают с выходом 85% этилбромид с т. кип. 38 - 39°C. Реагенты берут в тех же мольных соотношениях. По литературным данным для этилбромида т. кип. 39°C,  $n_D^{20}$  1.4239.

<sup>1</sup>H ЯМР спектр (CDCl<sub>3</sub>): δ 3.35 (к,  $J=7.33$  Гц; 2 H, CH<sub>2</sub>Br), 1.62 м.д. (т,  $J=7.33$  Гц, 3 H, CH<sub>3</sub>).

<sup>1</sup> Алонж должен быть погружен в воду.

## II. РЕАКЦИИ АЛЬДЕГИДОВ С НУКЛЕОФИЛАМИ

### Работа 4. БЕНЗАЛЬАНИЛИН



#### Реактивы:

- |                        |                   |
|------------------------|-------------------|
| 1. Анилин              | 4.7 г (0.05 моль) |
| 2. Бензальдегид        | 5.3 г (0.05 моль) |
| 3. Изопропиловый спирт | 20.0 мл           |

**Лабораторная посуда и оборудование:** Фарфоровый стакан объемом 150 - 200 мл, круглодонная колба объемом 50 - 100 мл, обратный холодильник, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

**Классификация по механизму:** Реакция протекает как нуклеофильное присоединение ( $A_N$ ) к карбонильной группе альдегида, с последующим отщеплением воды. В качестве нуклеофила в реакции выступает молекула анилина.

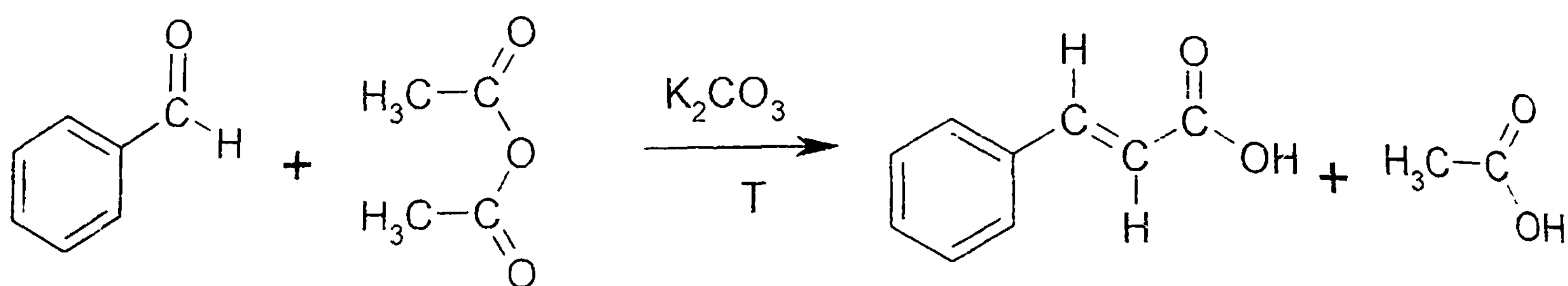
В фарфоровый стакан помещают бензальдегид (5.3 г), анилин (4.7 г) и энергично перемешивают стеклянной палочкой до тех пор, пока смесь не загустеет (консистенция творога). К полученной смеси добавляют изопропиловый спирт (10.0 мл) и перемешивают стеклянной палочкой до образования однородной массы. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно отжимая осадок. Для более полного переноса реакционной массы из стакана на фильтр, используют полученный фильтрат и при необходимости небольшое количество изопропилового спирта (~ 5 мл). Осадок растворяют в горячем изопропанол (10.0 мл), отфильтровывают через складчатый фильтр и фильтрат разбавляют

холодной водой (30.0 мл). Выпавший осадок отфильтровывают и высушивают на воздухе. Получают 6.0 г (66 %) бензальанилина в виде кристаллического порошка с желтовато - розовым оттенком, т. пл. 50 - 52°C. По литературным данным для бензальанилина т. пл. 51 - 52°C.

ИК спектр (KBr): 1610  $\text{cm}^{-1}$  (C=N).

$^1\text{H}$  ЯМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.43 (с; 1 H, =CH), 7.89 (м; 3 H, аром. H), 7.5...7.3 (м; 4H, аром. H), 7.20 м.д. (м; 3H, аром. H).

### Работа 5. КОРИЧНАЯ КИСЛОТА



#### Реактивы:

1. Бензальдегид	4.7 г (0.044 моль)
2. Уксусный ангидрид	7.0 г (0.07 моль)
3. Поташ	3.5 г (0.025 моль)

**Лабораторная посуда и оборудование:** Круглодонная колба объемом 250 мл, обратный и прямой холодильник, установка для перегонки с водяным паром, воронка Бюхнера, колба Бунзена.

**Классификация по механизму:** Реакция протекает как нуклеофильное присоединение ( $\text{A}_\text{N}$ ) к карбонильной группе альдегида, с последующим отщеплением воды. В качестве нуклеофила в реакции выступает енолизованная под действием основания молекула уксусного ангидрида.

В колбу помещают бензальдегид (4.7 г), уксусный ангидрид (7.0 г) и мелко растертый поташ (3.5 г). Смесь тщательно перемешивают, присоединяют обратный холодильник [1, рис. 4, а] и нагревают при

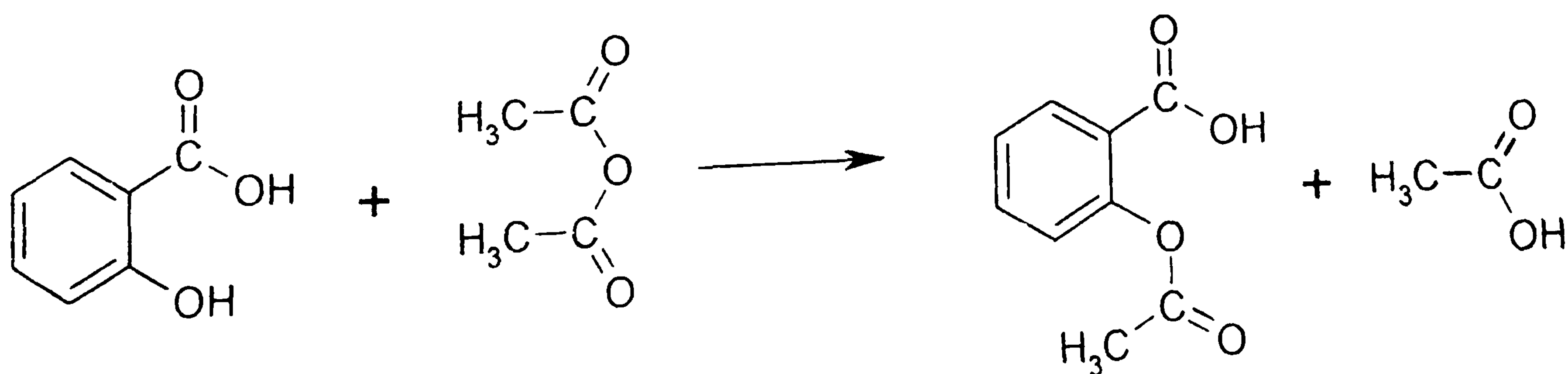
температуре 180 - 200°C на песчаной бане в течение часа. Реакционную массу охлаждают примерно до 100°C, разбавляют 8 %-м водным раствором NaOH (75 мл). Из образовавшейся суспензии в приборе для перегонки с водяным паром [1, рис. 24] отгоняют не вступивший в реакцию бензальдегид. К щелочному раствору в перегонной колбе (охлажденному до 80 - 90°C) добавляют активированный уголь (0.5 г) и кипятят в течение 10 - 15 мин. Горячий раствор отфильтровывают через складчатый фильтр, фильтрат охлаждают и подкисляют до слабо кислой реакции (универсальная индикаторная бумага) 25 %-й серной или соляной кислотой. Выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой до нейтральной реакции (универсальная индикаторная бумага). Продукт очищают перекристаллизацией из воды [1, рис. 28, а] и высушивают на воздухе. Получают 2.5 г (40 %) коричной кислоты с т. пл. 130 - 133°C. По литературным данным для коричной кислоты т. пл. 132 - 133°C.

**ИК спектр (KBr):** 3100 (OH), 1700 (C=O), 1650  $\text{см}^{-1}$  (C=C).

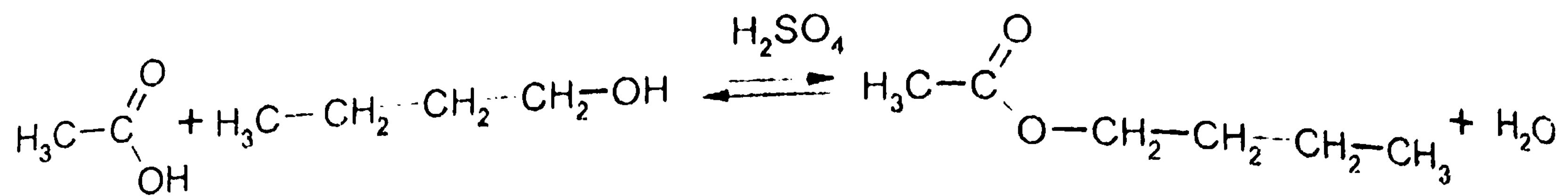
**$^1\text{H}$  ЯМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  13.21 (уш. с; 1 H, OH), 7.90 (д,  $J=15.8$  Гц; 1 H, =CH), 7.7...7.2 (м; 5H, аром. H), 6.43 м.д. (д,  $J=15.8$  Гц; 1 H, =CH).

### III. РЕАКЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ С НУКЛЕОФИЛАМИ

#### Работа 6. АСПИРИН (АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА)





Работа 7. *n*-БУТИЛАЦЕТАТ**Реактивы:**

- |   |                    |
|---|--------------------|
| 1. <i>n</i> -Бутанол                                    | 13.0 г (0.18 моль) |
| 2. Уксусная кислота                                     | 13.0 г (0.22 моль) |
| 3. Серная кислота (98%, $\rho$ 1.84 г/см <sup>3</sup> ) | 1.8 г (0.02 моль)  |

**Лабораторная посуда и оборудование:** Круглодонная колба объемом 50 - 100 мл, насадка Дина - Старка (водоотделитель), делительная воронка, обратный и прямой холодильник, дефлегматор, насадка Вюрца, алонж.

**Классификация по механизму:** Реакция этерификации протекает как нуклеофильное присоединение ( $A_N$ ) к карбонильной группе уксусной кислоты, катализируемое минеральной кислотой. В качестве нуклеофила в реакции выступает молекула спирта. Для смещения равновесия и увеличения выхода продукта из сферы реакции с помощью азеотропной отгонки удаляют воду.

В колбу помещают уксусную кислоту (13.0 г), концентрированную (98%) серную кислоту (1.8 г) и перемешивают смесь, затем прибавляют *n*-бутиловый спирт (13.0 г) и снова тщательно перемешивают. К колбе присоединяют насадку Дина-Старка с обратным холодильником [1, рис. 4,в] и нагревают смесь на сетке до интенсивного кипения. В водоотделителе конденсат расслаивается. Смесь интенсивно кипятят до тех пор, пока в водоотделителе соберется вычисленное по уравнению реакции количество воды (3.2 мл) или пока слой воды перестанет увеличиваться. Затем реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, переносят в делительную воронку и промывают 5 %-м

раствором соды и водой до нейтральной реакции органического слоя (универсальная индикаторная бумага). Органический слой (верхний) отделяют от воды и высушивают прокаленным сульфатом натрия или магния. На следующий день осушитель, отфильтровывают на воронке со складчатым фильтром и фильтрат перегоняют с дефлегматором [1, рис. 21], собирая фракцию, кипящую в интервале 123 - 126°C. Получают 14.5 г (70 %) *n*-бутилацетата. По литературным данным для *n*-бутилацетата т. кип. 126°C,  $n_D^{20}$  1.3951.

**ИК спектр (пленка):** 1710  $\text{см}^{-1}$  (C=O).

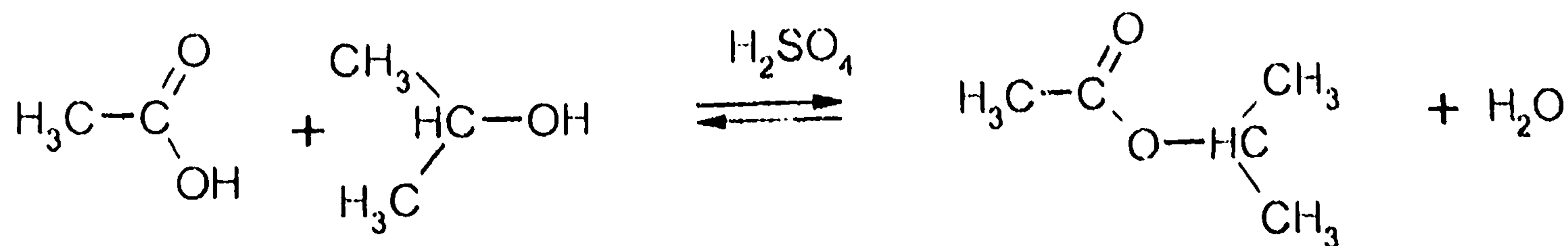
**$^1\text{H}$  ЯМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  4.13 (т, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.02 (с, 3 H,  $\text{COCH}_3$ ), 1.64...1.16 м.д. (м, 4 H,  $(\text{CH}_2)_2$ ), 0.95 м.д. (т, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

По аналогичной методике получают и другие сложные эфиры (см. табл. 2). Реагенты берут в тех же мольных соотношениях.

ТАБЛИЦА 2

ИСХОДНЫЙ СПИРТ	ПРОДУКТ РЕАКЦИИ	Т. кип. эфира	$n_D^{20}$	ВЫХОД
Изобутиловый	Изобутилацетат	118°C	1.3947	75 %
Изоамиловый	Изоамилацетат	142.5°C	1.4053	70 %
Амиловый	Амилацетат	149.2°C	1.4023	70 %

### Работа 8. ИЗОПРОПИЛАЦЕТАТ



#### Реактивы:

- |                        |                    |
|------------------------|--------------------|
| 1. Изопропиловый спирт | 22.0 г (0.37 моль) |
| 2. Уксусная кислота    | 15.0 г (0.25 моль) |



3. Серная кислота (98%,  $\rho$  1.84 г/см<sup>3</sup>) 2.5 г (0.025 моль)

Лабораторная посуда и оборудование: колба Вюрца объемом 50 - 100 мл, капельная и делительная воронка, обратный и прямой холодильник, дефлегматор, насадка Вюрца, алонж.

Классификация по механизму: Реакция этерификации протекает как нуклеофильное присоединение спирта к карбоксильной группе уксусной кислоты ( $A_N$ ), катализируемое минеральной кислотой. Для смещения равновесия и увеличения выхода продукта из сферы реакции отгоняют образующийся эфир.

В колбу Вюрца с несколькими кусочками неглазурованного фарфора помещают изопропиловый спирт (7.0 г) и при перемешивании прибавляют концентрированную (98%) серную кислоту (2.5 г). К колбе присоединяют прямой холодильник и капельную воронку [1, рис. 5]. Колбу Вюрца нагревают на сетке до кипения жидкости и по каплям из капельной воронки прибавляют смесь изопропилового спирта (15.0 г) и уксусной кислоты (15.0 г). Прибавление ведут с той же скоростью, с какой отгоняется образующийся эфир. После окончания отгонки прибавляют к дистилляту воду (10.0 мл) и 5 %-й раствор соды до нейтральной реакции (универсальная индикаторная бумага). Смесь переносят в делительную воронку и отделяют органический слой от нижнего водного слоя. Органический слой дважды промывают водой и высушивают прокаленным сульфатом натрия или магния. На следующий день осушитель отфильтровывают (воронка со складчатым фильтром) и перегоняют продукт с дефлегматором [1, рис.21], собирая фракцию, кипящую в интервале 85 - 89°C. Получают 15.0 г (70 %) изопропилацетата.

По литературным данным для изопропилацетата т. кип. 89°C,  $n_D^{20}$  1.3770.

ИК спектр (пленка): 1720 см<sup>-1</sup> (C=O).

