

Саратовский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

В. А. СЕДАВКИНА

**КОНДЕНСАЦИИ
АРОМАТИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ**

Саратовский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет
им. Н.Г.Чернышевского

В.А. Седавкина

КОНДЕНСАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебно-методическое пособие

Для студентов дневного и вечернего отделений
химического факультета

Издательство Саратовского университета

1986

Учебно-методическое пособие "Конденсации ароматических соединений" содержит сведения о наиболее важных в теоретическом и практическом отношении реакциях этого типа. В пособии рассмотрены механизмы реакций, обсуждены условия их проведения, препаративное значение, приведены примеры синтезов. Специальный раздел посвящен технике безопасности при работе с соединениями ароматического ряда.

Для студентов дневного и вечернего отделений химического факультета при подготовке к отчету и выполнению практических работ по теме "Конденсация".

Рецензенты: канд.хим.наук Алексеев Ю.В.,
канд.хим.наук Кулашова Е.А.;
кафедра органической химии СУ

С ~~1803000000 - 24~~ 102 - 86
176(02) - 86

1. ВВЕДЕНИЕ

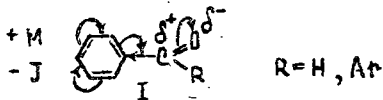
Под реакциями конденсации ароматических соединений, также как и соединений жирного ряда, понимают реакции, связанные с усложнением органических молекул за счет образования новых связей: углерод-углерод, углерод-кислород, углерод-сера.

Реакции этого типа в ароматическом ряду представлены очень широко. К ним относятся реакции алкилирования, ацилирования, карбонилирования ароматических углеводородов и их функциональных производных, а также многочисленные реакции карбонильных соединений ароматического ряда с нуклеофильными реагентами, приводящие к образованию α, β -ненасыщенных альдегидов и кетонов, карбоновых кислот и их эфиров, ароматических спиртов, кетоспиртов, оснований Манниха и Шиффа и других соединений.

Наиболее подробно будут рассмотрены реакции, приводящие к образованию углерод-углеродных связей.

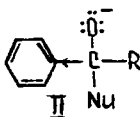
2. КОНДЕНСАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Ароматические альдегиды и кетоны с карбонильной группой у ядра обладают некоторыми специфическими свойствами по сравнению с их аналогами в алифатическом ряду, что обусловлено отсутствием атомов водорода в α -положении к карбонилу и присутствием ароматического фрагмента, проявляющего положительный мезомерный и отрицательный индуктивный эффекты:



Хотя положительный мезомерный эффект преобладает над индуктивным и стабилизирует молекулу в исходном состоянии за счет уменьшения положительного заряда на карбонильном углероде, при взаимодействии с нуклеофильными реагентами углерод карбонильной группы переходит в состояние Sp^2 гибридизации за счет полного переноса электронной пары к кислороду и присоединения нуклеофила, и ароматический заместитель начинает оттягивать электроны. Причем его

влияние на промежуточный анион / II / гораздо сильнее, чем на карбонил в исходной молекуле:



Поэтому альдегиды и кетоны ароматического ряда обладают большей реакционной способностью по сравнению с алифатическими, что проявляется и в реакциях конденсации.

Электроноакцепторные группы, содержащиеся в бензольном ядре, повышают скорость этих реакций, электронодонорные - снижают. Большое значение в реакциях конденсации имеют не только электронные, но и пространственные факторы. Наибольшее стерическое влияние оказывают заместители в орто-положениях к карбонильной группе.

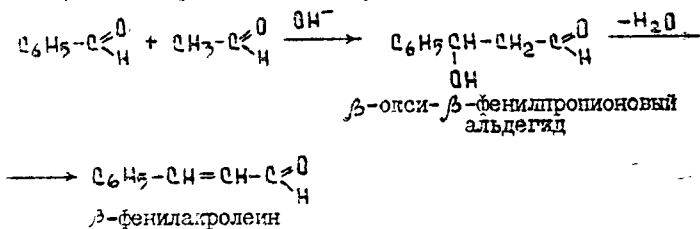
У незамещенных в орто-положениях ароматических альдегидов и кетонов, карбонильная группа располагается в плоскости бензольного ядра, что облегчает ее взаимодействие с нуклеофильными реагентами, которые атакуют реакционный центр перпендикулярно бензольному ядру, не испытывая при этом пространственных затруднений. Наличие же объемных заместителей в орто-положениях приводит к снижению реакционной способности из-за экранирования карбонильной группы заместителями.

2.1. Альдольные и кротоновые конденсации

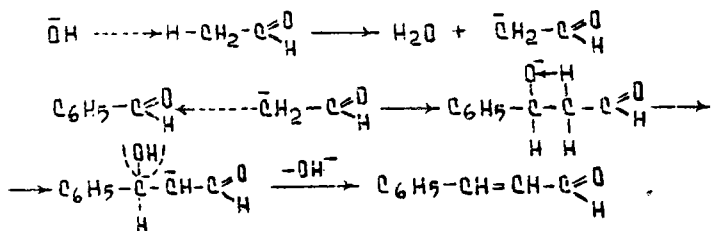
Ароматические альдегиды и кетоны легко вступают в реакции конденсации альдольного и кротонового типов под влиянием различных катализаторов. Альдегиды выполняют при этом роль только карбонильных компонент. В качестве метиленовых компонент при конденсации с ними могут использоваться различные соединения алифатического и ароматического рядов, содержащие подвижные атомы водорода.

В качестве катализаторов при этом применяются водные и водно-спиртовые растворы щелочей, смесь серной и уксусной кислот, сухой хлористый водород, кислотные катиониты, органические основания: пиперидин, N-магнийброманилин, N-литийамин. Так, бензальдегид при конденсации с уксусным альдегидом в

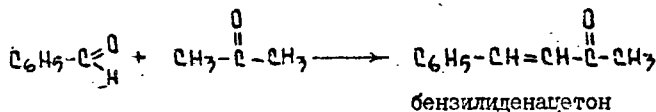
слабощелочной среде образует β -фенилакролеин :



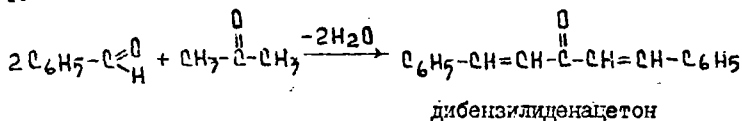
Реакция протекает через образование карбаниона :



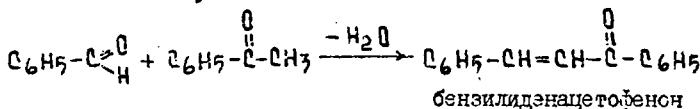
Аналогично идет реакция и с алифатическими кетонами :



При избытке бензальдегида ацетон реагирует по обеим метильным группам :

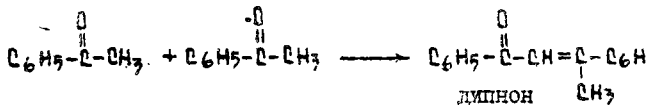


Ароматические альдегиды легко конденсируются с алкиларилкетонами, образуя α , β -ненасыщенные кетоны / халконы / :

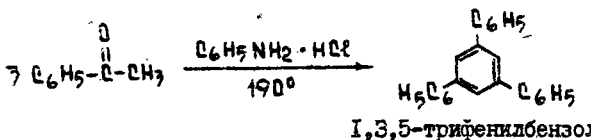


В связи с тем, что карбонильная группа в ароматических альдегидах более активна и менее экранирована, чем в кетонах, реакция

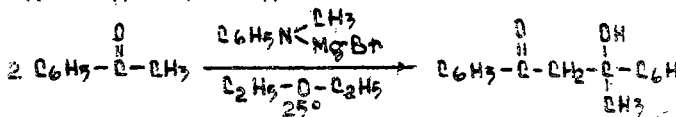
проходит с хорошим выходом, преимущественно в одном направлении, когда роль метиленовой компоненты выполняет алкиларилкетон, а карбонильной - ароматический альдегид. Алкиларилкетоны могут выполнять роль и метиленовой и карбонильной компонент. Так, ацетофенон в присутствии кислотного катионита - дауэкс-50 H^+ конденсируется при нагревании до $70-75^{\circ}$ и образует диннон :



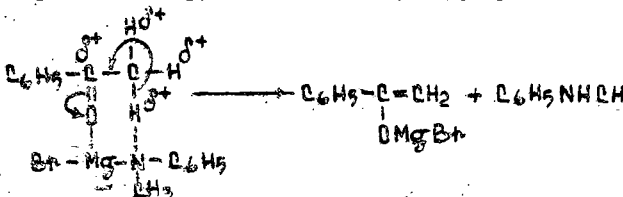
В присутствии солянокислого анилина, при 190° происходит конденсация 3-х молекул ацетофенона и образуется 1,3,5-трифенилбензол:



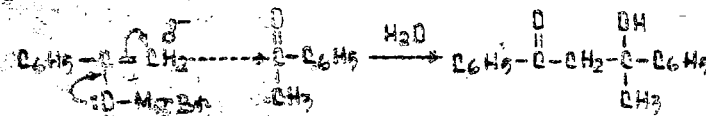
Однако можно подобрать условия, позволяющие остановить реакцию на стадии конденсации альдольного типа :



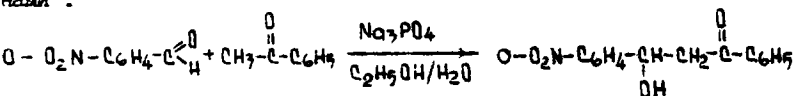
Катализатором в этой реакции, протекающей по типу кислотного катализа, является N-магниибром-N-метиланилин, который атакует кислород карбонильной группы и способствует превращению кетона в енол :



Далее реакция идет по обычной схеме кислотокатализируемой альдольной конденсации :

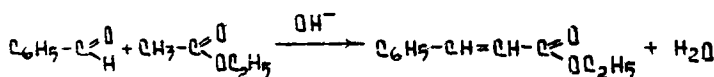


Можно остановить реакцию на стадии образования кетолов и при конденсации некоторых ароматических альдегидов с алкиларилкетонами :

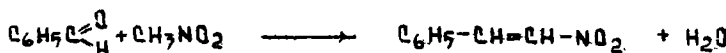


В качестве катализатора в этой реакции используется водно-спиртовой раствор фосфата натрия.