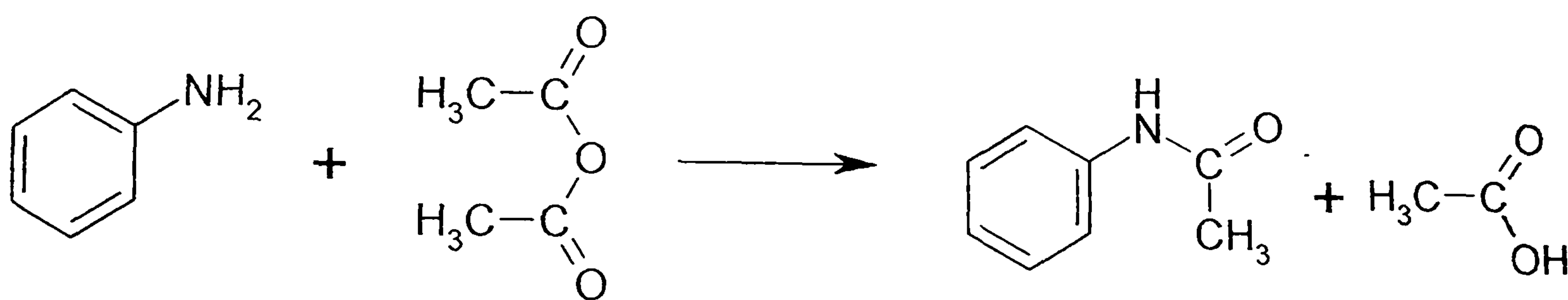
$^1\text{H}$  ЯМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  4.94 (м, 1 H, CH), 1.95 (с, 3 H,  $\text{COCH}_3$ ), 1.22 м.д. (д, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).

По аналогичной методике из этанола получают этилацетат (выход 65%) с т. кип. 75 - 77°C. По литературным данным для этилацетата т. кип. 77.2°C,  $n_D^{20}$  1.3728. Реагенты берут в тех же мольных соотношениях.

ИК спектр (пленка): 1740  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ).

$^1\text{H}$  ЯМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ): 4.07 (к,  $J=7.12$  Гц; 2 H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.00 (с; 3 H,  $\text{COCH}_3$ ), 1.23 м.д. (т,  $J=7.12$  Гц, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

### Работа 9. АЦЕТАНИЛИД



#### Вариант 1. (Метод Шоттен – Баумана)

##### Реактивы:

1. Анилин	9.3 г (0.1 моль)
2. Уксусный ангидрид	12.0 г (0.12 моль)
3. Ацетат натрия ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )	15.0 г (0.11 моль)
4. Соляная кислота (36%, $\rho$ 1.18 г/ $\text{cm}^3$ )	10.0 г (0.1 моль)

**Лабораторная посуда и оборудование:** Коническая колба объемом 0.5 - 1,0 л, воронка Бюхнера, колба Бунзена.

**Классификация по механизму:** Реакция протекает как нуклеофильное присоединение ( $\text{A}_\text{N}$ ) к карбонильной группе уксусного ангидрида. В качестве нуклеофила в реакции выступает молекула анилина. При ацетилировании анилина в воде (метод Шоттен – Баумана) сначала получают его соль, а затем, прибавляя основание (ацетат натрия), анилин вытесняют

из его соли, при этом он выделяется в мелкодисперсном состоянии и реагирует с уксусным ангидридом.

К раствору концентрированной (36%) соляной кислоты (10.0 г) в воде (250 мл) приливают анилин (9.3 г) и перемешивают смесь до полного растворения анилина. Если раствор окрашен, то его взбалтывают 5 - 10 мин с активированным углем (1 г) и отфильтровывают уголь на складчатом фильтре. Полученный раствор нагревают до 50°C и прибавляют к нему раствор ацетата натрия (15.0 г) в воде (50.0 мл) и интенсивно перемешивают. Затем к реакционной смеси, продолжая перемешивание, прибавляют уксусный ангидрид (12.0 г). После прибавления уксусного ангидрида реакционную массу перемешивают в течение 5 - 10 мин и затем колбу охлаждают при перемешивании в холодной проточной воде. Выпавший осадок отфильтровывают, высушивают на воздухе и перекристаллизовывают из воды [1, рис. 28, а]. Получают 9.0 г (67 %) ацетанилида в виде белых кристаллов с т. пл. 112 - 114°C. По литературным данным для ацетанилида т. пл. 113-114°C.

По аналогичной методике получают и другие ацетамиды (см. табл. 3). Реагенты берут в тех же мольных соотношениях.

ТАБЛИЦА 3

ИСХОДНЫЙ АМИН	ПРОДУКТ РЕАКЦИИ	Т. пл. амида	ВЫХОД
о-Толуидин	о-Ацетотолуидид	108 - 110°C	70 %
м-Толуидин	м-Ацетотолуидид	80 - 82°C	70 %

## Вариант 2

### Реактивы:

1. Анилин

9.3 г (0.1 моль)

## 2. Уксусный ангидрид

10.3 г (0.1 моль)

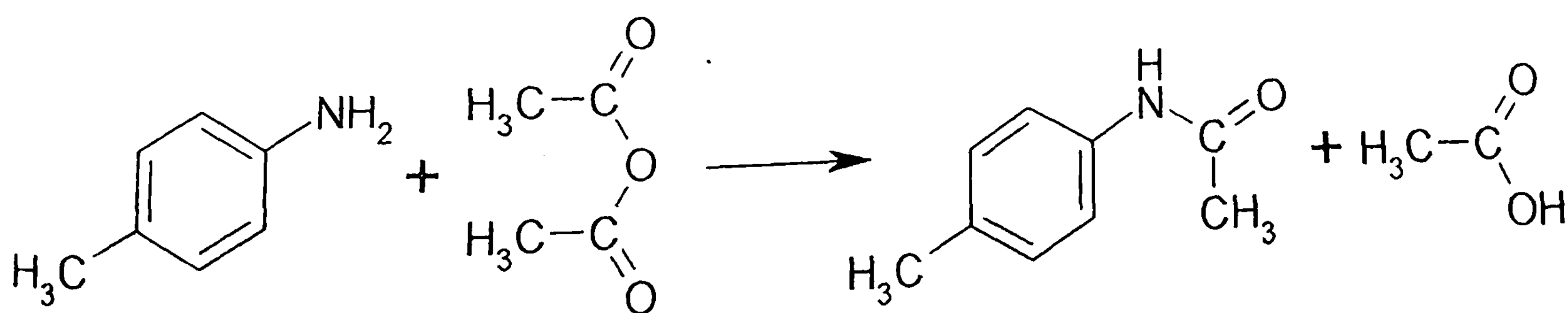
**Лабораторная посуда и оборудование:** Круглодонная колба объемом 50 мл, двурогий форштосс, капельная воронка, обратный холодильник, воронка Бюхнера, колба Бунзена.

**Классификация по механизму:** Реакция протекает как нуклеофильное присоединение ( $A_N$ ) к карбонильной группе уксусного ангидрида. В качестве нуклеофила в реакции выступает молекула анилина.

В сухую колбу помещают анилин (9.3 г), присоединяют через двурогий форштосс обратный холодильник [1, рис. 4, г] и при охлаждении (водяная баня) прибавляют из капельной воронки уксусный ангидрид (10.3 г). Смесь нагревают на сетке при кипении в течение 30 мин и выливают в холодную воду (200 мл), к которой предварительно добавлена концентрированная (36%) соляная кислота (1.0 мл). Затем колбу с реакционной смесью охлаждают в проточной воде при перемешивании, осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают водой (20.0 мл). Полученный ацетанилид перекристаллизовывают из воды [1, рис. 28, а]. Получают 9.5 г (70 %) ацетанилида в виде кристаллов с т. пл. 112 - 113°C. По литературным данным для ацетанилида т. пл. 113 - 114°C.

**ИК спектр (KBr):** 3300 (NH), 1660  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

**$^1\text{H}$  ЯМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  7.44...7.04 (м; 5H, аром. H), 2.10 м.д. (с, 3 H,  $\text{COCH}_3$ ).

Работа 10. *n*-АЦЕТОТОЛУИДИД

**Реактивы:**

1. <i>n</i> -Толуидин	5.4 г (0.05 моль)
2. Уксусный ангидрид	5.2 г (0.05 моль)
3. Толуол	10.0 г

**Лабораторная посуда и оборудование:** Круглодонная колба объемом 50 мл, двурогий форштосс, обратный холодильник, воронка Бюхнера, колба Бунзена.

**Классификация по механизму:** Реакция протекает как нуклеофильное присоединение ( $A_N$ ) к карбонильной группе уксусного ангидрида. В качестве нуклеофила в реакции выступает молекула толуидина.

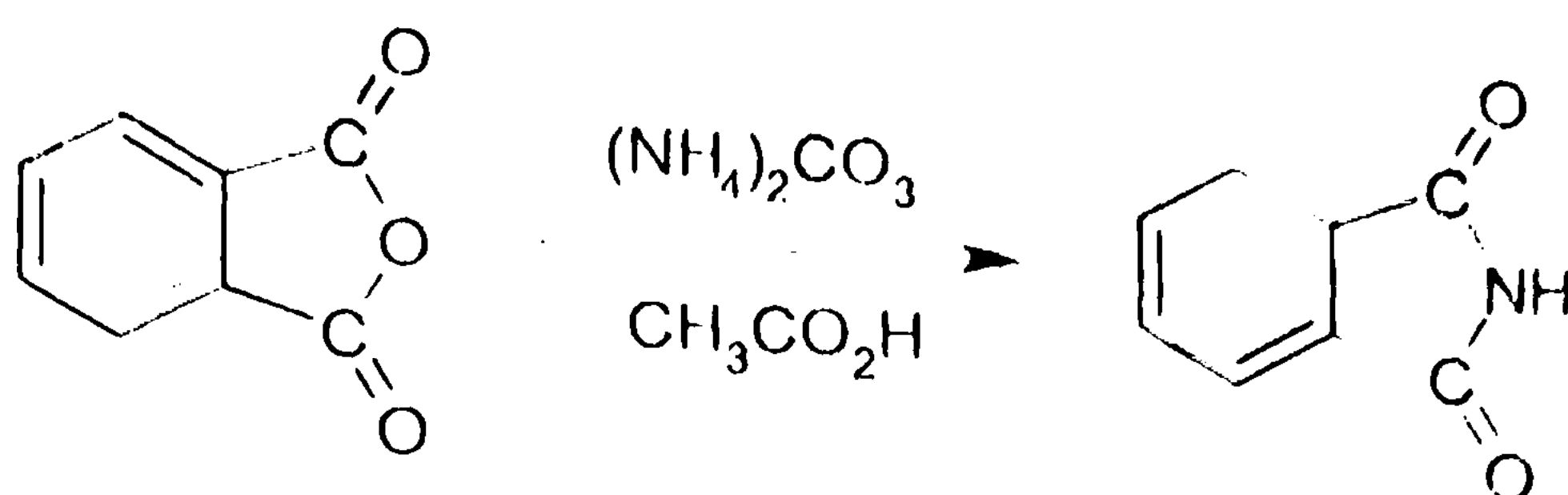
В круглодонную колбу помещают *n*-толуидин (5.4 г), сухой толуол (10.0 г) и присоединяют к ней через двурогий форштосс обратный холодильник [1, рис. 4, г]. К полученной смеси осторожно при постоянном перемешивании из капельной воронки в течение 10 – 15 мин прибавляют по каплям уксусный ангидрид (5.2 г). При этом реакционная смесь разогревается до кипения. Уксусный ангидрид следует прибавлять с такой скоростью, чтобы обеспечить умеренное кипение реакционной смеси. По окончании прибавления ангидрида смесь охлаждают до комнатной температуры и выпавший осадок отфильтровывают. Осадок на фильтре промывают толуолом до исчезновения запаха уксусной кислоты (2 раза по 5.0 мл). Продукт перекристаллизовывают из толуола [1, рис. 28, б]. Получают 6.0 г (80 %) *n*-ацетотолуида в виде белых кристаллов с т. пл. 145 - 147°C. По литературным данным для *n*-ацетотолуида т. пл. 146 - 147°C.

**ИК спектр (KBr):** 3300 (NH), 1665  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

**$^1\text{H}$  ЯМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ - $\text{DMSO}-d_6$ ):**  $\delta$  9.30 (уш. с; 1 H, NH) 7.44 (д,  $J=8.5$  Гц; 2H, аром. H), 7.02 (д,  $J=8.5$  Гц; 2H, аром. H), 2.27 (с, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.10 м.д. (с, 3 H,  $\text{COCH}_3$ ).

✓

## Работа 11. ФТАЛИМИД

**Реактивы:**

- |                       |                    |
|-----------------------|--------------------|
| 1. Фталевый ангидрид  | 5.0 г (0.034 моль) |
| 2. Углекислый аммоний | 6.0 г (0.063 моль) |
| 3. Уксусная кислота   | 13.0 г (0.22 моль) |

**Лабораторная посуда и оборудование:** Круглодонная колба объемом 100 мл, прямой холодильник, насадка Вюрца, алонж, прибор для возгонки.

**Классификация по механизму:** Реакция протекает как нуклеофильное присоединение ( $A_N$ ) к карбонильной группе фталевого ангидрида. В качестве нуклеофила в реакции выступает аммиак.

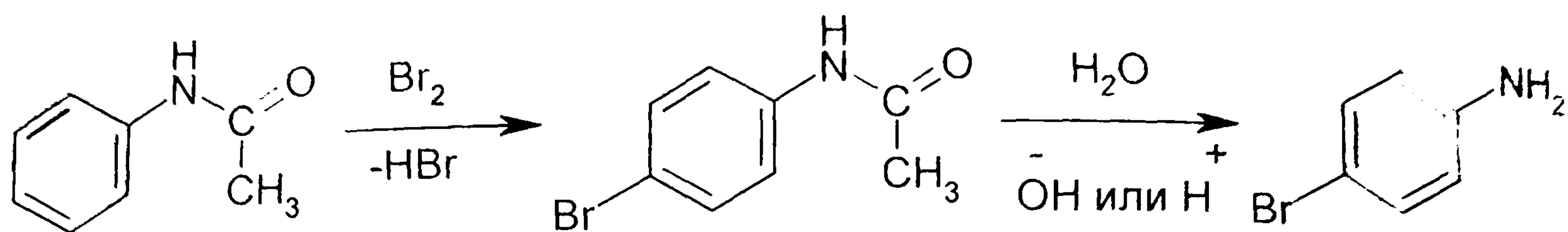
В круглодонную колбу вносят уксусную кислоту (13.0 г) и при перемешивании прибавляют углекислый аммоний (6 г) или эквивалентное количество ацетата аммония. После прекращения выделения углекислого газа к раствору прибавляют фталевый ангидрид (5.0 г) и присоединяют к колбе с помощью насадки Вюрца прямой холодильник [1, рис. 31]. Смесь нагревают на сетке и отгоняют уксусную кислоту (10 – 11 мл). Реакционную колбу охлаждают, прибавляют воду (50 мл), перемешивают и отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера. Тщательно перемешивая осадок, его промывают на фильтре раствором соды и водой до нейтральной реакции (универсальная индикаторная бумага). Осадок высушивают при 100°C и очищают возгонкой [1, рис. 30]. Выход 4.0 г (80%) фталимида в виде белых игольчатых кристаллов с т. пл. 235 - 237°C. По литературным данным для фталимида т. пл. 237-238°C.



$^1\text{H}$  ЯМР спектр (ДМСО- $d_6$ ):  $\delta$  7.75 м.д. (м; 4H, аром. H).

#### IV. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО АРОМАТИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

##### Работа 12. *n*-БРОМАНИЛИН



##### Реактивы:

1. Ацетанилид	6.8 г (0.05 моль)
2. Бром	7.8 г (0.048 моль)
3. Уксусная кислота	25.0 г (0.41 моль)

##### *n*-Бромацетанилид

**Лабораторная посуда и оборудование:** колба Эрленмейера объемом 250 мл, капельная воронка, воронка Бюхнера, колба Бунзена.

**Классификация по механизму:** Реакция бромирования протекает как электрофильное замещение в ароматическом кольце ( $S_E$ ). В качестве электрофила в реакции выступает поляризованная молекула галогена.