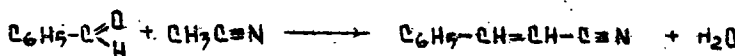
В качестве метиленовых компонент, кроме указанных соединений, могут использоваться одноосновные и двухосновные карбоновые кислоты, их соли, сложные эфиры, нитросоединения, нитрилы и т.д.:



этиловый эфир
коричной кислоты

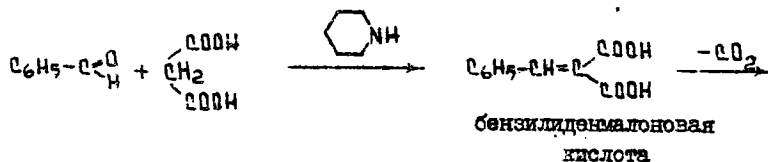


I-фенил-2-нитроэтилен

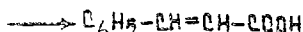


нитрил β -фенилакриловой
кислоты

При взаимодействии с малоновой кислотой образуются арилден-малоновые кислоты / реакция Кневенагеля /, которые легко декарбоксилируются до α, β -ненасыщенных одноосновных ароматических кислот :

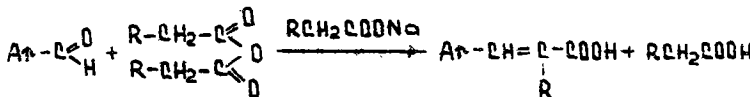
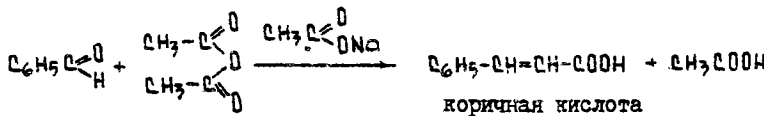


бензилиденмалоновая
кислота

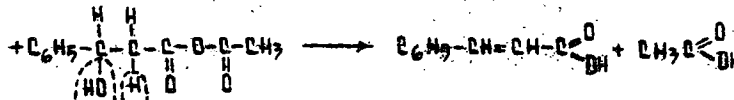
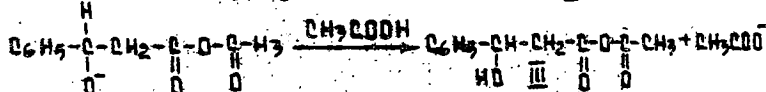
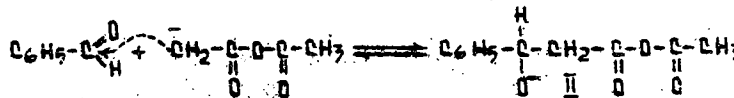
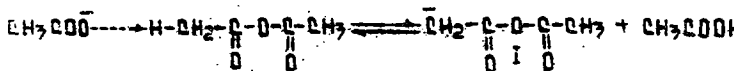


коричная кислота

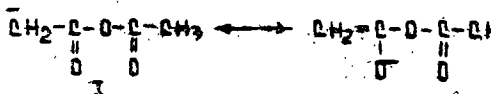
В качестве основания, катализирующего реакцию, чаще всего применяют пиперидин. Для получения коричной кислоты и ее производных используют реакцию Перкина, которая заключается во взаимодействии ароматических альдегидов с ангидридами кислот / метиленовая компонента / в присутствии солей этих же кислот / катализаторы / :



Механизм реакции :

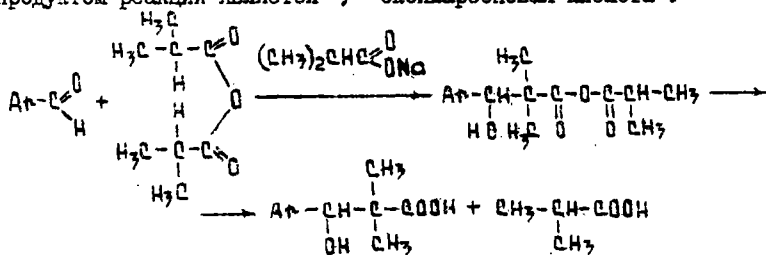


На первой стадии реакции под влиянием ацетата натрия образуется карбанион I, стабилизированный сопряжением :



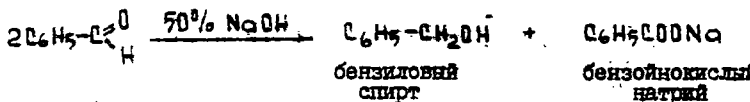
На второй стадии карбанион взаимодействует с ароматическим альдегидом, образуя алкоксидион II. Последний, присоединяя протон, образуется в продукт альдольной конденсации III, который претерпевает дегидратацию и гидролиз смешанного ангидрида. Если ангидрид, вве-

денный в реакцию Перкина, имеет лишь один подвижный атом водорода, образуется неспособное к дегидратации соединение, и конечным продуктом реакции является β -оксикарбоновая кислота :

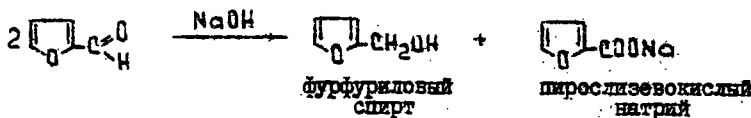


2.2. Реакция Канницаро

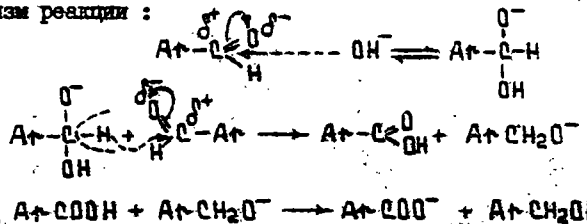
В сильнощелочной среде ароматические альдегиды, не содержащие подвижных атомов водорода, вступают в реакцию самоокисления - восстановления, приводящую к образованию смеси ароматического спирта и карбоновой кислоты / реакция Канницаро / :



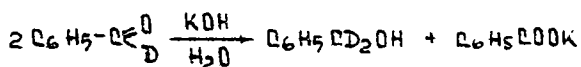
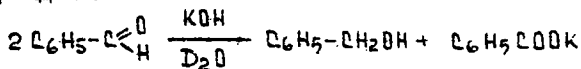
Аналогично реагируют и гетероциклические альдегиды, в частности - фурфурол :



Механизм реакции :

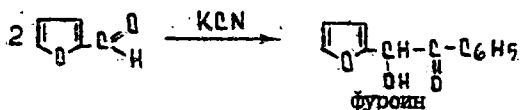
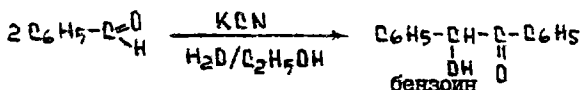


Атом водорода одной альдегидной группы вместе с электронной парой / гидридный ион H^- / переходит к другой молекуле альдегида, не обмениваясь с протоном растворителя. Об этом свидетельствует образование бензилового спирта, не содержащего дейтерия при проведении реакции Канниццаро в растворе гидроксида калия в дейтерированной воде, а также образование дважды дейтерированного бензилового спирта при проведении реакции с дейтерированным бензальдегидом :

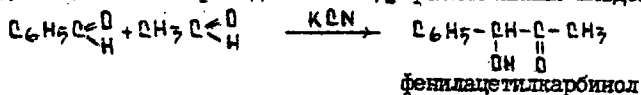


2.3. Бензоиновая конденсация

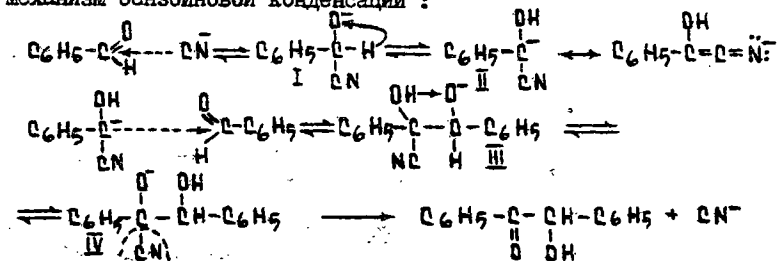
Ароматические альдегиды в присутствии цианида калия вступают в конденсацию бензоинового типа:



Конденсация может проходить и между разнотипными альдегидами :

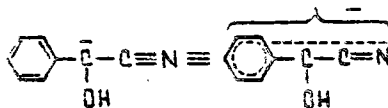


Механизм бензоиновой конденсации :

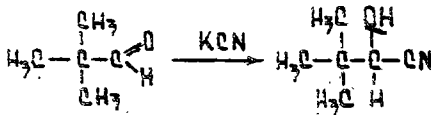


Первая стадия реакции - нуклеофильная атака карбонильного углерода анионом CN^- , приводящая к образованию иона I. Далее происходит миграция протона к кислороду и образование карбаниона II. Последний атакует молекулу альдегида, образуя анион III, находящийся в равновесии с анионом IV, последний стабилизируется путем анионоидного отрыва группы CN^- .

Цианид-ион является уникальным катализатором. Он обладает достаточной нуклеофильностью для атаки карбонильного углерода и образования аниона I, способен стабилизировать карбанион II, вследствие резонанса, легко отделяется от промежуточного аниона IV. В стабилизации аниона II принимает участие и бензольное кольцо:

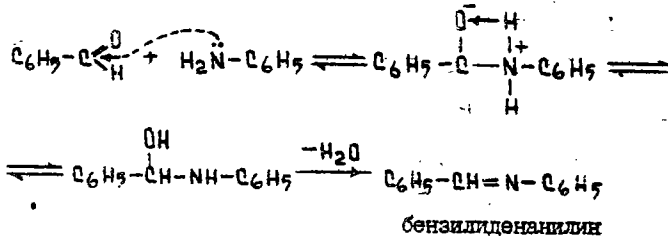


Об этом свидетельствует тот факт, что алифатические альдегиды, не имеющие в α -положении подвижных атомов водорода, в присутствии цианистого калия в аналогичную конденсацию не вступают. Триметилуксусный альдегид в присутствии водного раствора цианида калия образует обычный циангидрин:



2.4. Основания Шиффа

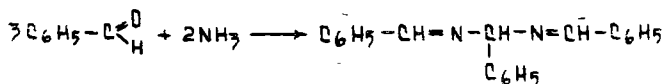
Иначе, чем в алифатическом ряду, проходит конденсация ароматических альдегидов с первичными ароматическими аминами и аминомом:



Аналогично реагируют и другие ароматические и гетероциклические

альдегиды. Образуемые соединения известны в литературе как основания Шиффа.

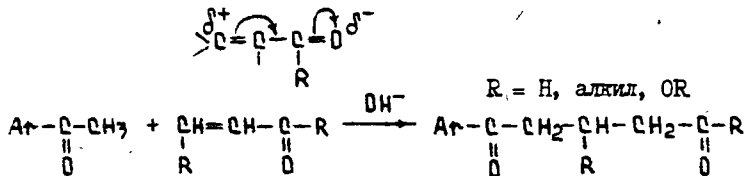
Взаимодействие с аммиаком приводит к образованию тримеров, в случае бензальдегида - гидробензамида :



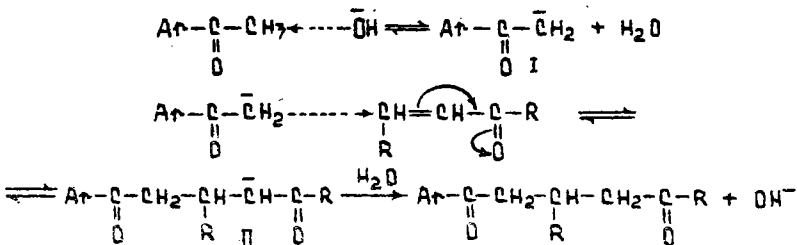
Реакция протекает на холоду, при простом смешении реагентов. Иногда требуется непродолжительное нагревание спиртового раствора реагентов.

2.5. Конденсация Михаэля

Очень важной в ряду ароматических кетонов является конденсация Михаэля, приводящая к синтезу различных моно- и дикарбонильных соединений. К конденсациям этого типа относится большое число реакций присоединения метиленактивных соединений к активированной полярной двойной C=C связи :

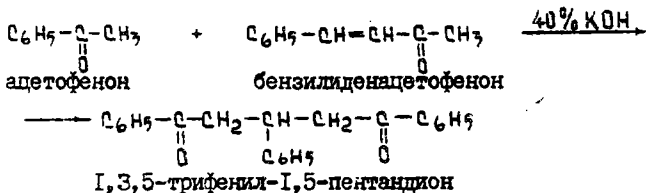


Механизм реакции :

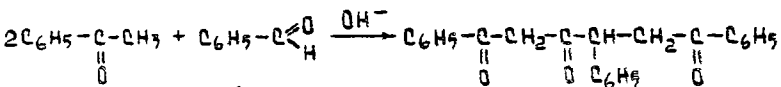


Реакция, как и в случае альдольно-кетоновых конденсаций, проходит через образование карбаниона I под влиянием щелочи с последующим его присоединением к активированной двойной связи и образованием карбаниона II. Последний стабилизируется, присоединив протон.