В конической колбе растворяют ацетанилид (6.8 г) в уксусной кислоте (25.0 г) и к полученному раствору из капельной воронки при постоянном перемешивании по каплям прибавляют бром (7.8 г). К концу реакции раствор может быть окрашен в желтый цвет избытком не прореагировавшего брома. Иногда кристаллизация образовавшегося продукта начинается уже в процессе реакции. После прибавления брома реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре в течение



10 - 15 мин, выливают в воду (250 мл) и хорошо перемешивают. Если раствор сильно окрашен, то к нему добавляют раствор сульфита натрия. Выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой и перекристаллизовывают из изопропилового спирта [1, рис. 28, б]. Получают 8.0 г (75 %) *n*-бромацетанилида с т. пл. 165 - 167°C. По литературным данным для *n*-бромацетанилида т. пл. 166 - 167°C.

### ***n*-Броманилин**

#### **Вариант 1. (Кислотный гидролиз)**

**Лабораторная посуда и оборудование:** круглодонная колба объемом 250 мл, переходник 14/29, обратный холодильник, установка для перегонки с водяным паром, воронка Бюхнера, колба Бунзена.

**Классификация по механизму:** Реакция гидролиза протекает как нуклеофильное присоединение ( $A_N$ ) к карбонильной группе амида, катализируемое минеральной кислотой. В качестве нуклеофила в реакции выступает молекула воды.

Неочищенный *n*-бромацетанилид (9.0 г) загружают в круглодонную колбу на 250 мл, добавляют к нему воду (75.0 мл) и концентрированную (36%) соляную кислоту (25.0 мл). Присоединяют к колбе обратный холодильник [1, рис. 4, а] и нагревают смесь при кипении до растворения вещества (30 мин). После того, как реакционная смесь остынет до температуры 18 - 20°C, к ней прибавляют 20 %-й водный раствор NaOH до щелочной реакции (универсальная индикаторная бумага) и полученный *n*-броманилин отгоняют с водяным паром [1, рис. 24]. *n*-Броманилин может застывать в холодильнике. В этом случае отключают воду в холодильнике и *n*-броманилин током пара смывают в приемник. После этого опять включают воду в холодильнике и продолжают перегонку. При

необходимости эту операцию повторяют. Приемник с отгоном охлаждают при перемешивании проточной холодной водой, отфильтровывают *n*-броманилин на воронке Бюхнера и высушивают на воздухе. Получают около 5.0 г (58 %) *n*-броманилина с т. пл. 64 - 65°C. *n*-Броманилин можно очистить перекристаллизацией из изопропилового спирта [1, рис. 28, б]. По литературным данным для *n*-броманилина т. пл. 65 – 66°C.

По аналогичной методике получают и некоторые бромтолуидины (см. табл. 4). Реагенты берут в тех же мольных соотношениях.

ТАБЛИЦА 4

ИСХОДНЫЙ АНИЛИД	ПРОДУКТ РЕАКЦИИ	Т. пл. продукта	ВЫХОД
<i>m</i> -Ацетотолуидид	4-Бром-3-метиланилин	81 - 82°C	75 %
<i>o</i> -Ацетотолуидид	4-Бром-2-метиланилин	58 - 59°C	55 %

### Вариант 2. (Щелочной гидролиз)

**Лабораторная посуда и оборудование:** круглодонная колба на 50 - 100 мл, обратный холодильник, воронка Бюхнера, колба Бунзена.

**Классификация по механизму:** Реакция щелочного гидролиза (омыления) протекает как нуклеофильное присоединение ( $A_N$ ) к карбонильной группе амида. В качестве нуклеофила в реакции выступает гидроксид-ион.

*n*-Бромацетанилид (2.0 г) нагревают при кипении в течение часа [1, рис. 4, а] в смеси 20 %-го водного раствора гидроксида натрия (25.0 мл) и изопропилового спирта (5.0 мл). Колбу со смесью охлаждают при перемешивании проточной холодной водой, осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой, перекристаллизовывают из изопропилового спирта и высушивают на воздухе. Получают 1.2 г (74 %)

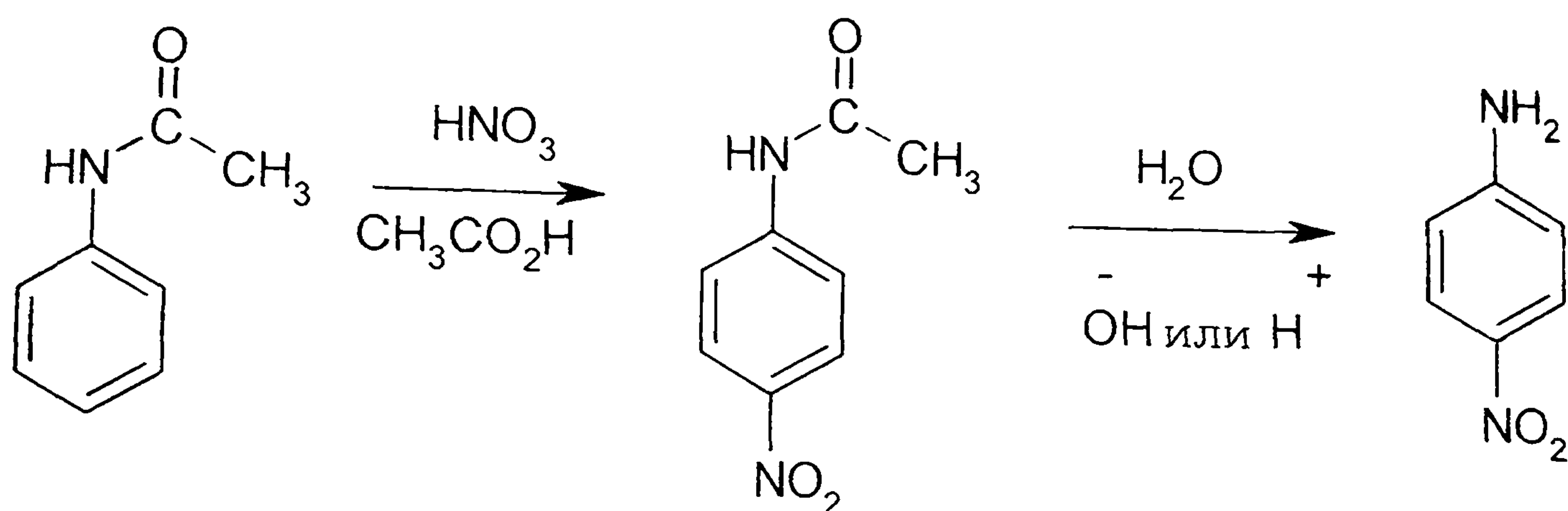
*n*-броманилина с т. пл. 65 - 66 °C. По литературным данным для *n*-броманилина т. пл. 65 - 66 °C.

ИК спектр (KBr): 3470 см<sup>-1</sup> (NH).

<sup>1</sup>H ЯМР спектр (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.15 (д, *J* = 8.5 Гц; 2H, аром. H), 6.54 (д, *J* = 8.5 Гц; 2H, аром. H), 3.63 м.д. (уш. с; 2 H, NH<sub>2</sub>).

### ✓ Работа 13. *n*-НИТРОАНИЛИН

Вариант 1



#### Реактивы:

1. Ацетанилид	7.5 г (0.055 моль)
2. Азотная кислота (67%, ρ 1.4 г/см <sup>3</sup> )	7.5 г (0.079 моль)
3. Уксусная кислота	8.0 г (0.13 моль)
4. Серная кислота (98%, ρ 1.84 г/см <sup>3</sup> )	30.0 г (0.3 моль)

#### *n*-Нитроацетанилид

**Лабораторная посуда и оборудование:** трехгорлая колба объемом 150 - 200 мл, фарфоровый стакан объемом 150 - 200 мл, мешалка, капельная воронка, технический термометр, воронка Бюхнера, колба Бунзена.

**Классификация по механизму:** Реакция нитрования протекает как электрофильное замещение в ароматическом кольце (S<sub>E</sub>). В качестве электрофила в реакции выступает образующийся из азотной кислоты ион нитрония.

Ацетанилид (7.5 г) растворяют в уксусной кислоте (8.0 г) при нагревании и перемешивании [1, рис. 6 или рис. 7, б]. Раствор охлаждают до начала кристаллизации и при перемешивании осторожно из капельной воронки прибавляют концентрированную (98%) серную кислоту (30.0 г), поддерживая температуру смеси ниже 30°C. Полученный раствор охлаждают до 5°C в бане со льдом и к нему при перемешивании по каплям из делительной воронки прибавляют 67%-ю азотную кислоту (7.5 г). В процессе прибавления следят за тем, чтобы температура реакционной массы не превышала 15°C. После окончания прибавления азотной кислоты снимают охлаждающую баню и оставляют смесь при комнатной температуре на 1 час, периодически перемешивая и следя за тем, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 20°C. Если температура повышается, охлаждают в ледяной бане. После выдержки реакционную массу выливают в ледяную воду (200 мл). Выпавший осадок смеси *o*-нитроацетанилида и *n*-нитроацетанилида отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой, переносят в стакан с водой (30 мл), при перемешивании прибавляют раствор углекислого натрия до щелочной реакции (универсальная индикаторная бумага) и нагревают до кипения (при этой операции *o*-нитроацетанилид гидролизуетя и растворяется, а *n*-нитроацетанилид остается без изменений). Реакционную массу охлаждают до 60°C. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой до нейтральной реакции и высушивают на воздухе. Продукт перекристаллизовывают из разбавленного изопропилового спирта [1, рис. 28, б]. Получают 8.0 г (80 %) *n*-нитроацетанилида в виде светло-желтых кристаллов с т. пл. 205 - 207°C. По литературным данным для *n*-нитроацетанилида т. пл. 206 - 207°C.

### ***n*-Нитроанилин**

**Лабораторная посуда и оборудование:** круглодонная колба объемом 250 мл, переходник 14/29, обратный холодильник, воронка Бюхнера, колба Бунзена.

**Классификация по механизму:** Реакция гидролиза протекает как нуклеофильное присоединение ( $A_N$ ) к карбонильной группе амида, катализируемое минеральной кислотой. В качестве нуклеофила в реакции выступает молекула воды.

Полученный *n*-нитроацетаниlid (8.0 г) кипятят в круглодонной колбе с обратным холодильником [1, рис. 4, а] в 25 %-й серной кислоте (40 мл) до полного растворения. Горячий раствор отфильтровывают через складчатый фильтр, охлаждают до комнатной температуры и прибавляют раствор (20 %-й) едкого натра до щелочной реакции (универсальная индикаторная бумага). После охлаждения отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера, промывают водой, перекристаллизовывают из воды [1, рис. 28] и высушивают на воздухе. Получают 5.5 г (72 %) желтых кристаллов *n*-нитроанилина с т. пл. 145 – 147°C. По литературным данным для *n*-нитроанилина т. пл. 147 – 148°C.

По аналогичной методике получают и изомерные нитротолуидины (см. табл. 5). Реагенты берут в тех же мольных соотношениях.

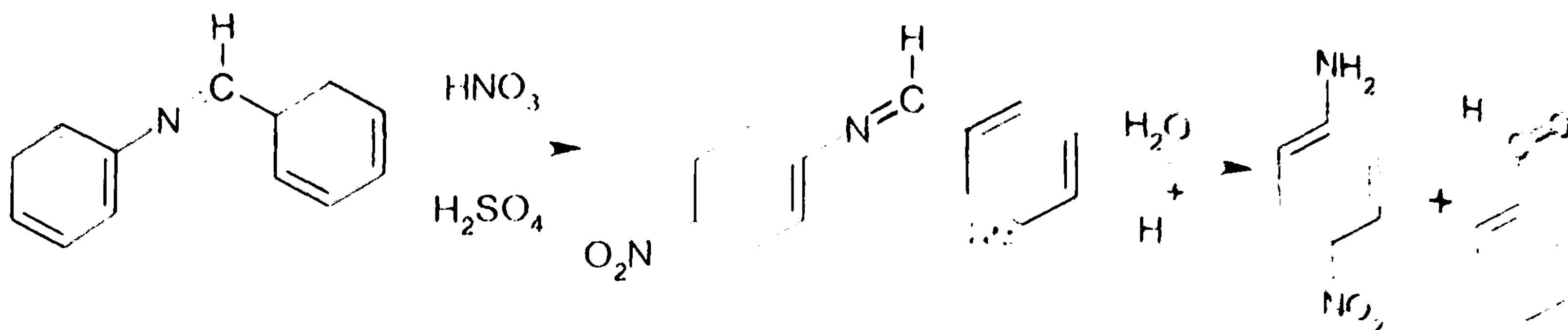
**ТАБЛИЦА 5**

<b>ИСХОДНЫЙ АНИЛИД</b>	<b>ПРОДУКТ РЕАКЦИИ</b>	<b>Т. пл. продукта</b>	<b>ВЫХОД</b>
<i>n</i> -Ацетотолуидид	4-Метил-2-нитроанилин <sup>1</sup>	114 - 118°C	80 %
<i>m</i> -Ацетотолуидид	3-Метил-4-нитроанилин	130 - 137C	55 %

<sup>1</sup> Стадию гидролиза *o*-нитроизомера горячим раствором соды при синтезе 4-метил-2-нитроацетанилида не проводят.



## Вариант 2



## Реактивы:

- |   |                    |
|---|--------------------|
| 1. Бензальанилин  | 9.0 г (0.05 моль)  |
| 2. Азотная кислота (67%, $\rho$ 1.4 г/см <sup>3</sup> ) | 5.5 г (0.058 моль) |
| 3. Серная кислота (98%, $\rho$ 1.84 г/см <sup>3</sup> ) | 40.0 г (0.41 моль) |

**Лабораторная посуда и оборудование:** трехгорлая колба или фарфоровый стакан объемом 150 - 200 мл, мешалка, капельная воронка, технический термометр, установка для перегонки с водяным паром, воронка Бюхнера, колба Бунзена.

**Классификация по механизму:** Реакция нитрования протекает как электрофильное замещение в ароматическом кольце ( $S_E$ ). В качестве электрофила в реакции выступает образующийся из азотной кислоты ион нитрония. Последующая реакция гидролиза протекает как нуклеофильное присоединение ( $A_N$ ) молекулы воды к иминогруппе основания Шиффа.

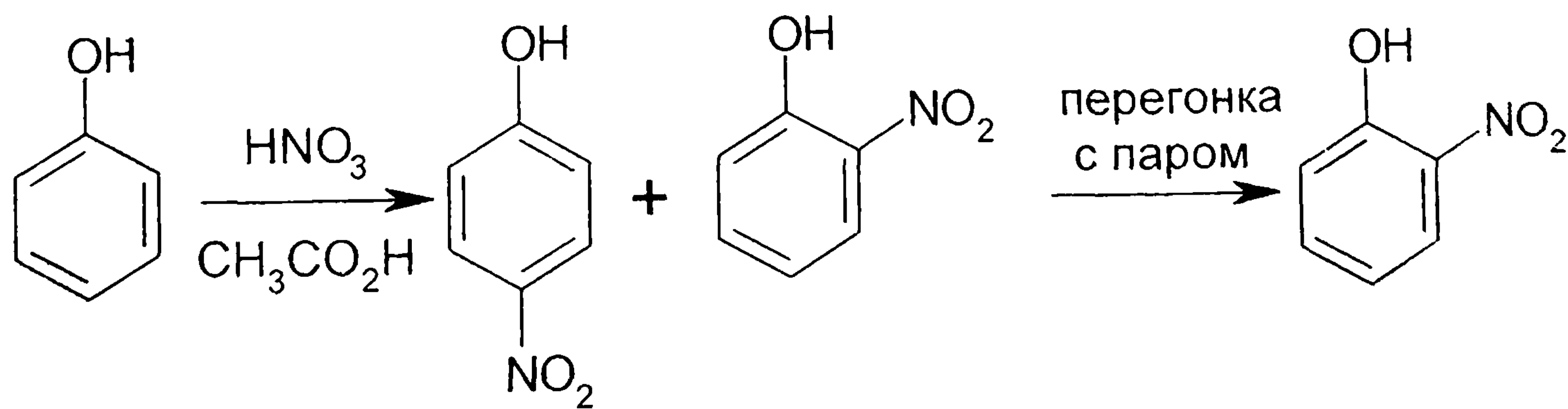
Бензальанилин (9.0 г) небольшими порциями при перемешивании [1, рис. 6 или рис. 7, б] растворяют в концентрированной (98%) серной кислоте (30.0 г), поддерживая температуру реакционной смеси ниже 40°C. Смесь охлаждают в ледяной бане до 5 - 10°C и при этой температуре из капельной воронки при перемешивании прибавляют по каплям охлажденную смесь 67%-й азотной кислоты (5.5 г) и концентрированной (98%) серной кислоты (10.0 г). Выдерживают 20 мин и при перемешивании выливают реакционную массу в колбу для перегонки с водяным паром, содержащую воду (100 мл). Перегонкой с паром [1, рис. 24]

удаляют бензальдегид, до прекращения образования мелких маслянистых капель в отгоне, а оставшуюся в перегонной колбе жидкость разбавляют водой до 200 мл, отфильтровывают через складчатый фильтр и к фильтрату прибавляют раствор (20 %-й) едкого натра до щелочной реакции (универсальная индикаторная бумага). После охлаждения отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера, промывают водой, перекристаллизовывают из воды [1, рис. 28] и высушивают на воздухе. Получают 5.0 г (72%) желтых кристаллов *n*-нитроанилина с т. пл. 146 – 147°C. По литературным данным для *n*-нитроанилина т. пл. 147 – 148°C.

ИК спектр (KBr): 3300 (NH), 1570 (NO<sub>2</sub>), 1350 см<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub>).

<sup>1</sup>H ЯМР спектр (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.7 (д, *J*=8.9 Гц; 2H, аром. H), 6.70 (д, *J*=8.9 Гц; 2H, аром. H), 5.85 м.д. (уш. с; 2 H, NH<sub>2</sub>).

### Работа 14. *o*-НИТРОФЕНОЛ



#### Реактивы:

- |  |                   |
|--|-------------------|
| 1. Фенол   | 7.5 г (0.08 моль) |
| 2. Азотная кислота (67%, ρ 1.4 г/см <sup>3</sup> ) | 10.0 г (0.1 моль) |
| 3. Уксусная кислота                                | 30.0 г (0.5 моль) |

**Лабораторная посуда и оборудование:** трехгорлая колба или фарфоровый стакан объемом 150 - 200 мл, мешалка, капельная воронка, технический термометр, установка для перегонки с водяным паром, воронка Бюхнера, колба Бунзена.



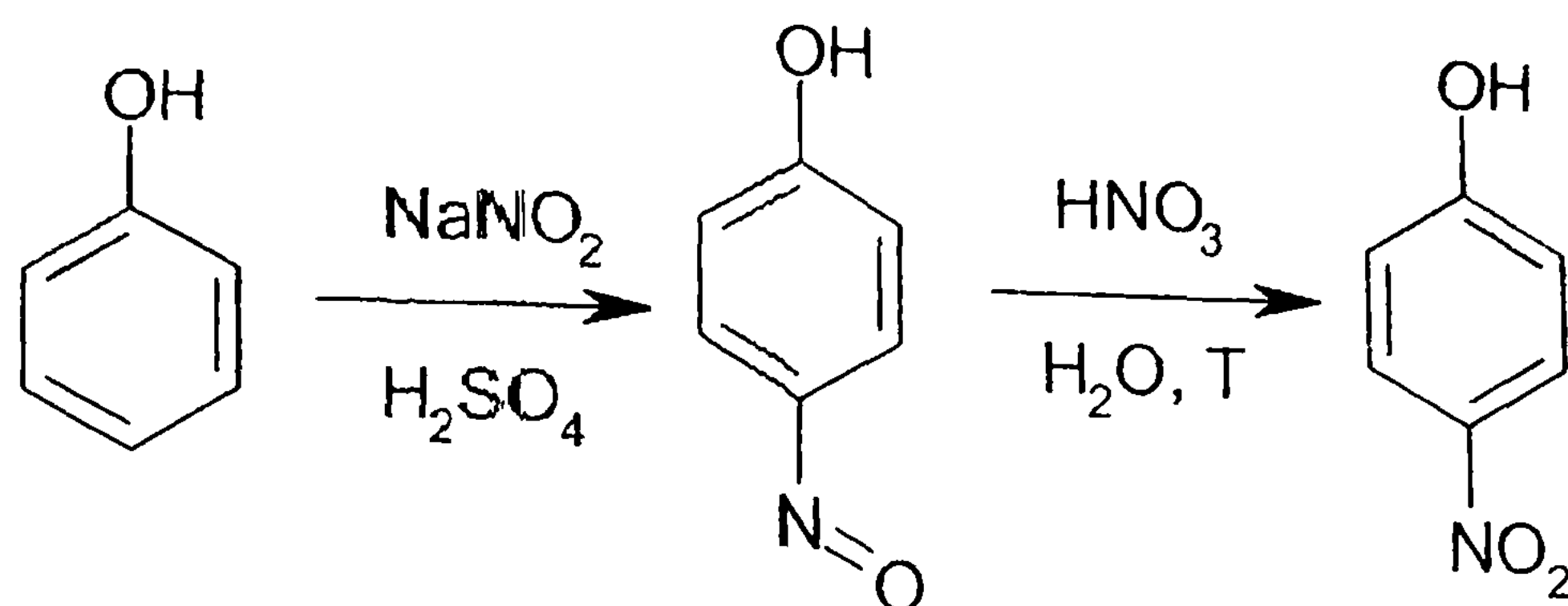
**Классификация по механизму:** Реакция нитрования протекает как электрофильное замещение в ароматическом кольце ( $S_E$ ). В качестве электрофила в реакции выступает образующийся из азотной кислоты ион нитрония.

В фарфоровом стакане или трехгорлой колбе [1, рис. 6 или рис. 7, б] растворяют фенол (7.5 г) в уксусной кислоте (20.0 г). Раствор охлаждают в ледяной бане до  $5^{\circ}\text{C}$  и при перемешивании по каплям из капельной воронки добавляют смесь 67%-й азотной (7.5 г) и уксусной (10.0 г) кислот. В процессе прибавления следят за тем, чтобы температура реакционной массы не превышала  $20^{\circ}\text{C}$ . После окончания прибавления нитрующей смеси снимают охлаждающую баню и оставляют смесь при комнатной температуре на 1 час, периодически перемешивая и следя за тем, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше  $20^{\circ}\text{C}$ . Реакционную смесь переносят в колбу для перегонки с водяным паром, добавляют воду (100 мл) и 20 %-й раствор едкого натра (10.0 мл) и отгоняют *o*-нитрофенол с водяным паром [1, рис. 24]. В процессе перегонки необходимо следить за тем, чтобы кристаллы *o*-нитрофенола не забивали холодильник. В этом случае отключают воду в холодильнике и *o*-нитрофенол током пара смывают в приемник. После этого опять включают воду в холодильнике и продолжают перегонку. При необходимости эту операцию повторяют. Приемник с отгоном охлаждают при перемешивании проточной холодной водой, отфильтровывают *o*-нитрофенол на воронке Бюхнера и высушивают на воздухе. Получают 3.0 г (30 %) *o*-нитрофенола с т. пл.  $43 - 45^{\circ}\text{C}$ . *o*-Нитрофенол можно очистить перекристаллизацией из изопропилового спирта [1, рис. 28,б]. По литературным данным для *o*-нитрофенола т. пл.  $44 - 45^{\circ}\text{C}$ .

**ИК спектр (KBr):** 3000 (OH), 1510 ( $\text{NO}_2$ ), 1320  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ).

$^1\text{H}$  ЯМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  11.10 (уш. с; 1 H, OH), 8.05 (лд,  $J=8.6$  Гц; 1 H, аром. H), 7.55 (м; 1H, аром. H), 7.20 (м; 1H, аром. H), 6.95 м.д. (м; 1H, аром. H).

### Работа 15. *p*-НИТРОФЕНОЛ



#### Реактивы:

1. Фенол	5.0 г (0.053 моль)
2. Гидроксид натрия	2.5 г (0.0625 моль)
3. Нитрит натрия	4.8 г (0.07 моль)
4. Серная кислота (98%, $\rho$ 1.84 г/см <sup>3</sup> )	14.0 г (0.142 моль)
5. Азотная кислота (67%, $\rho$ 1.4 г/см <sup>3</sup> )	17.0 г (0.16 моль)

**Лабораторная посуда и оборудование:** фарфоровый стакан или трехгорлая колба объемом 250 мл, мешалка, капельная воронка, технический термометр, воронка Бюхнера, колба Бунзена.

**Классификация по механизму:** Реакция нитрозирования протекает как электрофильное замещение в ароматическом кольце ( $\text{S}_\text{E}$ ). В качестве электрофила в реакции выступает образующийся из азотистой кислоты нитрозилхлорид, являющийся слабым электрофилом. Реакция со слабым электрофилом (нитрозирование) является орбитально - контролируемой, что объясняет селективное образование *p*-изомера. Последующее окисление нитрозогруппы приводит к образованию *p*-нитрофенола с высоким выходом.

### ***n*-Нитрозофенол**

Растворяют фенол (5.0 г) в растворе гидроксида натрия (2.5 г) в воде (125.0 мл) и при перемешивании [1, рис. 6 или рис. 7, б] добавляют нитрит натрия (4.8 г). Реакционную смесь охлаждают в ледяной бане до 5°C и медленно при перемешивании по каплям приливают охлажденный раствор концентрированной (98%) серной кислоты (14.0 г) в воде (35.0 мл), причем температура реакционной смеси не должна подниматься выше 5°C. Раствор темнеет и выделяется осадок бронзового цвета. Смесь выдерживают 30 мин при температуре 5°C, осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 5 - 6 раз холодной водой (по 10 мл) до нейтральной реакции (универсальная индикаторная бумага), тщательно отжимают на фильтре и высушивают на воздухе. Получают 5.5 г (84 %) *n*-нитрозофенола с т. пл. 125 - 130°C (с разложением). По литературным данным для *n*-нитрозофенола т. пл. 127 - 130°C.

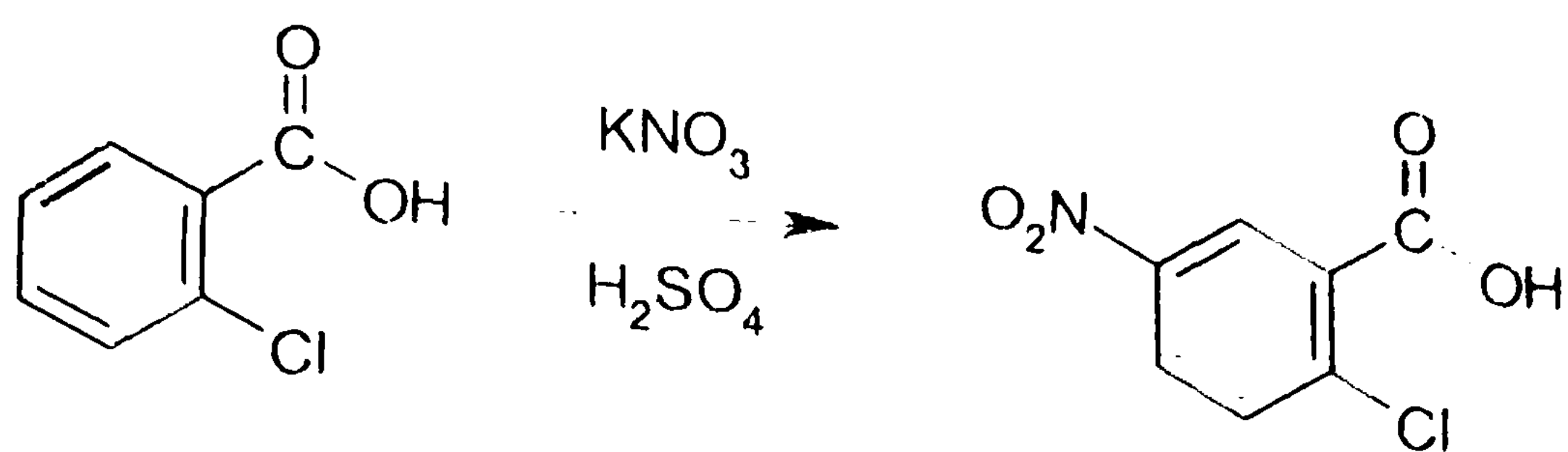
### ***n*-Нитрофенол**

К раствору 67%-й азотной кислоты (17.0 г) в воде (27.0 г), подогретому на водяной бане до 40°C при перемешивании [1, рис. 6 или рис. 7, б] небольшими порциями вносят *n*-нитрозофенол (5.5 г). Темнокрасный раствор при охлаждении закристаллизовывается и светло - коричневые иглы продукта отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают холодной водой и высушивают на воздухе. Получают 4.0 г (54 %) *n*-нитрофенола с т. пл. 113 - 115°C. Продукт может быть перекристаллизован из воды. По литературным данным для *n*-нитрофенола т. пл. 145 - 146°C.

**ИК спектр (KBr):** 3300 (OH), 1580 (NO<sub>2</sub>), 1330 см<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub>).

**<sup>1</sup>H ЯМР спектр (CDCl<sub>3</sub>):** δ 9.83 (уш. с; 1 H, OH), 7.8 (д, *J*=8.8 Гц; 2H, аром. H), 6.70 м.д. (д, *J*=8.8 Гц; 2H, аром. H).

## Работа 16. 5-НИТРО-2-ХЛОРБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА



### Реактивы:

- |   |                    |
|---|--------------------|
| 1. <i>o</i> -Хлорбензойная кислота                      | 4.0 г (0.026 моль) |
| 2. Нитрат калия   | 3.0 г (0.029 моль) |
| 3. Серная кислота (98%, $\rho$ 1.84 г/см <sup>3</sup> ) | 20.0 г (0.2 моль)  |

**Лабораторная посуда и оборудование:** трехгорлая колба или фарфоровый стакан объемом 150 - 200 мл, мешалка, технический термометр, воронка Бюхнера, колба Бунзена.

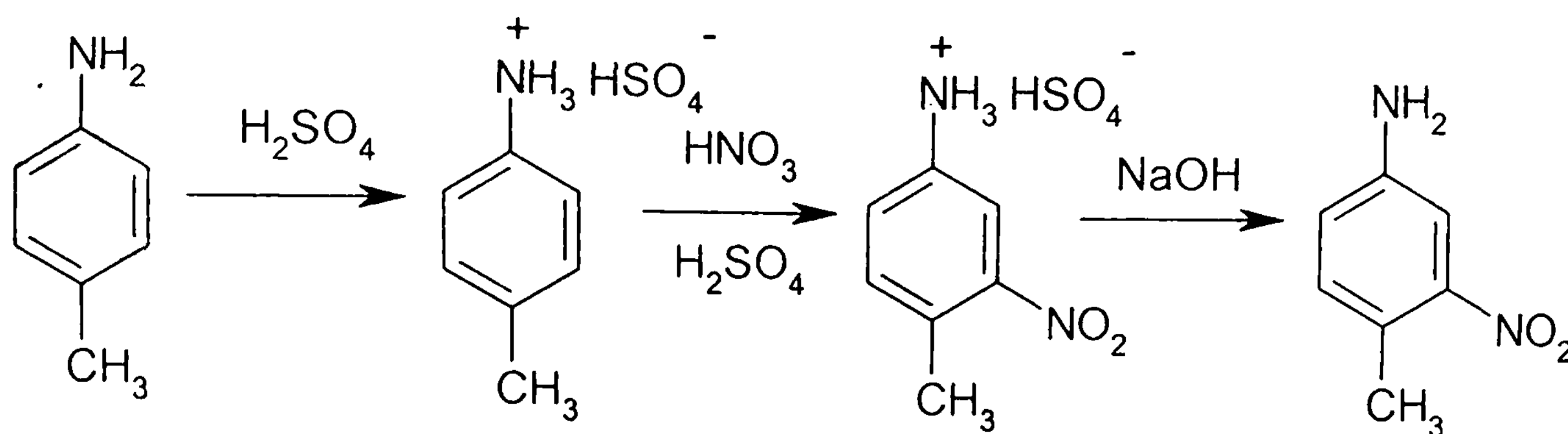
**Классификация по механизму:** Реакция нитрования протекает как электрофильное замещение в ароматическом кольце ( $S_E$ ). В качестве электрофила в реакции выступает образующийся из азотной кислоты ион нитрония.