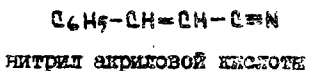
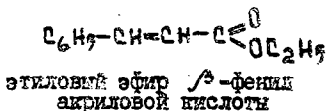
Ацетофенон конденсируется с бензилиденацетофеноном с образованием 1,3,5-трифенил-1,5-пентандиона :



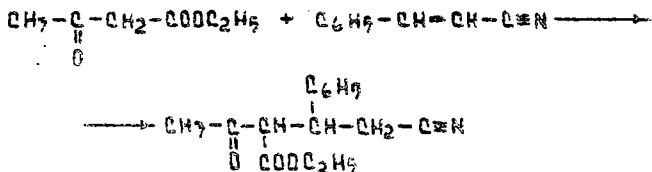
Тот же продукт образуется и при конденсации ацетофенона и бензальдегида, взятых в соотношении 2:1 :

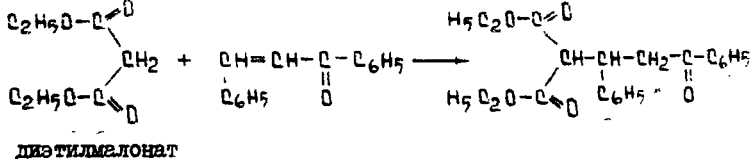


Реакция протекает через стадию образования бензилиденацетофенона / кротоновая конденсация бензальдегида с ацетофеноном / с последующей конденсацией по Михаэлю. В качестве метиленактивных компонент могут быть использованы различные соединения жирного ряда : диэтилмалонат, ацетоуксусный эфир, ацетилацетон и другие. В качестве α, β -ненасыщенных соединений применяют эфиры карбоновых кислот, нитрилы :



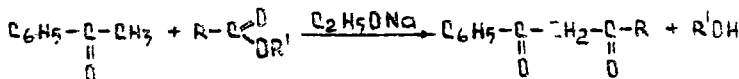
Это свидетельствует о широких препаративных возможностях этой реакции:





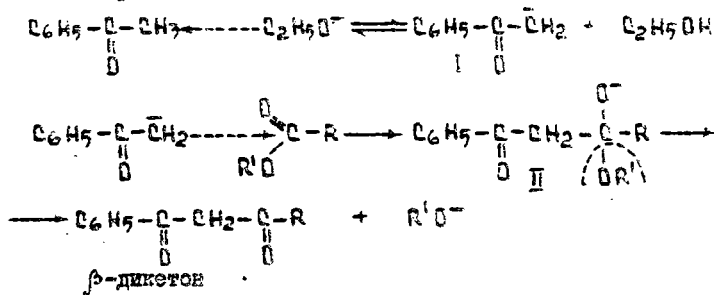
2.6. Сложноэфирная конденсация

Ароматические кетоны способны вступать в реакцию конденсации сложноэфирного типа :

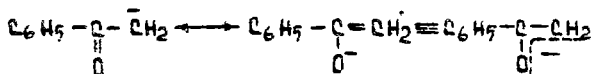


Сложный эфир выполняет в этой реакции роль карбонильной компоненты.

Механизм реакции :

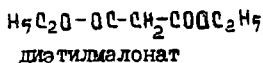
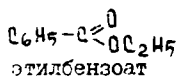
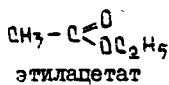
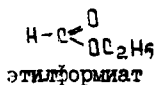
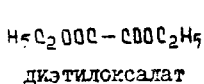


Реакция проходит в три стадии. На первой стадии алкоголят-ион отрывает протон от метиленовой компоненты. Образуется карбанион I, стабилизированный сопряжением с карбонильной группой :



На второй стадии карбанион I присоединяется по карбонильной группе эфира с образованием аниона II. На третьей стадии происходит отщепление алкоксид-иона от аниона II и образование β -дикетона. В качестве карбонильной компоненты может быть использован практи-

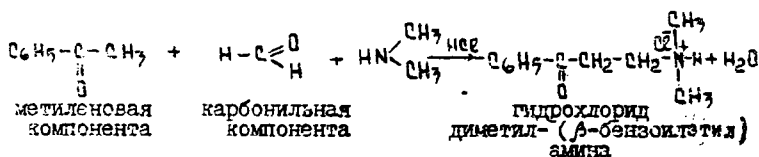
чески любой сложный эфир моно- и дикарбоновых кислот жирного и ароматического рядов :



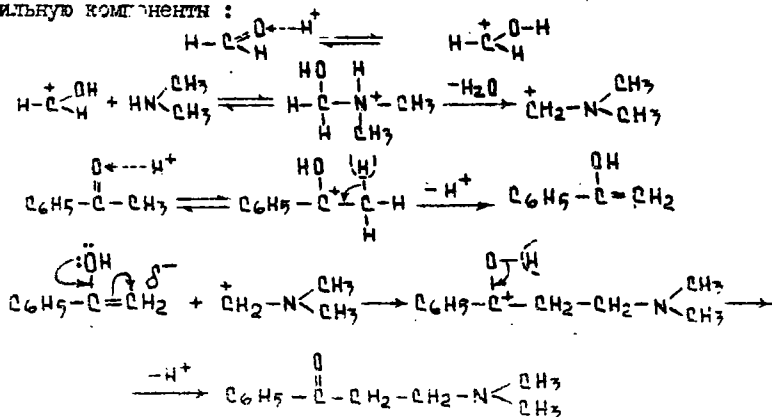
и другие

2.7. Конденсация Манниха

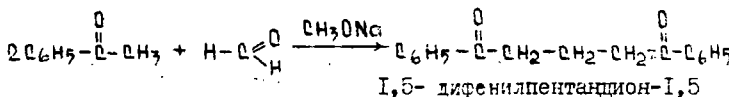
При действии на ацетофенон смеси формальдегида и алифатического первичного или вторичного амина в присутствии соляной кислоты осуществляется реакция Манниха :



Соляная кислота в этой реакции активует и метиленовую и карбонильную компоненты :



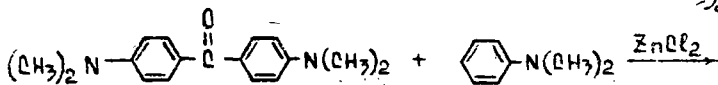
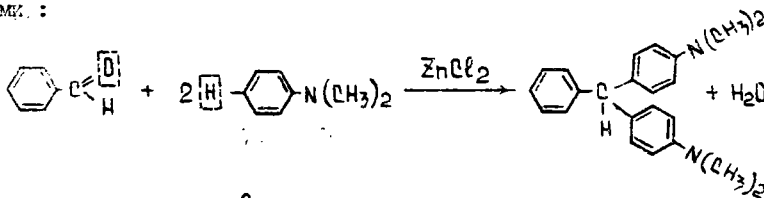
В отсутствие амина под влиянием натрия ацетофенон реагирует с формальдегидом с образованием 1,5-дикетона :



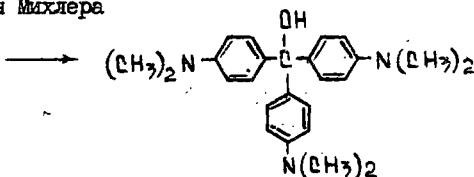
Хороший выход 1,5-дикетона наблюдается только при использовании большого избытка ацетофенона / 6-кратный избыток /.

3. КОНДЕНСАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ОБРАЗОВАНИЕМ КРАСИТЕЛЕЙ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВОГО РЯДА

Ароматические альдегиды и кетоны в присутствии кислот Льюиса вступают в конденсации с третичными жирноароматическими аминами :



кетон Михлера



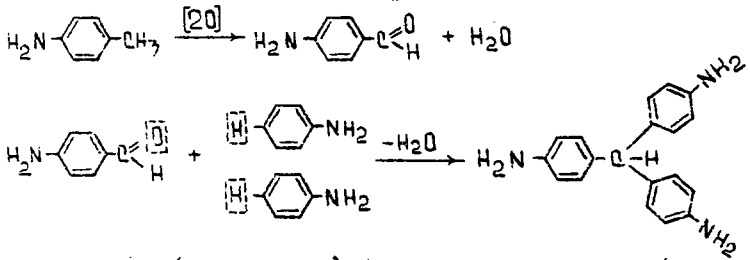
Эти реакции лежат в основе синтеза красителей трифенилметанового ряда.

3.1. Розанилиновые красители

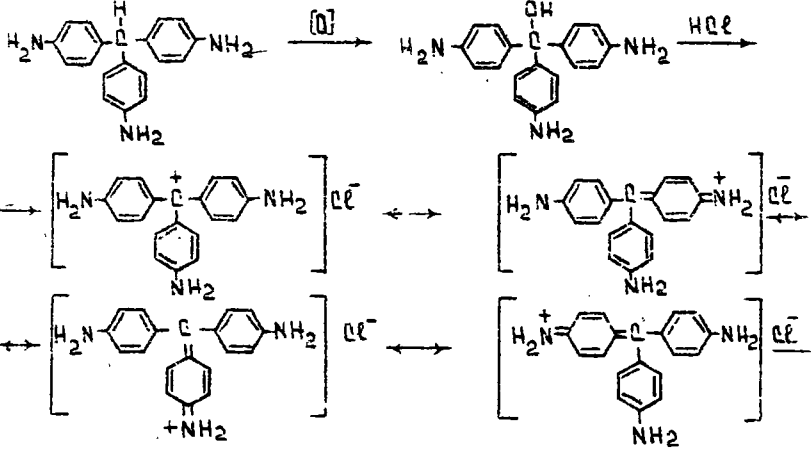
Трифенилметановые красители, в которых ауксохромными группами являются аминогруппы, называются фуксиновыми или розанилиновыми. Ниже приводятся примеры синтезов красителей этого типа:

Парафуксин получается при конденсации пара-толуидина с анилином в присутствии хлорида олова / IV /, нитрата ртути или мышьяковой кислоты с последующей обработкой соляной кислотой.