*o*-Хлорбензойную кислоту (4.0 г) растворяют при перемешивании [1, рис. 6 или рис. 7, б] в концентрированной (98 %-й) серной кислоте (20.0 г). К полученному раствору при охлаждении и перемешивании постепенно, небольшими порциями прибавляют мелко растертый нитрат калия (3.0 г), поддерживая температуру реакционной смеси не выше 30°C. После прибавления нитрата калия реакционную смесь перемешивают 15 мин, нагревают до 60°C и 20 мин выдерживают при этой температуре. Затем охлаждают до комнатной температуры и выливают при интенсивном перемешивании в воду (150 мл) со льдом (100 г). Выделившийся осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой, очищают переосаждением соляной кислотой из раствора NaOH [1,

с. 97] и высушивают на воздухе. Получают 4.0 г (76 %) 5-нитро-2-хлорбензойной кислоты с т. пл. 164 – 166°C. По литературным данным для 5-нитро-2-хлорбензойной кислоты т. пл. 165 – 166°C.

<sup>1</sup>H ЯМР спектр (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.7 (д,  $J=8.2$  Гц; 1H, аром. H), 7.4 (с; 1H, аром. H), 7.2 м.д. (д,  $J=8.2$  Гц; 1H, аром. H).

### Работа 17. 4-МЕТИЛ-3-НИТРОАНИЛИН



#### Реактивы:

- |   |                    |
|---|--------------------|
| 1. <i>p</i> -Толуидин                                   | 5.5 г (0.05 моль)  |
| 2. Азотная кислота (67%, $\rho$ 1,4 г/см <sup>3</sup> ) | 5.0 г (0.08 моль)  |
| 3. Серная кислота (98%, $\rho$ 1,84 г/см <sup>3</sup> ) | 63.0 г (0.64 моль) |

**Лабораторная посуда и оборудование:** трехгорлая колба объемом 150 - 200 мл, мешалка, капельная воронка, технический термометр, воронка Бюхнера, колба Бунзена.

**Классификация по механизму:** Реакция нитрования протекает как электрофильное замещение в ароматическом кольце (S<sub>E</sub>). В качестве электрофила в реакции выступает образующийся из азотной кислоты ион нитрония.

Растворяют *p*-толуидин (5.5 г) в концентрированной (98 %-й) серной кислоте (45.0 г) и при перемешивании [1, рис. 7, б] охлаждают до 0°C



смесью льда и соли. Затем при постоянном перемешивании прибавляют охлажденную до комнатной температуры смесь 67 %-й азотной кислоты (5.0 г) и концентрированной (98 %-й) серной кислоты (18.0 г), выдерживая температуру реакционной смеси ниже 5°C. После прибавления нитрующей смеси перемешивают еще 1 час при температуре 18 - 20°C, следя за тем, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 20°C. Если температура повышается, охлаждают в ледяной бане. Реакционную смесь выливают при интенсивном перемешивании в стакан со льдом (200 г). Выделившийся осадок сульфата 4-метил-3-нитроанилина (желтые кристаллы) отфильтровывают на воронке Бюхнера и тщательно отжимают. Осадок переносят в стакан, размешивают с водой (15.0 мл) и приливают 20 %-й раствор гидроксида натрия (20 - 30 мл) до щелочной реакции (универсальная индикаторная бумага). После охлаждения отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера, тщательно промывают водой до нейтральной реакции (универсальная индикаторная бумага), перекристаллизовывают из воды с добавлением изопропилового спирта [1, рис. 28] и высушивают на воздухе. Выход 4.5 г (60 %) 4-метил-3-нитроанилина с т. пл. 73 - 77°C. По литературным данным для 4-метил-3-нитроанилина т. пл. 75 - 77°C.

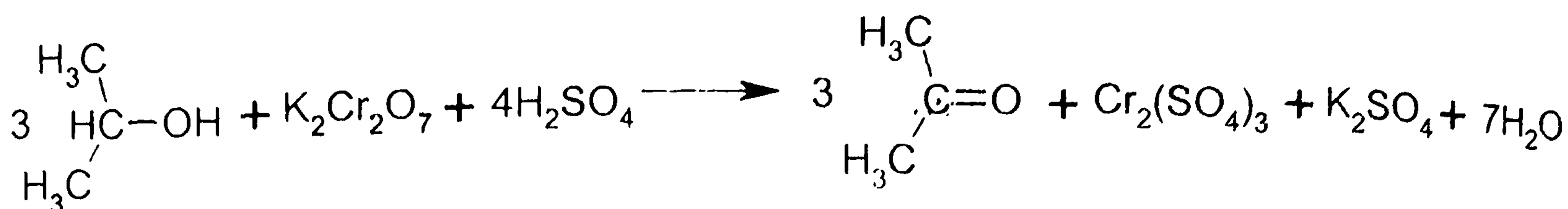
<sup>1</sup>H ЯМР спектр (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.70 (д, J=8.2 Гц; 1H, аром. H), 7.27(с; 1H, аром. H), 7.2 (д, J=8.2 Гц; 1H, аром. H), 2.15 м.д. (с; 3H, CH<sub>3</sub>).

По аналогичной методике из *o*-толуидина с выходом 55 % получают 2-метил-5-нитроанилин с т. пл. 100 - 102°C. Реагенты берут в тех же мольных соотношениях. По литературным данным для 2-метил-5-нитроанилина т. пл. 104 - 107°C.

<sup>1</sup>H ЯМР спектр (CDCl<sub>3</sub>): δ 7.50 (д; 1H, аром. H), 7.42 (с; 1H, аром. H), 7.08 (д; 1H, аром. H), 2.20 м.д. (с; 3H, CH<sub>3</sub>).

## V. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ

### Работа 18. АЦЕТОН



#### Реактивы:

- |   |                    |
|---|--------------------|
| 1. Изопропиловый спирт                                  | 15.0 г (0.25 моль) |
| 2. Дихромат калия                                       | 28.0 г (0.1 моль)  |
| 3. Серная кислота (98%, $\rho$ 1.84 г/см <sup>3</sup> ) | 45.0 г (0.46 моль) |

**Лабораторная посуда и оборудование:** колба Вюрца или круглодонная колба с насадкой Вюрца объемом 250 мл, капельная воронка, прямой холодильник, алонж.

**Классификация по механизму:** Реакция окисления спиртов хромовой кислотой протекает по ионному механизму. При этом спирт как нуклеофил присоединяется к хромовой кислоте, после чего происходит перенос гидрид – аниона к молекуле окислителя.

Смесь изопропилового спирта (15.0 г) и воды (60 мл) в колбе Вюрца [1, рис. 5] нагревают до кипения и убирают горелку. Через капельную воронку прибавляют по каплям охлажденный раствор дихромата калия (28.0 г) в смеси воды (110.0 мл) и концентрированной (98 %-й) серной кислоты (45.0 г). Прибавление окислителя нужно вести с такой скоростью, чтобы жидкость в колбе кипела, но не отгонялась. После окончания прибавления окислителя капельную воронку заменяют на термометр и медленно отгоняют в приемник фракцию, кипящую ниже 90°C. Дистиллят перегоняют [1, рис. 17], собирая две фракции: I - кипящую до 60°C и II - кипящую в интервале 60 - 65°C. Вторую фракцию перегоняют ещё раз, собирая продукт, кипящий в интервале 55 - 59°C. Суммарный выход 5.0 г



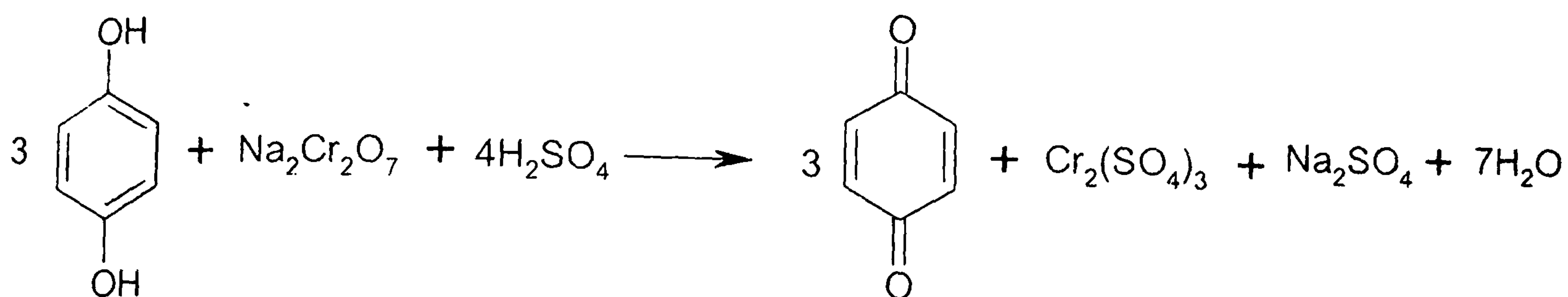
(33%) ацетона. По литературным данным для ацетона т. кип.  $56.3^{\circ}\text{C}$ ,  $n_D^{20}$  1.3591.

ИК спектр (пленка):  $1720\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ).

$^1\text{H}$  ЯМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.10 м.д. (с, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).

?

## Работа 19. БЕНЗОХИНОН



### Реактивы:

- |   |                     |
|---|---------------------|
| 1. Гидрохинон   | 5.0 г (0.045 моль)  |
| 2. Дихромат натрия                                      | 14.0 г (0.053 моль) |
| 3. Серная кислота (98%, $\rho$ 1.84 г/см <sup>3</sup> ) | 15.0 г (0.15 моль)  |

**Лабораторная посуда и оборудование:** фарфоровый стакан объемом 250 мл, мешалка, капельная воронка, технический термометр, воронка Бюхнера, колба Бунзена, прибор для возгонки.

**Классификация по механизму:** Реакция окисления гидрохинона дихроматом в кислой среде протекает как перенос двух электронов от молекулы гидрохинона к окислителю.

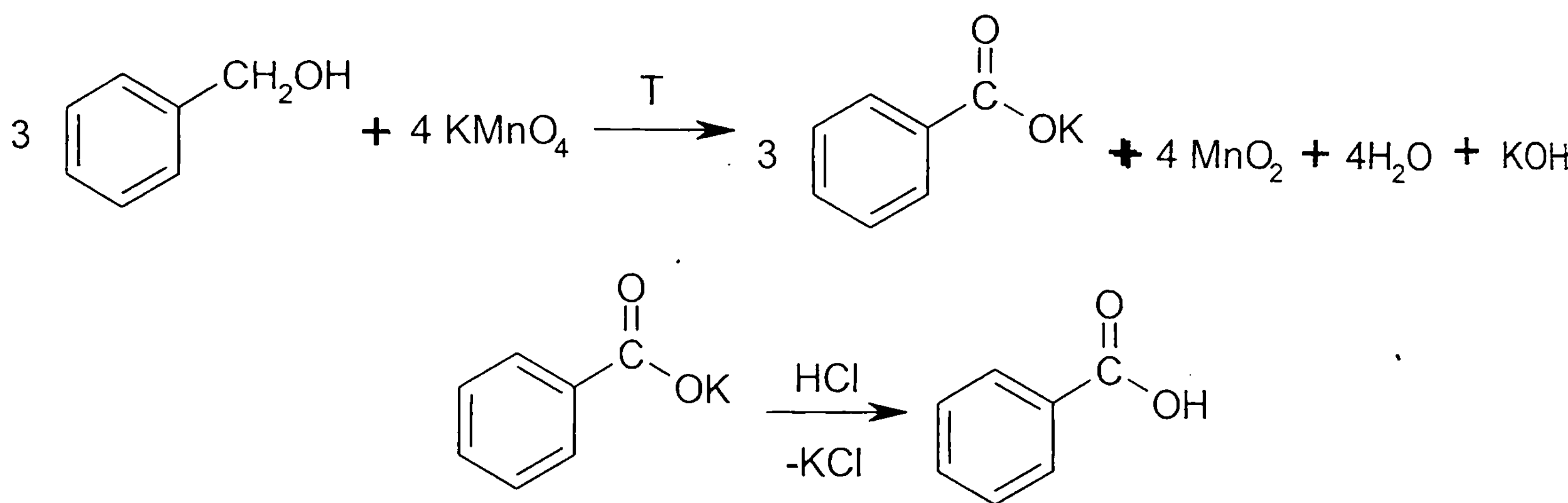
В фарфоровом стакане [1, рис. 6] растворяют гидрохинон (5.0 г) в воде (100 мл) при нагревании до  $50^{\circ}\text{C}$ . Полученный раствор охлаждают до  $20^{\circ}\text{C}$ , медленно при перемешивании прибавляют концентрированную (98%) серную кислоту (15.0 г), и вновь охлаждают до  $20^{\circ}\text{C}$ . Затем при перемешивании и охлаждении (температура реакционной смеси не должна подниматься выше  $30^{\circ}\text{C}$ ) постепенно прибавляют суспензию дихромата натрия (14.0 г) в воде (8.0 мл). Смесь охлаждают до  $10^{\circ}\text{C}$  и

отфильтровывают кристаллы на воронке Бюхнера, промывают холодной водой (10.0 мл), тщательно отжимают и высушивают на воздухе. Продукт очищают возгонкой [1, рис. 30]. Выход бензохинона 4.0 г (80%) в виде желтых игольчатых кристаллов с т. пл. 114 - 115°C. По литературным данным для бензохинона т. пл. 115 - 116°C.

ИК спектр (KBr): 1700  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

$^1\text{H}$  ЯМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.0 м.д. (с; 4 H, CH).

## ✓ Работа 20. БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА



### Реактивы:

- |                      |                    |
|----------------------|--------------------|
| 1. Бензиловый спирт  | 2.2 г (0.02 моль)  |
| 2. Перманганат калия | 4.3 г (0.027 моль) |

**Лабораторная посуда и оборудование:** круглодонная колба объемом 250 мл, двурогий форштосс, капельная воронка, обратный холодильник, воронка Бюхнера, колба Бунзена, переходник 14/29.

**Классификация по механизму:** Реакция окисления первичных спиртов до карбоновых кислот протекает через стадию образования альдегида.