Пара-толуидин в процессе реакции окисляется мышьяковым ангидридом или нитробензолом до п-аминобензальдегида, который и конденсируется с анилином :

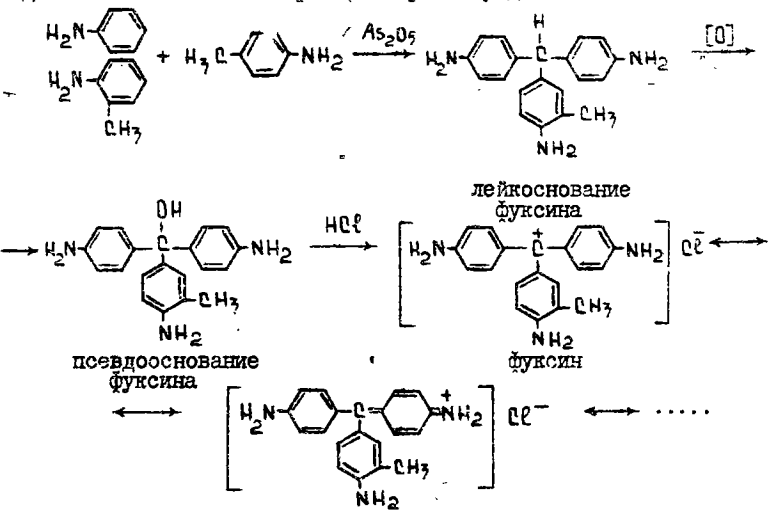


Образуется три-(п-аминофенил)метан - восстановленная форма красителя / лейкосоединение парафуксина - бесцветно /. Далее лейкосоединение окисляется до три-(п-аминофенил)карбинола / псевдосоединение парафуксина - бесцветно /. Последний при обработке соляной кислотой образует парафуксин - краситель красного цвета :

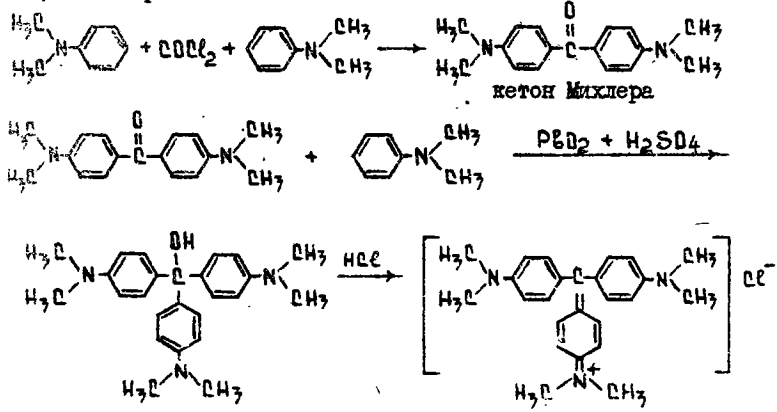


Положительный заряд рассредоточивается по всем фенильным кольцам и, главным образом, по атомам азота аминогрупп.

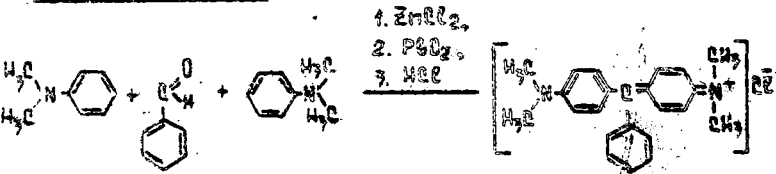
Фуксин получается аналогично парафуксину, но в реакцию вводится анилин и смесь орто- и пара-толуидинов :



Кристаллический фиолетовый получается на основе диметиланилина и фосгена. Образующийся первоначально кетон Михлера реагирует с диметиланилином. Получается лейкоснование красителя, которое дальнейшим окислением и обработкой соляной кислотой переводится в краситель :



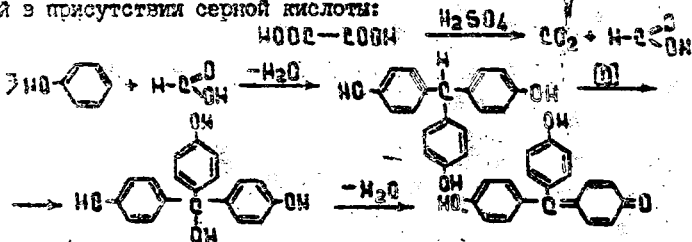
Малахитовый зеленый :



3.2. Ауриновые красители

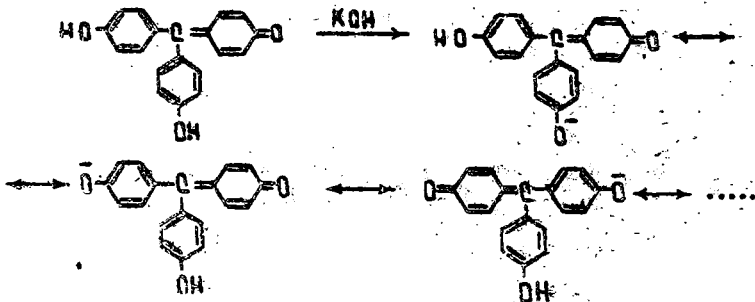
Красители, содержащие фенольные гидроксильные группы, называются ауриновыми.

Аурин получается при нагревании фенола со щавелевой кислотой в присутствии серной кислоты:

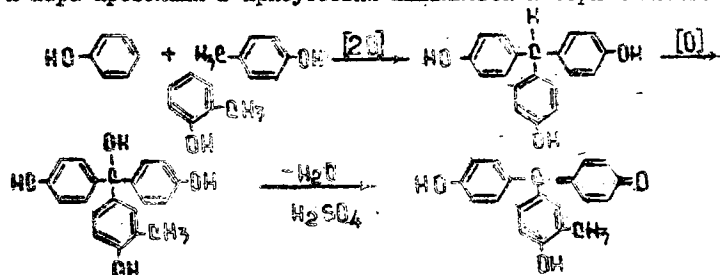


Щавелевая кислота при нагревании с серной кислотой декарбоксилируется до муравьиной. Последняя вступает в конденсацию с фенолом, образуя три-(п-оксифенил)метан, который окисляется до три-(п-оксифенил)карбинола. Отщепление воды от три-(п-оксифенил)карбинола приводит к образованию красителя аурина.

В щелочной среде аурин изменяет окраску от желтой до красной и может применяться как индикатор :



Розоловая кислота получается при конденсации фенола с орто- и пара-крезолами в присутствии мышьяковой и серной кислот :

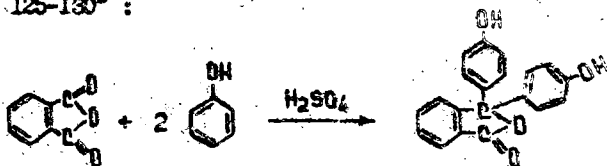


В настоящее время в промышленном масштабе розоловая кислота не производится.

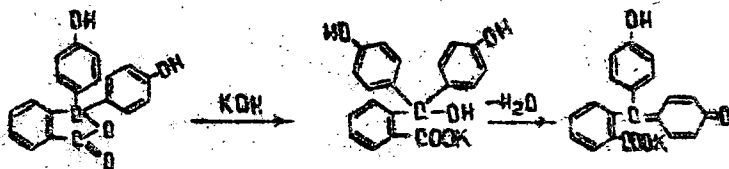
3.3. Фталеины

Фталеины - красители, образующиеся при конденсации фталевого ангидрида с фенолами. Они также относятся к красителям трифенилметанового ряда и содержат те же фрагменты, что и ауриновые красители.

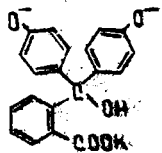
Фенолфталеин получают конденсацией фталевого ангидрида с фенолом в присутствии концентрированной серной кислоты при нагревании до 125-130° :



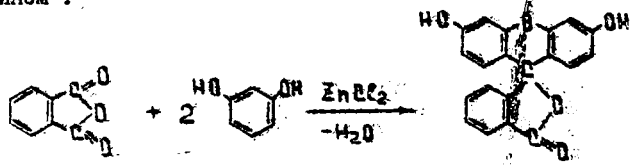
Фенолфталеин - бесцветный кристаллический порошок. В щелочных растворах он приобретает красную окраску, которая обусловлена появлением сильного хромофора - п-бензохинонной группы :



в избытке щелочи происходит обесцвечивание за счет образования карбинола с бензоидным строением :

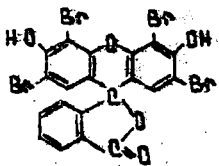


Флуоресцеин получается сплавлением фталевого ангидрида с резорцином :

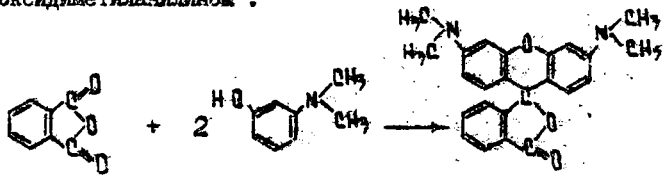


Он представляет собой красный порошок, в растворе обладает темно-зеленой флуоресценцией. Также как и фенолфталеин, в щелочной среде изменяет свою окраску.

Тетрабромпроизводное флуоресцеина - розин :



Родамин С получается сплавлением фталевого ангидрида с N-оксидиметиланилином :

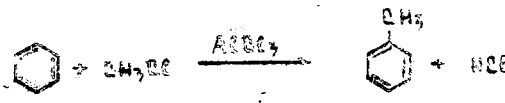


Родамин С применяется в аналитической химии для обнаружения и определения кальция, сурьмы, цинка и других элементов.

4. РЕАКЦИИ ФРИДЕЛЯ - КРАФТСА

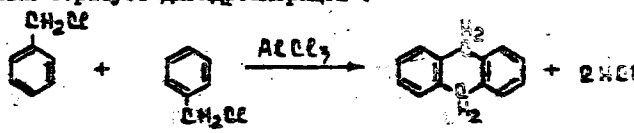
К конденсациям, сопровождающимся образованием новой углерод-углеродной связи, относятся и реакции алкилирования и эципирования.

ные ароматических соединений алкил- и ацилгалогенидами в присутствии хлорида алюминия, известные как реакции Фриделя-Крафтса:



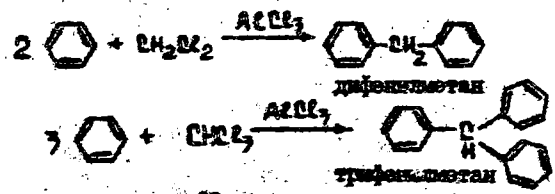
Реакция протекает при простом смешении реагентов и сопровождается выделением тепла. Этот метод получения ароматических углеводородов осложняется необходимостью отводить тепло и удалять выделяющийся хлороводород. В связи с тем, что алкилзамещенные бензола более активны в реакциях электрофильного замещения, чем бензол, наряду с моноалкилпроизводными образуются ди- и тризамещенные бензола. Чтобы целенаправленно получить моноалкилпроизводное, требуется большой избыток субстрата. Часто последний выполняет также роль растворителя.

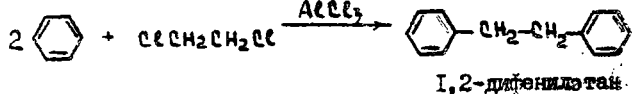
В качестве алкилирующих реагентов в реакции Фриделя-Крафтса можно использовать не только алкилхлориды, но и бромиды, иодиды. Арилгалогениды, типа $\text{Ar}-\text{I} / \text{Cl}, \text{Br} /$, не вступают в реакцию Фриделя-Крафтса из-за низкой активности галогена, связанного с ароматическим ядром. Арилкалкилгалогениды, типа ArCH_2I , являются активными реагентами. Так, хлористый бензил в присутствии хлорида алюминия образует дигидроантрацен :



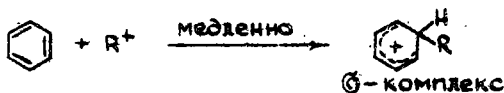
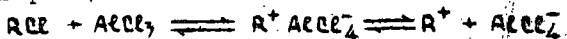
В промышленности в качестве алкилирующих реагентов используют более дешевые, чем алкилгалогениды, спирты и алкены. В качестве катализаторов, кроме хлорида алюминия, можно применять другие кислоты Льюиса: $\text{BF}_3, \text{ZnCl}_2$, применяют также HF и фосфорную кислоту.