В круглодонную колбу помещают бензиловый спирт (2.2 г) и воду (10.0 мл) и через двурогий форштосс присоединяют к колбе обратный холодильник [1, рис. 4, г]. Смесь нагревают на сетке до кипения и из

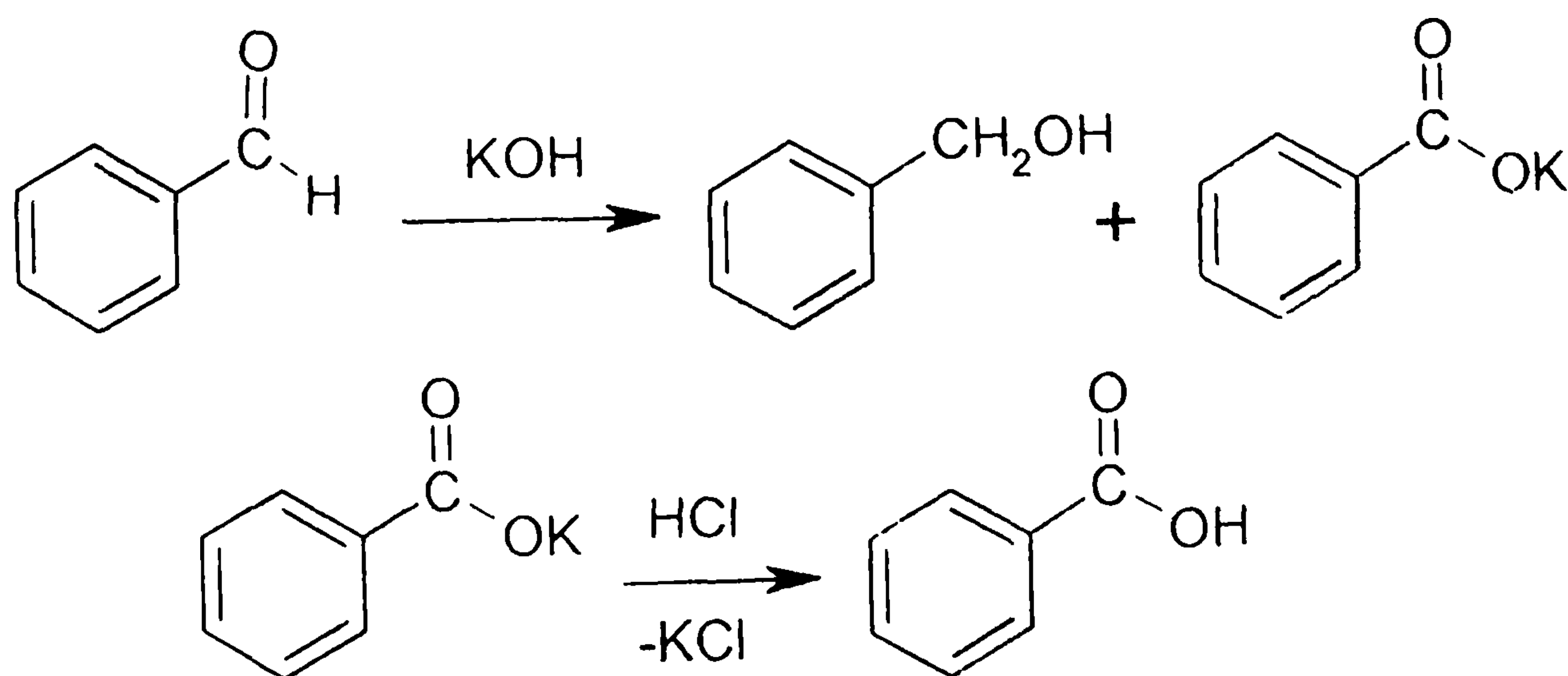
капельной воронки в течение часа прибавляют раствор перманганата калия (4.3 г) в теплой воде (100 мл), поддерживая слабое кипение реакционной смеси. После окончания прибавления раствора окислителя, смесь кипятят еще 10 мин, в течение которых розовая окраска раствора должна исчезнуть. Если этого не произошло, то к раствору прибавляют раствор сульфита натрия до исчезновения розовой окраски. Горячую реакционную смесь отфильтровывают на воронке Бюхнера, осадок оксида марганца промывают небольшим количеством горячей воды. Фильтрат охлаждают и подкисляют до слабо кислой реакции (универсальная индикаторная бумага) 25%-й серной или соляной кислотой. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают холодной водой, перекристаллизовывают из воды [1, рис. 28] и высушивают на воздухе. Получают 1.7 г (71 %) бензойной кислоты с т. пл. 120 - 122°C.

По литературным данным для бензойной кислоты т. пл. 121 – 122°C.

ИК спектр (KBr): 3000 (ОН), 1650  $\text{см}^{-1}$  (C=O).

$^1\text{H}$  ЯМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  13.0 (уш. с; 1 H, ОН) 8.10 (м; 2H, аром. H), 7.55 м.д. (м; 3H, аром. H).

## ✓ Работа 21. БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА И БЕНЗИЛОВЫЙ СПИРТ



### Реактивы:

- |                    |                   |
|--------------------|-------------------|
| 1. Бензальдегид    | 10.6 г (0.1 моль) |
| 2. Гидроксид калия | 9.0 г (0.15 моль) |

**Лабораторная посуда и оборудование:** колба Эрленмейера объемом 50 мл с пробкой, делительная воронка, колба Вюрца, прямой и воздушный холодильник, алонж, воронка Бюхнера, колба Бунзена.

**Классификация по механизму:** Реакция Канниццаро заключается в превращении альдегидов, не содержащих  $\alpha$ -водородных атомов, под действием концентрированной щелочи в эквимольную смесь первичного спирта и карбоновой кислоты. Реакция протекает как нуклеофильное присоединение гидроксид-иона ( $A_N$ ) к карбонильной группе альдегида с последующим отщеплением гидрид-иона и его присоединением ко второй молекуле альдегида.

В колбу помещают бензальдегид (10.6 г) и охлажденный раствор гидроксида калия (9.0 г) в воде (6.0 мл), колбу закрывают пробкой, смесь встряхивают до образования стойкой эмульсии и оставляют на сутки. К образовавшейся массе добавляют воду (20 - 30 мл)<sup>1</sup> и из полученной смеси 2-3 раза экстрагируют бензиловый спирт диэтиловым эфиром<sup>2</sup> порциями по 15 – 20 мл каждая. Экстракты объединяют и промывают раствором гидросульфита натрия (15 мл) для удаления непрореагировавшего бензальдегида, а затем водой до нейтральной реакции (универсальная индикаторная бумага). Эфирный экстракт высушивают прокалённым сульфатом натрия, раствор отфильтровывают и отгоняют эфир на нагретой водяной бане [1, рис. 17 или рис. 26]. Заменяют прямой холодильник воздушным и, нагревая на сетке, перегоняют остаток [1, рис. 18]. Получают 4.0 г (37 %) бензинового спирта с т. кип. 203 - 206°C. По литературным данным для бензинового спирта т. кип. 206°C,  $n_D^{20}$  1.5396.

<sup>1</sup> Для снижения потерь бензинового спирта (частично растворимого в воде) следует прибавлять минимальное количество воды, достаточное для проведения экстракции.

<sup>2</sup> При отсутствии диэтилового эфира он может быть заменен этилацетатом.

ИК спектр (KBr):  $3300\text{ см}^{-1}$  (ОН).

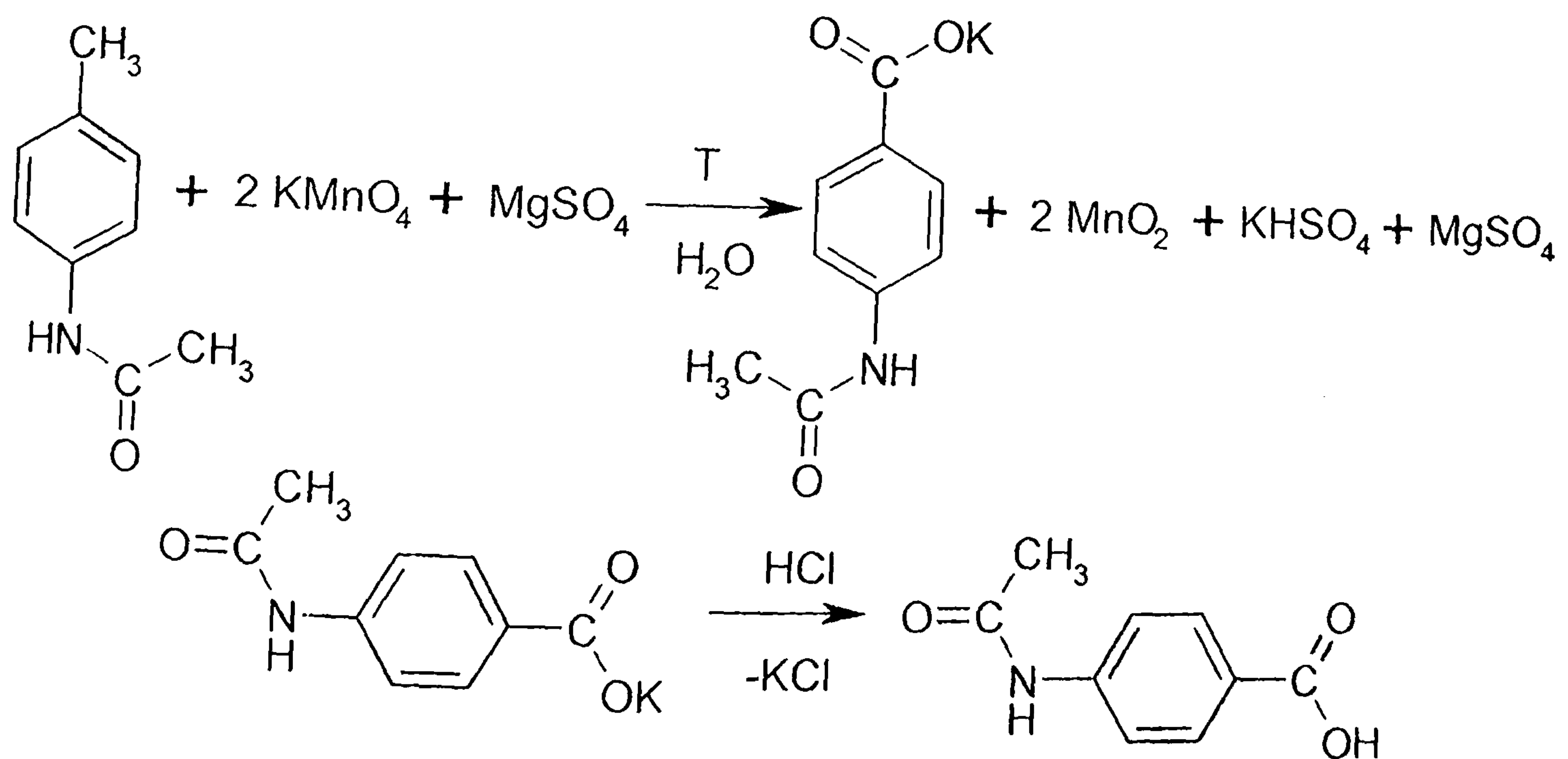
$^1\text{H}$  ЯМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.19 (м; 5H, аром. H), 4.41 м.д. (с; 2H,  $\text{CH}_2$ ).

Водно – щелочной раствор, оставшийся после экстракции бензиловым спирта, подкисляют до слабо кислой реакции (универсальная индикаторная бумага) 25 %-й серной или соляной кислотой. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают холодной водой до нейтральной реакции (универсальная индикаторная бумага), перекристаллизовывают из воды [1, рис. 28] и высушивают на воздухе. Получают 6.0 г (48 %) бензойной кислоты с т. пл.  $120 - 122^\circ\text{C}$ . По литературным данным для бензойной кислоты т. пл.  $121 - 122^\circ\text{C}$ .

ИК спектр (KBr):  $3000$  (ОН),  $1650\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ).

$^1\text{H}$  ЯМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  13.0 (уш. с; 1 H, ОН) 8.10 (м; 2H, аром. H), 7.55 м.д. (м; 3H, аром. H).

## Работа 22. *n*-АЦЕТАМИДОБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА



### Реактивы:

- |  |                    |
|--|--------------------|
| 1. <i>n</i> -Ацетотолуидид   | 5.0 г (0.034 моль) |
| 2. Перманганат калия   | 16.0 г (0.1 моль)  |
| 3. Ацетат натрия ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) | 5.0 г (0.04 моль)  |

4. Сульфат магния

5.0 г (0.04 моль)

**Лабораторная посуда и оборудование:** трехгорлая колба объемом 250 мл, мешалка, капельная воронка, технический термометр, воронка Бюхнера, колба Бунзена.

**Классификация по механизму:** Реакция окисления алкиларенов до карбоновых кислот последовательно протекает через стадии образования спирта и альдегида. Механизм реакции зависит от условий проведения окисления и может включать помимо ионных также и радикальные промежуточные стадии.

В колбу помещают воду (100 мл), ацетат натрия (5.0 г), сульфат магния (5.0 г) и нагревают на водяной бане до 70°C [1, рис. 7, б]: При перемешивании в нагретый раствор вносят *n*-ацетотолуидид (5.0 г), а затем при 80 °C в течение двух часов вносят небольшими порциями (по 2.0 г) перманганат калия (16.0 г). Прибавление окислителя регулируют таким образом, чтобы в растворе не было большого избытка окислителя: фильтровальная бумага, смоченная каплей раствора должна окрашиваться в бледно лиловый цвет. После окончания прибавления перманганата калия реакционную массу перемешивают при нагревании до исчезновения фиолетовой окраски раствора. Если этого не произошло, то к раствору прибавляют раствор сульфита натрия до исчезновения розовой окраски. Горячую реакционную массу отфильтровывают через воронку Бюхнера, трижды промывают осадок оксида марганца горячей водой (порциями по 10 - 15 мл). Фильтрат и промывные воды объединяют, охлаждают и подкисляют до слабо кислой реакции (универсальная индикаторная бумага) 25 %-й серной или соляной кислотой. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают холодной водой и высушивают на воздухе. Получают 4.0 г (67 %) *n*-ацетамидобензойной кислоты с т. пл. 248

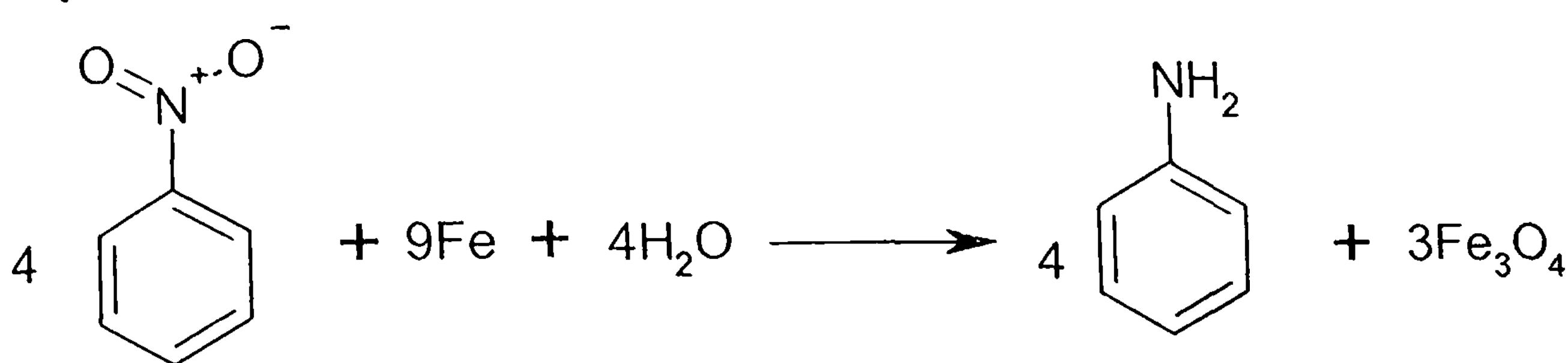


- 250°C. По литературным данным для *n*-ацетамидобензойной кислоты т. пл. 260 – 261°C.

ИК спектр (KBr): 3300 (NH), 3000 (OH), 1670  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

$^1\text{H}$  ЯМР спектр ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ ):  $\delta$  9.02 (уш. с; 1H, NH), 8.20 (д; 2H, аром. H), 7.68 (д; 2H, аром. H), 2.48 м.д. (с; 3H,  $\text{CH}_3$ ).

### Работа 23. АНИЛИН



#### Реактивы:

1. Нитробензол	10.0 г (0.081 моль)
2. Железные опилки	15.0 г (0.27 моль)
3. Соляная кислота (36%, $\rho$ 1.18 г/см <sup>3</sup> )	7.0 г (0.07 моль)

**Лабораторная посуда и оборудование:** круглодонная колба объемом 500 мл, установка для перегонки с водяным паром, делительная воронка, колба Вюрца, прямой и обратный холодильник, алонж.

**Классификация по механизму:** Реакция восстановления нитро-соединений до аминов металлом в среде электролита протекает с промежуточным образованием нитрозо- и гидросиламиносоединений.

В круглодонную колбу помещают железные опилки (15.0 г), воду (25.0 мл), концентрированную (36%) соляную кислоту (7.0 г), присоединяют обратный холодильник [1, рис. 4, а] и кипятят 10 мин. Затем при энергичном перемешивании прибавляют нитробензол (10.0 г) и кипятят 4 часа, периодически встряхивая смесь. После окончания восста-

возвращения колбу с раствором охлаждают в проточной воде, добавляют при перемешивании раствор (40 %-й) едкого натра до щелочной реакции (универсальная индикаторная бумага). Присоединяют колбу к установке для перегонки с водяным паром [1, рис. 24] и отгоняют анилин с водяным паром. Отгонку ведут до тех пор, пока в дистилляте не перестанут образовываться маслянистые капли анилина. Дистиллят насыщают хлоридом натрия (20 г на 100 мл отгона), переносят в делительную воронку и отделяют анилин от водного раствора. Из водного слоя дважды экстрагируют анилин хлороформом (порциями по 15 мл). Экстракты и анилин переносят в сухую колбу и высушивают прокалённым сульфатом натрия. На следующий день раствор отфильтровывают через воронку со складчатым фильтром в колбу Вюрца и фильтрат перегоняют. Сначала отгоняют хлороформ, заменяют прямой холодильник воздушным и перегоняют анилин, собирая фракцию 180 - 185°C, получают 6.0 г (80 %).