Если в реакцию вводится ди- и тригалогениды, образуются соединения, содержащие 2 и 3 ароматических цикла :



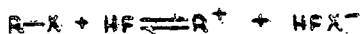
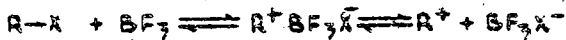


Механизм реакции:

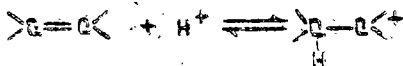
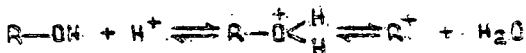


При взаимодействии хлорида алюминия / кислота Льюиса / с алкилгалогенидом образуется карбокатион, который реагирует с ароматическим соединением по обычному механизму электрофильного замещения.

Другие катализаторы действуют аналогично хлориду алюминия :

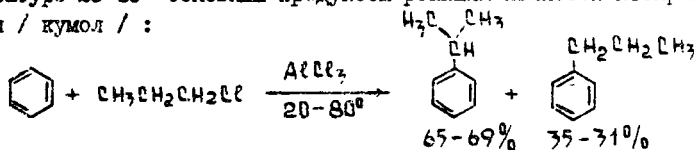


Действие спиртов и алконов на ароматические соединения в присутствии минеральных кислот рассматривается как модификация реакции Фриделя-Крафтса. В процессе катализа также образуется карбокатион :

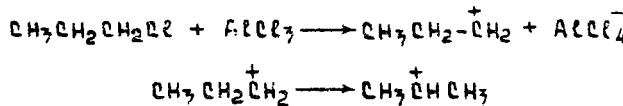


Доказательством предлагаемого механизма может служить тот факт, что если под влиянием катализатора возникают первичный или вторичный карбокатионы, способные перегруппировываться в более устойчивые вторичные или третичные карбокатионы, то в продуктах реакции обнаруживаются вещества, возникшие при алкилировании этими более стабильными катионами. Так, при алкилировании бензола

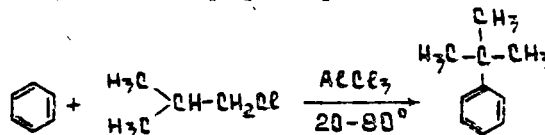
первичным ксристым пропилом в присутствии хлорида алюминия при температуре 20-80° основным продуктом реакции является изопропилбензол / кумол / :



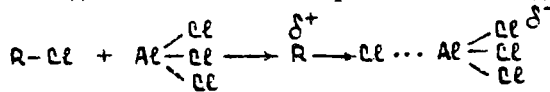
Это можно объяснить изомеризацией первоначально образующегося пропильного карбокатиона в более устойчивый изопропильный :



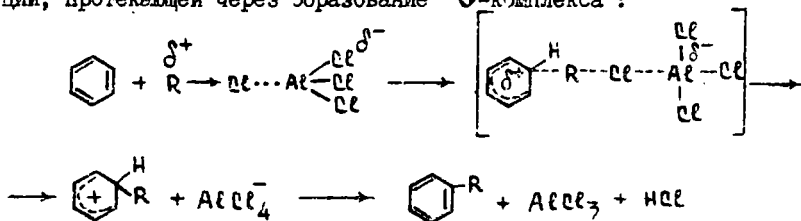
Если в качестве алкилирующего агента используется хлористый изобутил, единственным продуктом реакции является третичнобутилбензол:



Существуют представления о том, что электрофилом в реакции Фриделя-Крафтса является не отдельный карбокатион, а сильно поляризованный под влиянием катализатора алкилгалогенид :



Эти представления также укладываются в общее направление реакции, протекающей через образование σ -комплекса :

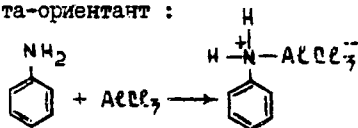


Этот механизм должен реализоваться в случае метилирования и этилирования ароматических соединений вследствие неустойчивости

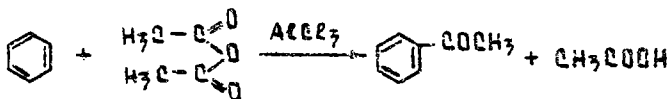
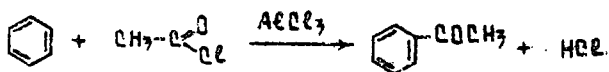
образующихся карбокатионов CH_3^+ , CH_3CH_2^+ , способных к внутренней стабилизации.

Реакция Фриделя-Крафтса имеет большое значение в органическом синтезе. Она может быть применена и для получения алкилзамещенных соединений в ряду нафталина, антрацена, некоторых гетероциклов. Следует отметить однако, что не все ароматические соединения могут вступать в эту реакцию. Исходные соединения должны быть достаточно активными в реакциях электрофильного замещения / не менее активны, чем галогенбензолы /. Нитробензол, бензойная кислота и другие соединения, содержащие мета-ориентанты, по Фриделю-Крафтсу не алкилируются. В связи с этим нитробензол часто используют в этой реакции в качестве растворителя.

Ароматические амины также не вступают в реакцию Фриделя-Крафтса вследствие взаимодействия с катализатором за счет электронной пары азота. При этом аминогруппа превращается из орто- и пара-ориентанта в мета-ориентант :

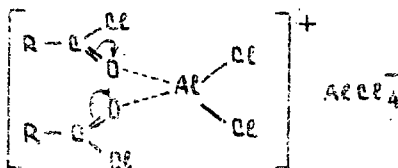


Реакция Фриделя-Крафтса широко применяется для синтеза ароматических кетонов путем ацилирования ароматических соединений хлорангидридами и ангидридами кислот в присутствии хлорида алюминия :



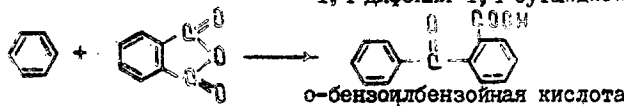
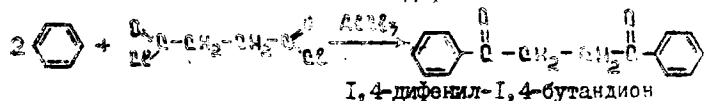
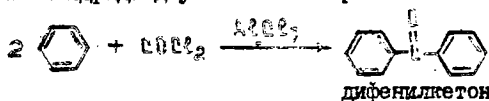
Механизм реакции аналогичен механизму реакции алкилирования.

Хлорид алюминия при ацилировании берется в количестве эквивалентном галогенангидриду, так как полностью связывается им в виде комплекса. Связь с алюминием в комплексе осуществляется через кислород:

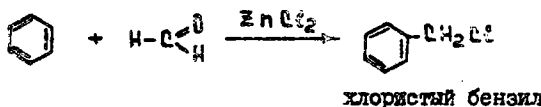


Вследствие комплексобразования положителный заряд на карбонильном углероде возрастает. Ацил становится более активным при электрофильной атаке. Ограничения к исходным ароматическим соединениям те же, что и при алкилировании.

В качестве ацилирующих агентов могут применяться хлорангидриды и ангидриды двухосновных карбоновых кислот :

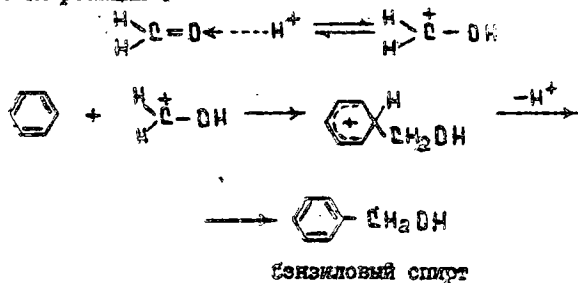


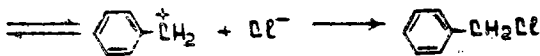
Реакция Блана. При взаимодействии ароматических углеводородов с формальдегидом и хлористым водородом в присутствии хлорида цинка происходит образование новой углерод-углеродной связи и введение в ароматический цикл хлорметильной группы :



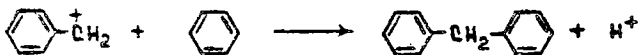
При избытке формальдегида и хлористого водорода можно получить ди- и тризамещенные производные.

Механизм реакции :



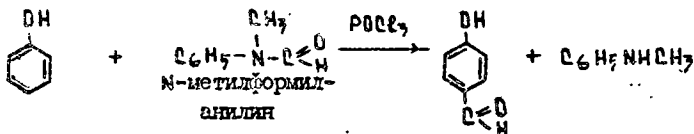


Реакция протекает по обычному механизму электрофильного замещения в ароматическом ряду с последующим нуклеофильным замещением группы OH бензилового спирта на Cl по механизму S_N I. В качестве побочного продукта образуется дифенилметан :

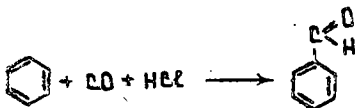


5. РЕАКЦИИ КАРБОНИЛИРОВАНИЯ

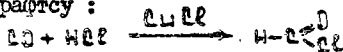
Альдегидную группу можно ввести в ароматические соединения методом Вильсмейера :



По методу Гаттермана в реакцию вводят смесь оксида углерода / II / и хлороводорода. Катализаторами реакции являются AlCl₃ и SnCl₄ :



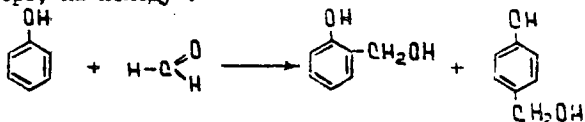
Оксид углерода / II / взаимодействует с хлороводородом и образует очень активный хлористый формил / хлорангидрид муравьиной кислоты /, который реагирует далее с ароматическими соединениями по Фриделю-Крафтсу :



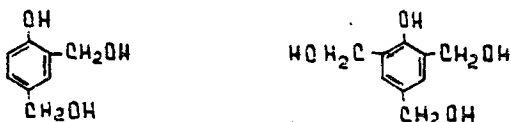
6. КОНДЕНСАЦИИ ФЕНОЛОВ С АЛЬДЕГИДАМИ

Большое практическое значение имеет реакция конденсации фенола с формальдегидом, приводящая к образованию полимерных фенолоформальдегидных смол. Последние широко применяются в производстве пластических масс, так называемых фенопластов. Изделия из них изготовляют литьем или прессованием. В большинстве случаев к фенолоформальдегидным смолам добавляются наполнители: древесная мука, асбест, хлопчатобумажная и стеклянная ткань, бумага. С добавлением древесной муки получают карболит, на основе хлопчатобумажной ткани - текстолит, стеклянной ткани - стеклотекстолит, на основе бумаги - гетинакс.

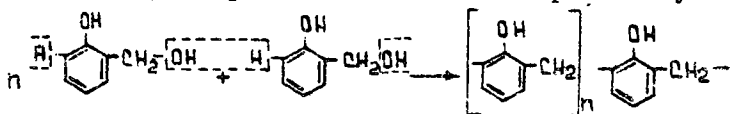
Конденсация фенола с формальдегидом проходит в слабощелочном растворе, на холоду:



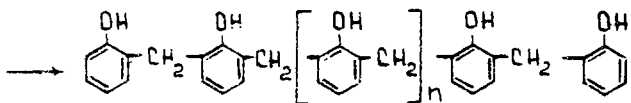
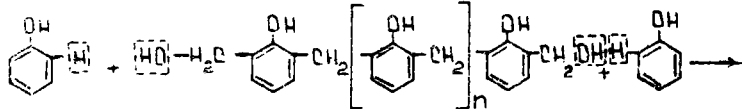
Первоначально образуются метилольные продукты: орто-окси и п-оксидбензиловые спирты. С избытком формальдегида могут образоваться ди- и триметилольные продукты:



Далее, под влиянием различных конденсирующих средств и в различных условиях осуществляется ступенчатая поликонденсация с выделением воды и образованием линейных полимерных молекул:

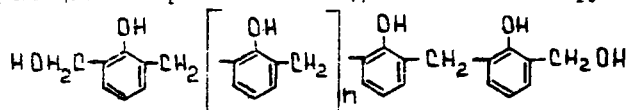


При избытке фенола происходит взаимодействие не только метилольных продуктов между собой, но и конденсация их с фенолом. На определенной стадии реакция прекращается из-за отсутствия в концевых звеньях реакционноспособных метилольных групп:



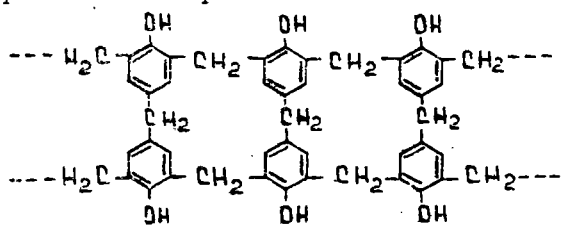
Таким образом получают новолачные смолы. Они плавки, растворимы в воде. При повышении температуры их дальнейшего уплотнения не происходит.

При избытке формальдегида получаются резольные смолы, полимерные цепи которых имеют свободные метилольные группы :



Группы CH_2OH могут располагаться и в пара-положении к фенольному гидроксиду.

При молекулярном весе от 700 до 1000 - это плавкие растворимые смолы. При повышении температуры до 120-180° резольные смолы превращаются в неплавкие и нерастворимые резины, имеющие трехмерное сетчатое строение :

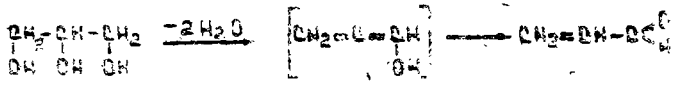


Происходит сшивание полимерных линейных молекул между собой. Если к резольной смоле добавить фенол, то она превращается в новолачную смолу.

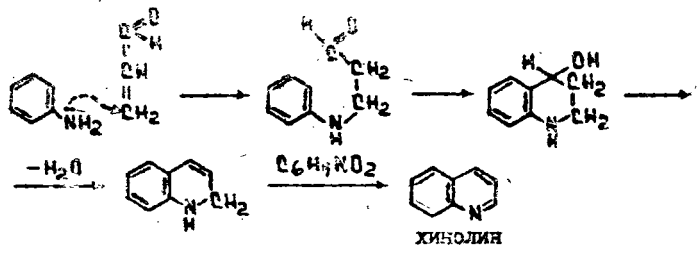
Способность резолов превращаться в твердые резины является ценным их качеством, которое используют при изготовлении сложных изделий. Заполняют форму жидкой смолой и нагревают, происходит затвердевание. Твердое изделие точно соответствует форме.

В настоящее время все большее применение находят фенолофурфурольные смолы, обладающие рядом преимуществ перед фенолофор-

нитробензола или азляжковой кислоты до 105-110°. Глицерин при этом дегидратируется и превращается в акролеин:



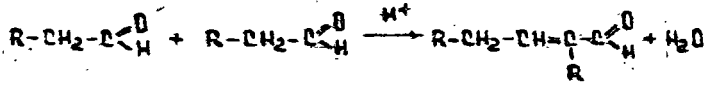
Акролеин вступает в реакцию конденсации с анилином и образует β-фениламинопропальдегид, который далее циклизуется в 4-окситетрагидрохинолин. В результате дегидратации последнего образуется 1,2-дигидрохинолин, который окисляется нитробензолом до хинолина:



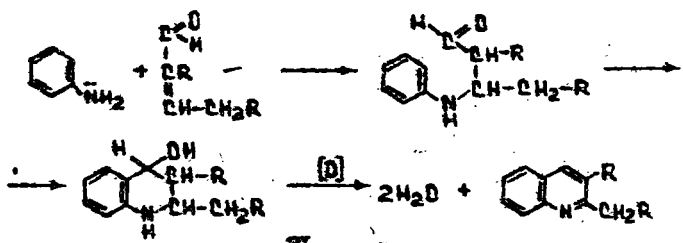
7.2. Синтез Лебнера-Миллера

Алкилзамещенные хинолины получают путем конденсации анилина с алифатическими альдегидами в присутствии серной кислоты.

α, β-Непредельные альдегиды образуются в результате кротоновой конденсации:



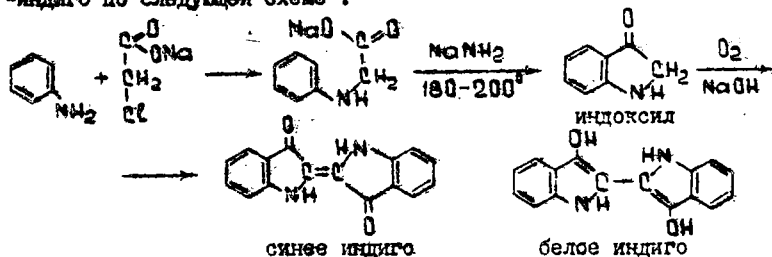
Конденсация с анилином протекает также, как и по Скрауну:



Использование разных аминов и альдегидов позволяет синтезировать разнообразные производные хинолина, что широко применяется в химико-фармацевтической промышленности.

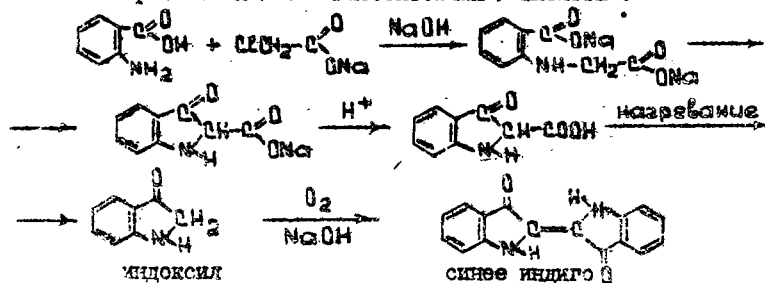
7.3. Синтез индиго

Анилин является исходным соединением и в синтезе красителя-индиго по следующей схеме :



Анилин алкилируется по атому азота натриевой солью монохлоруксусной кислоты. Образовавшаяся натриевая соль фенилглицина при обработке амидом натрия при 180-200° превращается в индоксил. Индоксил окисляется кислородом воздуха в щелочной среде до синего индиго, представляющего собой темно-синий порошок, нерастворимый в воде. Для окраски тканей синее индиго восстанавливают до белого индиго, хорошо растворимого в слабом щелочном растворе. С этим раствором кипятят ткань и дают красителю окислиться на воздухе до синего индиго. Такой метод крашения, когда восстановленный в растворимый "куб" краситель окисляют кислородом воздуха прямо на ткани, называют кубовым.

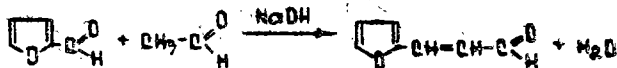
В синтезе индиго может в качестве исходного соединения использоваться антраниловая / о-аминобензойная / кислота :



Оба рассмотренных метода синтеза индиго имеют промышленное значение. Синтетический индиго значительно дешевле растительного. С началом его промышленного производства культивирование индигоносных растений прекратилось. Было установлено, что древний пурпур, добываемый в древности из моллюсков, представляет собой 6,6'-диброминдиго и может быть легко получен синтетическим путем из 2-амино-4-бромбензойной кислоты.

8. ПРИМЕРЫ СИНТЕЗОВ

8.1. 3-(α -фурил)акролеин



Реактивы :

Фурфурол	45 мл / 52г ; 0,54 моль /
Ацетальдегид	40 мл / 31,2г ; 0,70 моль /
Раствор гидроксида натрия	/ 0,5% ; 700 мл /

В стеклянном стакане объемом 1 л готовят 0,5% раствор гидроксида натрия. В 700 мл воды растворяют 3,5 г гидроксида натрия и в охлажденный / смесь льда с поваренной солью / до 0° раствор при постоянном перемешивании в течение 15 минут приливают 52 г сведеперегнанного фурфурола. Затем, продолжая размешивание и поддерживая температуру смеси около 0°, в течение 3 часов прикапывают 31,2 г ацетальдегида, растворенного в 150 мл воды. Через 45-50 минут после начала прибавления ацетальдегида выделяются игольчатые кристаллы фурилакролеина / Примечание 1 /.

После прибавления всего ацетальдегида реакцию смесь оставляют на 1,5-2 часа. Затем кристаллы отсасывают, промывают 2-3 раза холодной водой, отжимают и сушат в темном месте на воздухе или в эксикаторе с хлоридом кальция / Примечание 2 /.

Полученный таким образом фурилакролеин может быть очищен перекристаллизацией из водного спирта, перегонкой с перегретым паром, перегонкой в вакууме.

При перегонке в вакууме отбирают фракцию с т.кип. 95-96° при 5,3 мм рт.ст. / 4 мм рт.ст. /, 98-100° при 6,7 мм / 5 мм /, 109° при 20 мм / 15 мм /. Выход 75-85% от теоретического.

Фурилакroleин - светложелтые кристаллы с т.пл. 52-54°. При хранении, особенно на свету, быстро темнеет. При перегонке с водяным паром: фурилакroleин выделяется в виде белых игол, значительно более устойчивых при хранении. Растворим в спирте, бензоле, горячей воде.

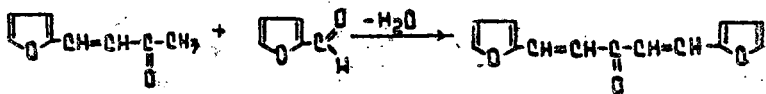
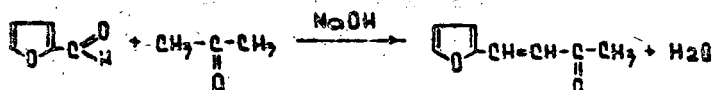
Оксим - т.пл. 123°, фенилгидразон - т.пл. 132°, семикарбазон - т.пл. 219°.

Примечание 1. Если через 50 минут не образовались кристаллы, необходимо прервать прикапывание ацетальдегида и добиться начала кристаллизации потиранием стеклянной палочкой или внесением готовых кристаллов фурилакroleина.

Задержка кристаллизации наблюдается в случае, если было допущено повышение температуры реакционной смеси выше 0° или быстрое прибавление ацетальдегида.

Примечание 2. Если фильтрат нейтрализовать серной кислотой и подвергнуть перегонке с паром, можно получить дополнительно 2-5 г фурилакroleина.

8.2. Моно- и дифурифурилденацетоны



Реактивы :

Фурурол 8,2 мл / 9,6г; 0,1 моль/
 Ацетон 11 мл / 8,7г.; 0,15 моль/
 Раствор гидроксида натрия /10%/... 20 мл

В небольшой колбе смешивают фурурол с ацетоном и при перемешивании небольшими порциями прибавляют к смеси 20 мл 10% раствора гидроксида натрия, не допуская сильного разогревания реакционной смеси. При необходимости охлаждать колбу холодной водой. Прибавление раствора гидроксида и перемешивание занимает около 30 минут, к концу должно произойти расслоение реакционной смеси. Если разделение на слои будет нечетким, реакционную колбу можно на

короткое время / 5-7 минут / опустить в воду, нагретую до 50°, и продолжать перемешивание.