По литературным данным для анилина т. кип. 184.4°C,  $n_D^{20}$  1.5863.

ИК спектр (пленка): 3200  $\text{см}^{-1}$  (NH).

$^1\text{H}$  ЯМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.05 (м; 2H, аром. H), 6.50 м.д.(м; 3H, аром. H).

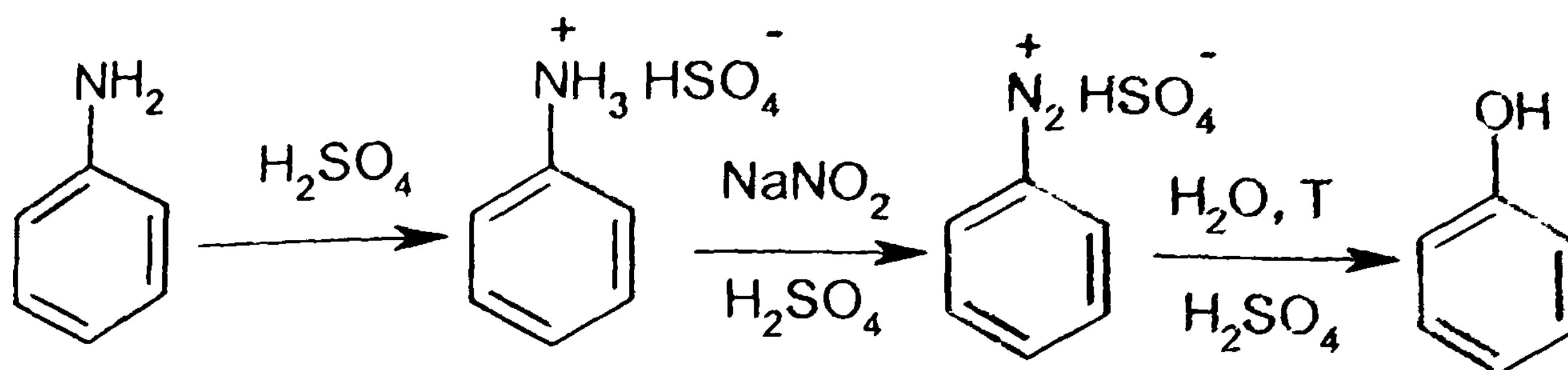
По аналогичной методике получают и другие анилины, например восстановлением *m*-нитрохлорбензола получают с выходом 75 % *m*-хлоранилин с т. пл. 70 - 72°C. Реагенты берут в тех же мольных соотношениях. По литературным данным для *m*-хлоранилина т. пл. 71 - 72°C, т. кип. 230 - 231°C.

ИК спектр (пленка): 3200  $\text{см}^{-1}$  (NH).

$^1\text{H}$  ЯМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.99 (д,  $J=8.6$  Гц; 2H, аром. H), 6.46 м.д. (д,  $J=8.6$  Гц; 2H, аром. H).

## VI. РЕАКЦИИ СОЛЕЙ АРЕНДИАЗОНИЯ

### Работа 24. ФЕНОЛ



#### Реактивы:

- |   |                    |
|---|--------------------|
| 1. Анилин   | 7.0 г (0.075 моль) |
| 2. Нитрит натрия  | 6.0 г (0.086 моль) |
| 3. Серная кислота (98%, $\rho$ 1.84 г/см <sup>3</sup> ) | 15.0 г (0.15 моль) |

**Лабораторная посуда и оборудование:** фарфоровый стакан объемом 150 - 200 мл, мешалка, капельная и делительная воронки, технический термометр, установка для перегонки с водяным паром, колба Вюрца, прямой и воздушный холодильник, алонж.

**Классификация по механизму:** Реакция термического разложения солей диазония в кислой среде протекает по гетеролитическому механизму с образованием арильного катиона ( $S_N$ ). В качестве нуклеофила в реакции выступает молекула воды.

#### Сульфат фенилдиазония

В фарфоровом стакане [1, рис. 6] смешивают воду (40.0 мл) и концентрированную (98%) серную кислоту (15.0 г). В горячий раствор медленно при перемешивании добавляют анилин (7.0 г), при этом анилин должен полностью раствориться. Если этого не произошло, смесь нагревают при перемешивании до 40 - 50°C до его полного растворения. Полученный раствор охлаждают льдом до 5°C при энергичном перемешивании и к образовавшемуся мелкокристаллическому осадку

сульфата анилина добавляют измельченный лёд (20 г). К полученной смеси медленно при перемешивании и охлаждении (температура реакционной смеси не должна подниматься выше 5°C) из капельной воронки по каплям прибавляют раствор нитрита натрия (6.0 г) в воде (30 мл). Конеч капельной воронки при этом должен быть погружен в жидкость, чтобы предотвратить потерю азотистой кислоты при её разложении на поверхности жидкости. После прибавления раствора нитрита натрия смесь перемешивают 10 мин. Из реакционной массы берут каплю раствора и наносят её на йодкрахмальную бумагу. Если при этом бумага окрасилась в синий цвет, не исчезающий в течение нескольких минут, указывающий на присутствие в реакционной массе свободной азотистой кислоты, реакцию диазотирования считают законченной.

## Фенол

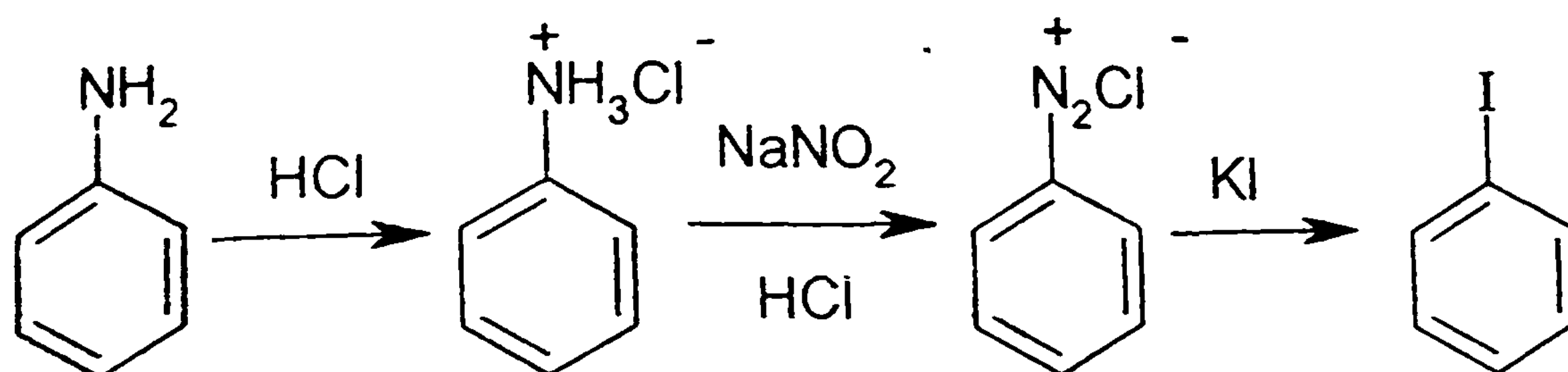
Полученный раствор соли диазония переливают в круглодонную колбу на 500 мл, присоединяют к установке для перегонки с водяным паром [1, рис. 24] и нагревают на водяной бане при 70-80°C в течение 15 - 20 мин до прекращения выделения азота, после чего с водяным паром отгоняют фенол. Отгонку ведут до тех пор, пока в дистилляте не будет обнаруживаться фенол (проба с раствором  $\text{FeCl}_3$  или бромной водой). Дистиллят насыщают поваренной солью (приблизительно 1 весовая часть соли на 5 частей дистиллята), переносят в делительную воронку, трижды экстрагируют фенол этилацетатом порциями по 15 – 20 мл каждая. Экстракты объединяют, высушивают прокалённым сульфатом натрия, отфильтровывают в колбу Вюрца и отгоняют из экстракта этилацетат [1, рис. 17]. Заменяют прямой холодильник воздушным и перегоняют фенол [1, рис. 18]. Получают 4.5 г (64 %) фенола с т. кип. 179 - 183°C, т. пл. 41 - 43°C.

По литературным данным для фенола т. пл. 42 - 43°C, т. кип. 181.2°C,  $n_D^{20}$  1.5403.

ИК спектр (пленка): 3170  $\text{cm}^{-1}$  (OH).

$^1\text{H}$  ЯМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.1 (м; 2H, аром. H), 6.75 м.д. (м; 3H, аром. H).

## ✓ Работа 25. ЙОДБЕНЗОЛ



### Реактивы:

1. Анилин	7.0 г (0.075 моль)
2. Нитрит натрия	6.0 г (0.086 моль)
3. Соляная кислота (36%, $\rho$ 1.18 г/см <sup>3</sup> )	24.0 г (0.24 моль)
4. Йодид калия	15.0 г (0.09 моль)

**Лабораторная посуда и оборудование:** фарфоровый стакан объемом 150 - 200 мл, мешалка, капельная и делительная воронки, технический термометр, установка для перегонки с водяным паром, колба Вюрца, прямой и воздушный холодильник, алонж.

**Классификация по механизму:** Реакция термического разложения йодида диазония протекает по гетеролитическому механизму с образованием арильного катиона ( $\text{S}_\text{N}$ ). В качестве нуклеофила в реакции выступает йодид-анион.

### Хлорид фенилдиазония

В фарфоровом стакане [1, рис. 6] смешивают воду (40.0 мл) и концентрированную (36%) соляную кислоту (24.0 г) и при перемешивании



добавляют анилин (7.0 г). Полученный раствор при энергичном перемешивании охлаждают льдом до  $0^{\circ}\text{C}$ , добавляют 20 г измельченного льда и к полученной смеси медленно при перемешивании и охлаждении из капельной воронки по каплям прибавляют раствор нитрита натрия (6.0 г) в воде (30.0 мл). Конец капельной воронки при этом должен быть погружен в жидкость, чтобы предотвратить потерю азотистой кислоты при её разложении на поверхности жидкости. Скорость прибавления нитрита натрия регулируют в зависимости от температуры реакционной смеси, которая не должна подниматься выше  $5^{\circ}\text{C}$ . В случае необходимости к смеси добавляют небольшие кусочки льда или временно прекращают прибавление нитрита, продолжая перемешивание. После прибавления всего раствора нитрита натрия смесь перемешивают 10 мин. Из реакционной массы берут каплю раствора и наносят её на йодкрахмальную бумагу. Если при этом бумага окрасилась в синий цвет, не исчезающий в течение нескольких минут, указывающий на присутствие в реакционной массе свободной азотистой кислоты, реакцию диазотирования считают законченной.

### Йодбензол

Полученный раствор соли диазония переливают в круглодонную колбу на 500 мл, к нему при интенсивном перемешивании маленькими порциями приливают охлажденный раствор йодида калия (15.0 г) в воде (25.0 мл). Реакционную смесь оставляют в ледяной воде на 30 мин, присоединяют колбу к обратному холодильнику и нагревают на водяной бане при  $80 - 90^{\circ}\text{C}$  в течение 20 - 30 мин до прекращения выделения азота. Колбу с раствором охлаждают в проточной воде, добавляют при перемешивании 40 %-й раствор едкого натра для превращения побочного фенола в фенолят до сильно щелочной реакции (универсальная



индикаторная бумага). Присоединяют колбу к установке для перегонки с водяным паром [1, рис. 24] и отгоняют йодбензол с водяным паром. Отгонку ведут до тех пор, пока в дистиляте не перестанут образовываться маслянистые капли йодбензола. Дистиллят переносят в делительную воронку, тяжелый нижний слой йодбензола отделяют в сухую колбу и высушивают прокалённым сульфатом натрия. На следующий день йодбензол отфильтровывают через складчатый фильтр в колбу Вюрца и перегоняют с воздушным холодильником йодбензол [1, рис. 18]. Получают 10.0 г (65 %) йодбензола, собирая фракцию с т. кип. 185 - 189°C. По литературным данным для йодбензола т. кип. 188.7°C,  $n_D^{20}$  1.6213.

$^1\text{H}$  ЯМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.60 (м; 2H, аром. H), 7.15 м.д. (м; 3H, аром. H).

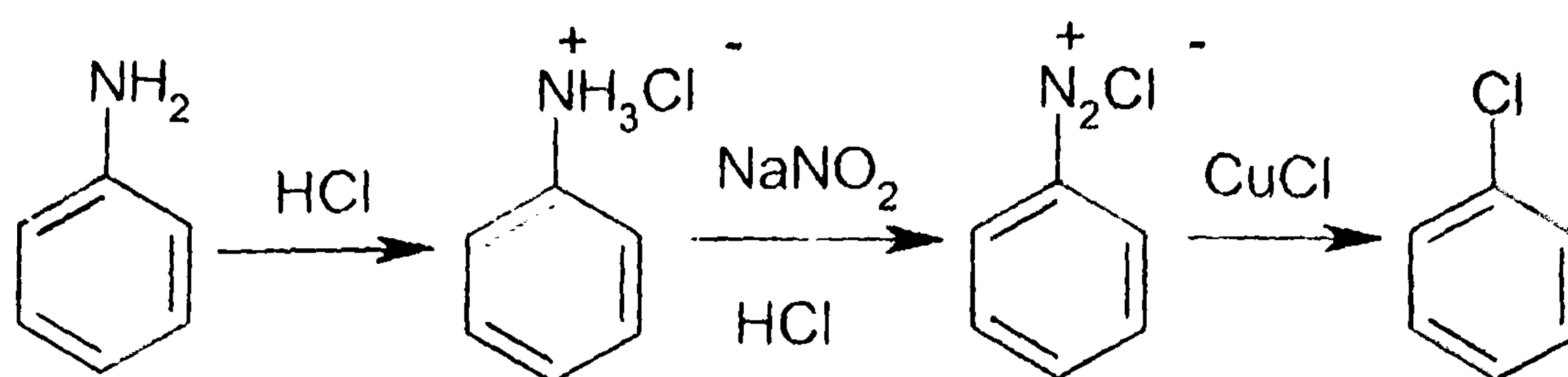
По аналогичной методике получают некоторые другие арильодиды (см. табл. 6). Реагенты берут в тех же мольных соотношениях.

ТАБЛИЦА 6

ИСХОДНЫЙ АНИЛИН	ПРОДУКТ РЕАКЦИИ	Т. пл. продукта	Т. кип. продукта	ВЫХОД
<i>n</i> -Толуидин	<i>n</i> -Йодтолуол	35 - 36°C	211 - 215°C	70 %
<i>n</i> -Броманилин	<i>n</i> -Бромйодбензол	91 - 92°C	-	70 %

При диазотировании кристаллических аминов перед диазотированием приготавливают тонкую суспензию их солей: к раствору соляной кислоты в воде прибавляют амин и нагревают до растворения, а затем при перемешивании быстро охлаждают в ледяной бане. Кристаллические продукты после перегонки с водяным паром отфильтровывают на воронке Бюхнера после охлаждения дистилята.

## Работа 26. ХЛОРБЕНЗОЛ



### Реактивы:

- |  |  |
|--|--|
| 1. Анилин  | 7.0 г (0.075 моль)                     |
| 2. Нитрит натрия   | 6.0 г (0.086 моль)                     |
| 3. Соляная кислота (36%, $\rho$ 1.18 г/см <sup>3</sup> ) | 24.0 г (0.24 моль) и 30.0 г (0.3 моль) |
| 4. Сульфат меди (CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O)   | 23.0 г (0.092 моль)                    |
| 5. Хлорид натрия   | 8.0 г (0.16 моль)                      |
| 6. Сульфит натрия  | 5.0 г (0.049 моль)                     |

**Лабораторная посуда и оборудование:** фарфоровый стакан объемом 150 - 200 мл, мешалка, капельная и делительная воронки, технический термометр, установка для перегонки с водяным паром, колба Вюрца, прямой и обратный холодильники, алонж.