Вызвать расслоение можно и прибавлением небольшого количества соляной кислоты. Образовавшийся внизу слой конденсата отделяют, промывают водой и переносят в круглодонную колбу для перегонки с водяным паром. Соединяют с паровиком и отгоняют 300-500 мл жидкости. В приемнике при охлаждении выпадают желтые игольчатые кристаллы монофурфурилиденацетона. Кристаллы отфильтровывают, высушивают на воздухе, взвешивают и определяют температуру плавления. В случае необходимости перекристаллизовывают из небольшого количества воды. Выход 6,9 г / 52,1 %.

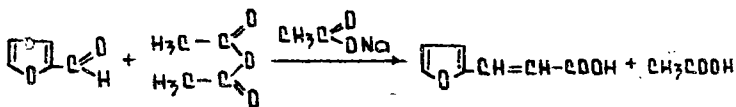
Дифурфурилиденацетон в смеси со смолообразными продуктами остается в перегонной колбе. По охлаждении воду декантируют со смолистого остатка и приливают 30 мл легкого бензина или петролейного эфира / вследствие легкой воспламеняемости растворителя работать с осторожностью! /. К колбе присоединяют обратный холодильник и нагревают на водяной бане 15-20 минут. Образовавшийся экстракт сливают в стакан и охлаждают. Выпадают хорошо образованные кристаллы дифурфурилиденацетона, их отделяют, высушивают и определяют температуру плавления. Выход около 2 г / 9,4% /.

Монофурфурилиденацетон - кристаллы желтого цвета, при хранении, даже в темноте, приобретают коричнево-красную окраску. Растворим в этиловом спирте, горячей воде, эфире, хлороформе. Т.пл. 39-40°.

Фенилгидразон - т.пл. 131-132°.

Дифурфурилиденацетон - кристаллы светло-желтого цвета, темнеющие при хранении. Т.пл. 60-61°.

8.3. β -(α -Фурил)акриловая кислота



Реактивы:

Фурфурол 21 мл / 24г , 0,25 моль /
 Уксусный ангидрид 48 мл / 52г , 0,51 моль /
 Ацетат натрия 10 г / 0,12 моль /
 / безводный /

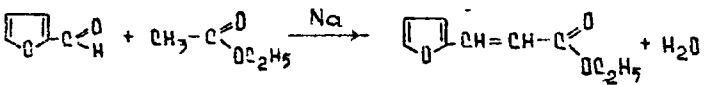
Работу выполняют в вытяжном шкафу !

В сухую круглодонную колбу объемом 250 мл помещают фурфурол, уксусный ангидрид и тонкоизмельченный безводный ацетат натрия. Присоединяют воздушный обратный холодильник и нагревают на колбообогревателе при 150° в течение 10 часов. Затем отгоняют невошедший в реакцию фурфурол с водяным паром / проба с гидросульфитом натрия/. Остаток в колбе немного охлаждают, добавляют 2-3 г активированного угля и доводят смесь до кипения. Затем быстро фильтруют на воронке для горячего фильтрования. Фильтрат подкисляют разбавленной 1:1 соляной кислотой до кислой реакции по Конго. После этого фильтрат охлаждают при перемешивании и оставляют на 1-2 часа для полного выпадения кристаллов. Кристаллы отфильтровывают на воронке Фохнера, промывают небольшим количеством ледяной воды. Высушивают, взвешивают, определяют температуру плавления. Выход 22-25 г, 65-70% от теоретического.

Фурилакриловая кислота, полученная таким образом, имеет светло-бурый цвет, т.пл. 138-139°. После дополнительной очистки перекристаллизацией из легкого бензина имеет светло-желтый цвет, т.пл. 139-140°.

Фурилакриловая кислота хорошо растворима в эфире, ледяной уксусной кислоте, хуже в спирте и горячей воде. В холодной воде не растворима.

8.4. Этиловый эфир фурилакриловой кислоты



Реактивы :

Фурфурол	34,5 мл / 40г, 0,41 моль/
Этилацетат	266 мл / 240г, 3,0 моль/
Натрий	9,6 г

Работу выполняют под тягой, в очках и перчатках !

В трехгорлую колбу объемом 1000 мл, снабженную масляным затвором, механической мешалкой и капельной воронкой, помещают этилацетат, охлаждают содержимое колбы с помощью ледяной бани и прибавляют медленно 9,6 г металлического натрия / небольшие кусочки / при постоянном перемешивании. Не прекращая перемешивания

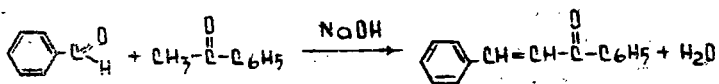
и охлаждая реакционную смесь, прикапывают 40 г свежеперегнанного фурфурола так, чтобы избежать оживленной реакции.

После растворения всего металлического натрия смесь, окрашенную в темно-коричневый цвет, оставляют на несколько часов при комнатной температуре. Затем добавляют рассчитанное количество уксусной кислоты / для нейтрализации / и 200 мл воды. Верхний слой отделяют, промывают раствором соды и сушат прокаленным хлоридом кальция.

Этилацетат отгоняют, а остаток перегоняют на песчаной бане, собирая фракцию 230-240°. Для более тщательной очистки проводят двукратную перегонку. Выход 22-26 г, 35-40% от теоретического.

Этиловый эфир фурилакриловой кислоты - светло-желтая жидкость с т.кип. 233-235°, 120-121° при 16 мм / 12 мм рт.ст. / т.пл. 24,5°.

8.5. Бензилиденапетофенон



Реактивы :

Бензальдегид	22,1 мл / 23г, 0,24 моль /
Апетофенон	26,5 мл / 26г, 0,22 моль /
Гидроксид натрия	12 г / 0,3 моль /
Спирт этиловый	65 мл

Работу выполняют в вытяжном шкафу!

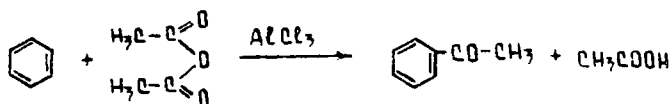
В толстостенном стакане объемом 500 мл, снабженном мешалкой и помещенном в баню со льдом, растворяют 12 г гидроксида натрия в 100 мл воды и 65 мл этилового спирта. При энергичном перемешивании к раствору прибавляют свежеперегнанный апетофенон, а затем свежеперегнанный бензальдегид. Перемешивание проводят в течение 2-3-х часов, поддерживая температуру 20-30°. Реакционную смесь оставляют на 10-12 часов. Выпавшие кристаллы отделяют на воронке Бюхнера, тщательно промывают водой до нейтральной реакции фильтрата, затем 10 мл охлажденного до 0° этилового спирта. Полученные кристаллы перекристаллизовывают из спирта / на

1 г вещества требуется около 5 мл спирта /. Выход продукта около 84% от теоретического.

Бензилденапетофенон - светло-желтые кристаллы. Т.пл. 56-57°.

Следует иметь в виду, что бензилденапетофенон вызывает раздражение кожи, поэтому работать с ним следует в резиновых перчатках.

8.6. Апетофенон



Реактивы :

Бензол безводный 55 мл / 41 г, 0,56 моль /
Уксусный ангидрид 11 мл / 12 г, 0,12 моль /
Хлорид алюминия 40 г / 0,32 моль /

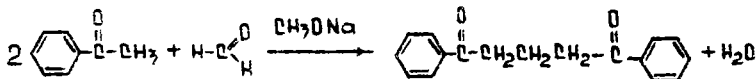
Работу выполняют в витяжном шкафу!

В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную обратным водяным холодильником с хлоркальциевой трубкой, механической мешалкой и капельной воронкой, помещают хлорид алюминия и бензол. Прикапывают уксусный ангидрид при постоянном перемешивании реакционной смеси. В случае бурного течения реакции охлаждают колбу холодной водой. После внесения всего уксусного ангидрида реакционную смесь нагревают на водной бане до 60-70° в течение 30 минут, охлаждают и выливают на лед. Затем добавляют соляную кислоту до полного растворения гидроксида алюминия.

Верхний, бензольный слой, отделяют от нижнего. Водный слой обрабатывают бензолом или эфиром для экстракции апетофенона. Объединенные бензольные и эфирные растворы промывают слабым раствором гидроксида натрия, затем водой и сушат сульфатом магния. После отгонки растворителей, перегоняют апетофенон. Выход 10 г, 70% от теоретического в расчете на уксусный ангидрид, так как бензол вводится в реакцию в большом избытке и выполняет роль одновременно и реагента, и растворителя.

Апетофенон - бесцветная, кристаллизуемая при 20° жидкость. Т.кип. 201-203°.

8.7. 1,5-Дифенил-1,5-пентадион



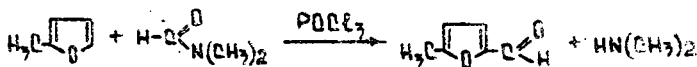
Реактивы :

Апетофенон	400 мл / 410г, 3,3 моль /
Параформ	15 г / 0,5 моль /
Метилловый спирт	16,6 мл
Натрий	0,58 г

В трехгорлую колбу объемом 1 л, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой - мешалкой, помещают свежеперегнанный апетофенон и 16,6 мл 2 N раствора метилата натрия, полученного из 0,58 г металлического натрия и 16,6 мл абсолютно-го метанола. Затем, в течение 2-х часов при 70°, прибавляют параформ, нагревают реакционную смесь при той же температуре / 70° / еще 30 минут и оставляют на 10-12 часов. Нейтрализуют реакционную смесь соляной кислотой до нейтральной реакции. Воду и спирт отгоняют с водоструйным насосом при нагревании на водяной бане. Остаток перегоняют в вакууме при 1,3 мм / 1 мм рт.ст. /. До 195° / 1,3 мм отгоняется избыток апетофенона. 1,5-Дифенил-1,5-пентадион собирают при 195-200° / 1,3 мм. Выход 73 г / 60% от теоретического /.

1,5-Дифенил-1,5-пентадион - бесцветные кристаллы. Т.пл. 65°.

8.8. 5-Метилфурфурол



Реактивы :

Сильван	11 мл / 10,4г, 0,13 моль /
Диметилформамид	15 мл / 14,6г, 0,2 моль /
Хлороксид фосфора	18,5 мл / 30,7г, 0,21 моль /
Диэтиловый эфир	200 мл
Карбонат натрия	50-60 г

В трехгорлую колбу объемом 150 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным воздушным холодильником, помещают диметилформамид и охлаждают его смесью льда и соли до 0° / шарик термометра должен находиться в диметилформамиде /. Над воздушным холодильником закрепляют капельную воронку, из которой через холодильник прикапывают хлороксид фосфора при интенсивном перемешивании с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 10° . После введения всего хлороксида фосфора реакционная смесь перемешивается при 0° еще 30 минут. Затем прикапывают из сухой воронки скинван, следя за тем, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 10° . Перемешивание продолжают еще 30 минут при температуре от 0° до 10° и 30-40 минут при комнатной температуре. Содержимое колбы выливают в 200 мл ледяной воды и нейтрализуют 50-60 г твердой соды и оставляют на 10-12 часов. Реакционную смесь четыре раза экстрагируют эфиром порциями по 50 мл. Эфирные вытяжки соединяют, сушат прокаленным сульфатом магния или натрия. Отгоняют эфир, а остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т.кип. $78-81^{\circ} / 16$ мм рт.ст./ . Получают около 13 г / 60% от теоретического / 5-метилфурфурола.

5-Метилфурфурол - светло-желтая жидкость, темнеющая при хранении. Т.кип. 187° ; $n_D^{20} 1,5205$.

Семикарбазон - т.пл. $210-211^{\circ}$.

Фенилгидразон - т.пл. $147-148^{\circ}$.