**Классификация по механизму:** Реакция разложения солей диазония в присутствии одновалентной меди (реакция Зандмайера) протекает по гомолитическому механизму с образованием арильного радикала (S<sub>R</sub>).

### Хлорид меди (I)

В колбе Эрленмейера растворяют сульфат меди (23.0 г) и хлорид натрия (8.0 г) в воде (75.0 мл) при нагревании до 60 – 70°C, периодически перемешивая смесь. К полученному раствору при перемешивании добавляют раствор сульфита натрия (5.0 г) в воде (40.0 мл). Колбу со смесью охлаждают в проточной воде, осторожно декантируют (сливают) надосадочный раствор, а белый осадок хлорида меди промывают

суспендируя в воде (100.0 мл), воду декантируют, а осадок хлорида меди оставляют под небольшим слоем воды до приготовления раствора хлорида фенилдиазония. Непосредственно перед приливанием соли диазония хлорид меди отделяют от воды декантацией, быстро растворяют осадок в холодной смеси концентрированной (36%) соляной кислоты (30.0 г) и воды (35.0 г) и переливают полученный раствор в круглодонную колбу для перегонки с водяным паром объемом 500 мл.

### Хлорид фенилдиазония

В фарфоровом стакане [1, рис. 6] смешивают воду (40.0 мл) и концентрированную (36%) соляную кислоту (24.0 г) и при перемешивании добавляют анилин (7.0 г). Полученный раствор при энергичном перемешивании охлаждают льдом до 0°C, добавляют измельченный лёд (20.0 г) и к полученной смеси медленно при перемешивании и охлаждении из капельной воронки по каплям прибавляют раствор нитрита натрия (6.0 г) в воде (30.0 мл). Конец капельной воронки при этом должен быть погружен в жидкость, чтобы предотвратить потерю азотистой кислоты при её разложении на поверхности жидкости. Скорость прибавления нитрита натрия регулируют в зависимости от температуры реакционной смеси, которая не должна подниматься выше 5°C. В случае необходимости к смеси добавляют небольшие кусочки льда или временно прекращают прибавление нитрита, продолжая перемешивание. После прибавления всего раствора нитрита натрия смесь перемешивают 10 мин. Из реакционной массы берут каплю раствора и наносят её на йодкрахмальную бумагу. Если при этом бумага окрасилась в синий цвет, не исчезающий в течение нескольких минут, указывающий на присутствие в реакционной массе свободной азотистой кислоты, реакцию диазотирования считают законченной.

### Хлорбензол

Приготовленный раствор соли диазония приливают небольшими порциями при интенсивном перемешивании к полученному ранее, охлажденному раствору хлорида меди в соляной кислоте, который находится в круглодонной колбе для перегонки с паром объёмом 500 мл. При этом выделяется темно-коричневый комплекс соли диазония и хлорида меди. Реакционную смесь оставляют в ледяной воде на 30 мин, затем вынимают из ледяной бани и оставляют при комнатной температуре на 30 мин. Когда температура смеси достигнет  $\approx 15^{\circ}\text{C}$ , комплекс начинает разлагаться. Присоединяют колбу к обратному холодильнику и нагревают на водяной бане при  $80 - 90^{\circ}\text{C}$  в течение 20 - 30 мин до прекращения выделения азота, при этом выделяется маслянистый слой хлорбензола. Колбу с раствором охлаждают в проточной воде, добавляют при перемешивании 40%-й раствор гидроксида натрия, для превращения побочного фенола в фенолят, до сильно щелочной реакции (универсальная индикаторная бумага). Присоединяют колбу к установке для перегонки с водяным паром [1, рис. 24] и отгоняют хлорбензол с водяным паром. Отгонку ведут до тех пор, пока в дистилляте не перестанут образовываться маслянистые капли хлорбензола. Дистиллят переносят в делительную воронку, тяжелый (нижний) слой хлорбензола отделяют, а водную часть дистиллята дважды экстрагируют этилацетатом порциями по 15 мл. Экстракты объединяют с хлорбензолом и высушивают прокалённым сульфатом натрия. На следующий день раствор отфильтровывают через воронку со складчатым фильтром в колбу Вюрца и перегоняют [1, рис. 17]. Сначала отгоняют этилацетат, а затем собирают фракцию, кипящую при  $126 - 132^{\circ}\text{C}$ . Получают 5 г (60 %) хлорбензола. После повторной перегонки над твердым едким натром получают

бесцветный хлорбензол. По литературным данным для хлорбензола т. кип.  $132.1^{\circ}\text{C}$ ,  $n_D^{20}$  1.5248.

$^1\text{H}$  ЯМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.15 м.д. (м; 5H, аром. H).

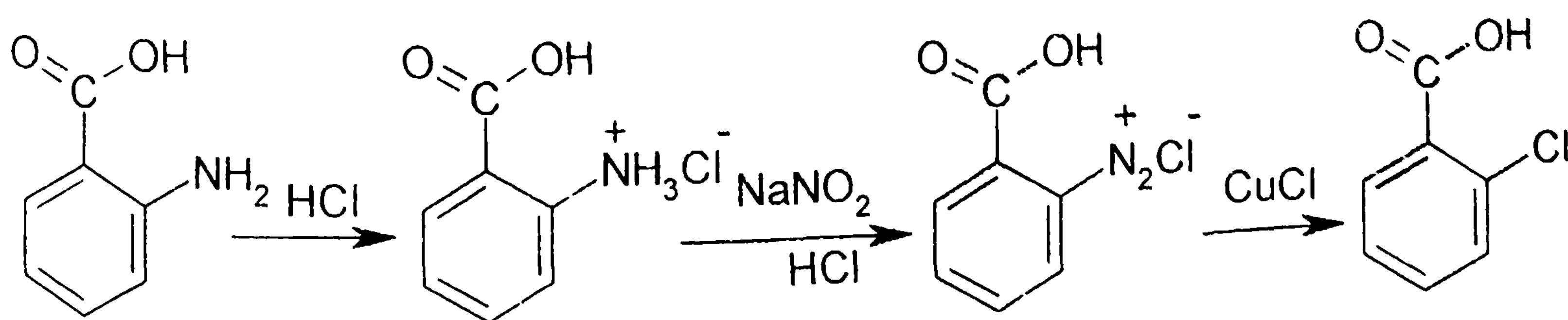
По аналогичной методике получают и другие арилхлориды (см. табл. 7). Реагенты берут в тех же мольных соотношениях.

ТАБЛИЦА 7

ИСХОДНЫЙ АНИЛИН	ПРОДУКТ РЕАКЦИИ	Т. пл. продукта	Т. кип. продукта	ВЫХОД
<i>n</i> -Толуидин	<i>n</i> -Хлортолуол	-	$158 - 162^{\circ}\text{C}$	80 %
<i>n</i> -Броманилин	<i>n</i> -Бромхлорбензол	$62 - 64^{\circ}\text{C}$	-	60 %
<i>n</i> -Нитроанилин	<i>n</i> -Нитрохлорбензол	$84 - 85^{\circ}\text{C}$	$238 - 242$	70 %

При диазотировании кристаллических аминов перед диазотированием приготавливают тонкую суспензию их солей: к раствору соляной кислоты в воде прибавляют амин и нагревают до растворения, а затем при перемешивании быстро охлаждают в ледяной бане. Кристаллические продукты после перегонки с водяным паром отфильтровывают на воронке Бюхнера после охлаждения дистиллята.

## Работа 27. *o*-ХЛОРБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА





**Реактивы:**

- |   |   |
|---|---|
| 1. Антраниловая кислота                                       | 5.0 г (0.037 моль)                      |
| 2. Нитрит натрия  | 3.0 г (0.043 моль)                      |
| 3. Соляная кислота (36%, $\rho$ 1.18 г/см <sup>3</sup> )      | 12.0 г (0.12 моль) и 15.0 г (0.15 моль) |
| 4. Сульфат меди ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) | 11.5 г (0.046 моль)                     |
| 5. Хлорид натрия  | 4.0 г (0.08 моль)                       |
| 6. Сульфит натрия   | 2.5 г (0.025 моль)                      |

**Лабораторная посуда и оборудование:** фарфоровый стакан объемом 150 - 200 мл, мешалка, капельная воронка, технический термометр, воронка Бюхнера, колба Бунзена.

**Классификация по механизму:** Реакция разложения солей диазония в присутствии одновалентной меди (реакция Зандмайера) протекает по гомолитическому механизму с образованием арильного радикала ( $\text{S}_\text{R}$ ).

**Хлорид меди (I)**

Медный купорос (11.5 г) и хлорид натрия (4.0 г) растворяют в воде (40.0 мл) в колбе Эрленмейера при нагревании до 60 – 70°C, периодически перемешивая смесь. К полученному раствору при перемешивании добавляют раствор сульфита натрия (2.5 г) в воде (20.0 мл). Колбу со смесью охлаждают в проточной воде, осторожно декантируют (сливают) надосадочный раствор, а белый осадок хлорида меди промывают суспендируя в воде (25 мл), воду декантируют, а осадок хлорида меди оставляют под небольшим слоем воды до приготовления раствора соли диазония. Непосредственно перед приливанием соли диазония хлорид меди отделяют от воды декантацией, быстро растворяют осадок в холодной смеси концентрированной (36%) соляной кислоты (15.0 г) и воды (18.0 г) и переливают в колбу Эрленмейера объемом 500 мл.



### ***o*-Хлорбензойная кислота**

В фарфоровом стакане [1, рис. 6] смешивают воду (15.0 мл) и концентрированную (36%) соляную кислоту (12.0 г) и при перемешивании добавляют антраниловую кислоту (5.0 г). Полученную смесь при энергичном перемешивании охлаждают льдом до 0°C, добавляют измельченный лёд (10 г) и к полученной смеси медленно при перемешивании и охлаждении из капельной воронки по каплям прибавляют раствор нитрита натрия (3.0 г) в воде (15.0 мл). Конечная часть воронки при этом должен быть погружен в жидкость, чтобы предотвратить потерю азотистой кислоты при её разложении на поверхности жидкости. Скорость прибавления нитрита натрия регулируют в зависимости от температуры реакционной смеси, которая не должна подниматься выше 5°C. В случае необходимости к смеси добавляют небольшие кусочки льда или временно прекращают прибавление нитрита, продолжая перемешивание. После прибавления всего раствора нитрита натрия смесь перемешивают 10 мин. Из реакционной массы берут каплю раствора и наносят её на йодкрахмальную бумагу. Если при этом бумага окрасилась в синий цвет, не исчезающий в течение нескольких минут, указывающий на присутствие в реакционной массе свободной азотистой кислоты, реакцию диазотирования считают законченной. Полученный прозрачный раствор соли диазония осторожно приливают небольшими порциями при интенсивном перемешивании к раствору хлорида меди в соляной кислоте. Хлорид меди должен находиться в колбе Эрленмейера объемом не менее 500 мл, так как при этой операции наблюдается сильное вспенивание (выделение азота). После окончания реакции *o*-хлорбензойную кислоту отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают холодной водой до нейтральной реакции (универсальная индикаторная бумага) и

перекристаллизовывают из воды [1, рис. 28]. Получают 3 г (53 %) *o*-хлорбензойной кислоты с т. пл. 139 - 141°C. По литературным данным для *o*-хлорбензойной кислоты т. пл. 141-142°C.

ИК спектр (KBr): 3000 (OH), 1670  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

$^1\text{H}$  ЯМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  13.0 (уш. с; 1 H, OH) 7.84 (д  $J=7.4$  Гц; 1H, аром. H), 7.5 м.д. (м; 3H, аром. H).

## РЕКОМЕНДУЕМЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Щекотихин А.Е., Жигачев В.Е., Шкилькова В.Н. Общие методы работы в лаборатории органической химии: Методические указания / М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2003. 124 с.
2. Ераксина В.Н., Шкилькова В.Н. Лабораторные работы по органической химии. Реакции окисления и восстановления органических соединений / МХТИ им. Д.И. Менделеева. М., 1984. 48 с.
3. Лаврищева Л.Н., Жигачев В.Е., Степанова Г.П. Лабораторные работы по органической химии. Реакции алкилирования, ацилирования и конденсации органических соединений / МХТИ им.Д.И. Менделеева. М., 1984. 48 с.
4. Буянов В.Н., Бондаренко Е.М. Лабораторные работы по органической химии. Реакции диазотирования и Гриньяра / МХТИ им. Д.И. Менделеева. М., 1984. 48 с.
5. Лаврищева Л.Н., Буянов В.Н., Ярьско Н.С. Лабораторные работы по органической химии. Реакции галогенирования и Фриделя – Крафтса / МХТИ им. Д.И. Менделеева. М., 1984. 48 с.
6. Травень В.Ф., Шкилькова В.Н., Подхалюзина Н.Я., Сафронова О.Б. Углеводороды: Текст лекций по органической химии / М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2000. 196 с.
7. Баберкина Е.П., Бондаренко Е.М., Горбунова В.П. и др. Функциональные производные углеводов: Текст лекций по органической химии / Под ред. В.Ф. Травеня. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. 424 с.
8. Агрономов А.В., Шабаров Ю.С. Лабораторные работы в органическом практикуме. М.: Химия, 1974. 375 с.
9. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. М.: Мир, 1999. 704 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
I. РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ	
ГИДРОКСИГРУППЫ В СПИРТАХ.....	4
Работа 1. Ди- <i>n</i> -бутиловый эфир.....	4
Работа 2. <i>n</i> -Бутилбромид.....	5
Работа 3. Изопропилбромид.....	7
II. РЕАКЦИИ АЛЬДЕГИДОВ С НУКЛЕОФИЛАМИ.....	9
Работа 4. Бензальанилин.....	9
Работа 5. Коричная кислота.....	10
III. РЕАКЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ	
С НУКЛЕОФИЛАМИ.....	11
Работа 6. Аспирин (Вариант 1) .....	11
(Вариант 2) .....	12
Работа 7. <i>n</i> -Бутилацетат.....	14
Работа 8. Изопропилацетат.....	15
Работа 9. Ацетаниlid (Вариант 1) .....	17
(Вариант 2) .....	18
Работа 10. <i>n</i> -Ацетотолуидид.....	19
Работа 11. Фталимид.....	21
IV. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО АРОМАТИЧЕСКОГО	
ЗАМЕЩЕНИЯ.....	22
Работа 12. <i>n</i> -Броманилин.....	22
Работа 13. <i>n</i> -Нитроанилин (Вариант 1) .....	25
(Вариант 2) .....	28
Работа 14. <i>o</i> -Нитрофенол .....	29
Работа 15. <i>n</i> -Нитрофенол .....	31
Работа 16. 5-Нитро-2-хлорбензойная кислота .....	33

Работа 17. 4-Метил-3-нитроанилин.....	34
V. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ.....	36
Работа 18. Ацетон.....	36
Работа 19. Бензохинон.....	37
Работа 20. Бензойная кислота.....	38
Работа 21. Бензойная кислота и бензиловый спирт.....	39
Работа 22. <i>m</i> -Ацетамидобензойная кислота.....	41
Работа 23. Анилин.....	43
VI. РЕАКЦИИ СОЛЕЙ АРЕНДИАЗОНИЯ.....	45
Работа 24. Фенол.....	45
Работа 25. Йодбензол.....	47
Работа 26. Хлорбензол.....	50
Работа 27. <i>o</i> -Хлорбензойная кислота.....	53
РЕКОМЕНДУЕМЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	57

Учебное издание

## **ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ**

Составители: **ЩЕКОТИХИН** Андрей Егорович,  
**НЕМЕРЮК** Михаил Петрович,  
**МИРОШНИКОВ** Владимир Сергеевич

Под редакцией **ТРАВЕНЯ** Валерия Федоровича

Редактор Г.П. Романова

Подписано в печать 25.11.2003 г. Формат 60x84 1/16

Бумага SvetoCopy. Отпечатано на ризографе.

Усл. печ. л. 3.49 Уч.-изд. л. 2.75 Тираж 600 экз. Заказ **170**.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева.

Издательский центр.

Адрес университета и издательского центра: 125047 Москва, Миусская пл., 9.