8.9. Фурфуреловый спирт и пироксилиновая кислота



Реактивы :

Фурфурол 258 мл / 300 г, 3,1 моль /

Гидроксид натрия 182 мл / 247 г, 33,3% раствора /

Серный эфир 500-600 мл

В колбу объемом 2 л, снабженную капельной воронкой и механической мешалкой, помещают фурфурол и охлаждают смесью льда и

соли до $5-8^{\circ}$. Из капельной воронки приливают раствор гидроксида натрия с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 20° . Продолжительность прикапывания зависит от того, насколько интенсивно охлаждается реакционная масса. Обычно на это требуется несколько часов. После прибавления всего раствора гидроксида натрия перемешивание продолжают еще 1 час.

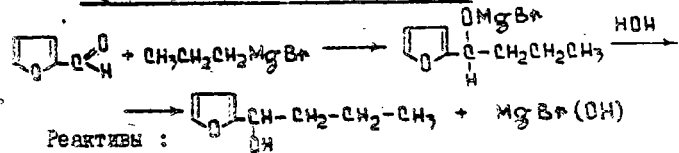
Во время реакции выделяется значительное количество натриевой соли пироглизовой кислоты в виде мелких чешуйчатых кристаллов. По окончании перемешивания реакционной смеси дают нагреться до комнатной температуры, затем приливают воду до растворения натриевой соли пироглизовой кислоты / около 100 мл /. Из полученного раствора тщательно экстрагируют фурфуроловый спирт эфиром, 5-6 раз порциями по 100 мл. Эфирный раствор фурфуролового спирта подвергают перегонке до тех пор, пока температура жидкости / не паров! / достигнет 95° . Из остатка выделяют фурфуроловый спирт перегонкой в вакууме, собирая фракцию при $75-77^{\circ}$ / 20 мм рт.ст. / или при обычном давлении, собирая фракцию при $168-172^{\circ}$. Выход фурфуролового спирта 93-98 г / 61-63% от теоретического .

Водный раствор, содержащий натриевую соль пироглизовой кислоты, подкисляют по Конго 40%-ной серной кислотой, на что требуется около 120 мл. По охлаждении раствора отсасывают выкристаллизовавшуюся пироглизовую кислоту, которую очищают перегонкой в вакууме или перекристаллизацией из горячей воды. Для перекристаллизации растворяют пироглизовую кислоту в 690 мл кипящей воды, раствор кипятят с небольшим количеством активированного угля, фильтруют, охлаждают до $16-20^{\circ}$ / не ниже, иначе начнет выпадать в осадок: NaHSO_4 / и отфильтровывают на воронке Бюхнера. Сушат, определяют температуру плавления. Выход 108-114 г / 60-63% от теоретического /.

Фурфуроловый спирт - темноватая жидкость с т.кип. $170-171^{\circ}$, n_D^{20} 1,4868; d_{20}^{15} 1,1285. Смешивается с водой. Хорошо растворим в спирте, эфире.

Пироглизовая кислота - кристаллы желтого цвета, темнеющие при хранении. Т.пл. $133-134^{\circ}$, т.кип. $230-232^{\circ}$. Растворима в спирте, эфире, бензоле, горячей воде.

8.10. Пропил-(α -фурил)карбинол



Реактивы :

Фурфурол	55 мл / 64 г, 0,66 моль /
Бромистый пропил	100 мл / 135 г, 1,1 моль /
Магний	24 г / 1 моль /
Диэтиловый эфир	350 мл

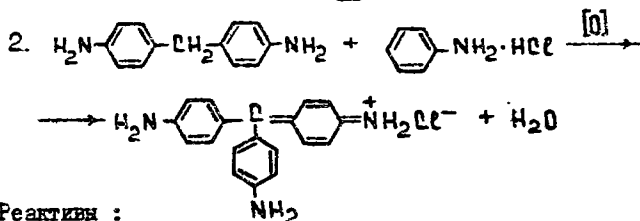
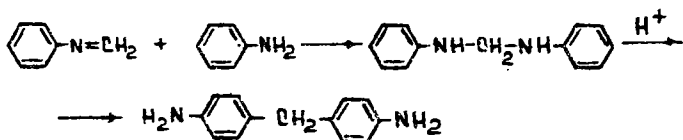
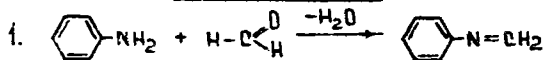
В трехгорлую колбу объемом 1 л, снабженную мешалкой с затвором, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, помещают 24 г магниевой стружки, 120 мл абсолютного эфира и постепенно прикапывают раствор 135 г бромистого пропила в 100 мл абсолютного эфира. Раствор бромистого пропила добавляют с такой скоростью, чтобы эфир равномерно кипел / Примечание 1 /. Для завершения реакции образования бромистого пропилмагния, по прибавлении всего раствора бромистого пропила реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 30 минут. К приготовленному гриньяровскому реактиву, охлажденному до -15° льдом с солью, прибавляют по каплям раствор свежеперегнанного фурфурола в 100 мл абсолютного эфира. Температура реакционной смеси не должна превышать $10-15^\circ$. По окончании прикапывания раствора фурфурола реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 30 минут и оставляют на 12 часов. Затем реакционную смесь выливают в колбу, содержащую 300 г толченого льда, эфирный слой декантируют. Кашицеобразную массу основной соли магния разлагают насыщенным раствором хлорида аммония / Примечание 2 /. Образовавшийся эфирный слой декантируют, а из водного экстрагируют пропилфурилкарбинол эфиром / 3-4 раза, порциями по 30-40 мл /. Объединенные вытяжки сушат прокаленным сульфатом натрия. Эфир отгоняют на водяной бане, а остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т.кип. $84-86^\circ/13,3$ мм рт.ст. /. Выход пропилфурилкарбинола 76,5 г / 82% от теоретического /.

Пропилфурилкарбинол - бесцветная жидкость с т.кип. $84-86^\circ/13,3$ мм рт.ст. /, n_D^{20} 1,4789. Растворим в спирте, бензоле, дioxane.

Примечания. 1. Если реакция не начинается, в реакционную колбу следует бросить кристаллик иода.

2. Вместо хлорида аммония можно использовать ледяную уксусную кислоту, которую нужно добавлять небольшими порциями. Битные вытяжки после экстракции в этом случае необходимо промыть раствором карбоната натрия до нейтральной реакции. Следы уксусной кислоты могут вызвать при перегонке дегидратацию пропифурилкарбинола.

8.II. Парафуксин



Реактивы :

Анилин	110 мл / 112г, 1,30 моль /
Формалин 30% р-р	37 мл / 41 г, 0,5 моль /
Соляная кислота	245 мл / 280г, 2,8 моль /
Нитробензол	8,3 мл / 10 г, 0,08 моль /
Хлорид железа / III /	5 г

Работу выполнять в вытяжном шкафу!

а/. *p,p'*-Диаминодифенилметан

В круглодонную колбу объемом 1 л, снабженную обратным холодильником, наливают 200 мл воды и 105 мл соляной кислоты. Затем, при встряхивании, осторожно небольшими порциями вносят 110 мл / 1,3 моль / анилина. К полученному раствору хлоридрата анилина добавляют по каплям 37 мл / 0,5 моль / 30%-ного формалина. Полу-

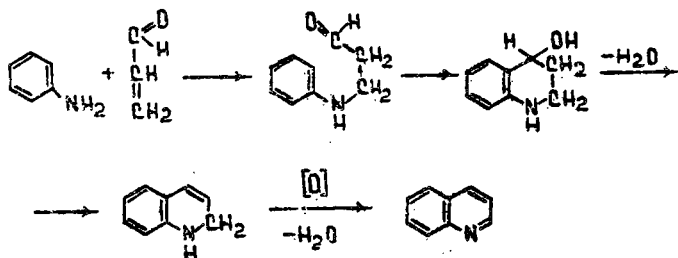
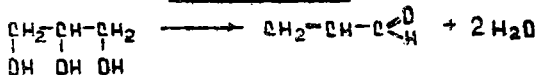
ненный раствор нагревают в течение 5 часов на кипящей водяной бане, часто взбалтывая, а затем еще 2,5 часа до слабого кипения. После охлаждения реакционную смесь подщелачивают 41 г гидроксидом натрия, растворенного в небольшом количестве воды, и отгоняют непрореагировавший анилин с водяным паром. Оставшийся в перегонной колбе слой отделяют от воды, несколько раз промывают горячей водой и выливают в фарфоровую чашку. Через некоторое время масса затвердевает. Выход n, n^I -диаминодифенилметана 90-100 г, 27-30%.

6/ Парафуксин

В круглодонную трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную механической мешалкой с масляным затвором / вазелиновое масло /, холодильником Либиха, соединенным с колбой при помощи изогнутой трубки, вносят поочередно 60 мл / 0,67 моль / анилина, 20 г / 0,1 моль / n, n^I -диаминодифенилметана, 10 г солянокислого анилина / примечание I /, 8,3 мл / 0,08 моль / нитробензола и 5 г порошкообразного хлорида железа / III /. Колбу нагревают на масляной бане до 100° , включают мешалку и нагревают реакционную смесь до 150° . Жидкость окрашивается в красный цвет и начинается медленная отгонка воды с маслом. Через 4-5 часов вода перестает отгоняться. Остаток переливают в колбу объемом 2 л, содержащую 500 мл горячей воды. К горячему раствору осторожно приливают раствор гидроксида натрия до исчезновения красной окраски и отгоняют анилин с водяным паром. Затем приливают к остатку 30%-ную соляную кислоту до слабозной реакции и нагревают до кипения. Жидкость фильтруют и осаждают из нее карбонатом натрия карбинольное основание парафуксина. Его отфильтровывают и растворяют в 200 мл этилового спирта. Подкисляют раствор соляной кислотой до тех пор, пока интенсивность окраски не перестанет возрастать. Раствор нагревают в колбе с обратным холодильником до кипения. Фильтруют горячим. Из фильтрата выпадает осадок с металлическим зеленоватым блеском. Его отфильтровывают, сушат.

Выход парафуксина около 20 г / 71% от теоретического, считая на n, n^I -диаминодифенилметан /.

Примечание I. Солянокислый анилин можно получить осторожно смешивая 20 мл анилина с 25 мл концентрированной соляной кислоты. После охлаждения кристаллы отфильтровывают и сушат.



Реактивы :

Анилин	11 мл / 11г, 0,12 моль /
Нитробензол	7 мл / 8,5 г, 0,07 моль /
Глицерин	33 мл / 42г, 0,046 моль /
Сульфат железа / Ш /, серная кислота	
Гидроксид натрия, нитрит натрия	
Диэтиловый эфир	

Работу выполняют в вытяжном шкафу!

В круглодонную колбу объемом 0,25 л вносят реактивы в следующем порядке : 2,5 г сульфата железа / Ш /, глицерин, анилин, нитробензол и 20 г концентрированной серной кислоты. Смесь тщательно перемешивают и, соединив колбу с обратным холодильником, нагревают на сетке до начала кипения. Как только в жидкости появятся пузырьки, горелку немедленно убирают, реакция идет далее с достаточным саморазогреванием. Когда жидкость перестанет кипеть, нагревание возобновляют и кипятят еще в течение 2,5 часов. После этого смеси дают охладиться до 100°, переливают ее в литровую колбу, споласкивают реакционную колбу небольшим количеством воды и отгоняют непрореагировавший нитробензол с водяным паром. Перегонку продолжают до тех пор, пока в дистиллат не перестанут переходить маслянистые капли.

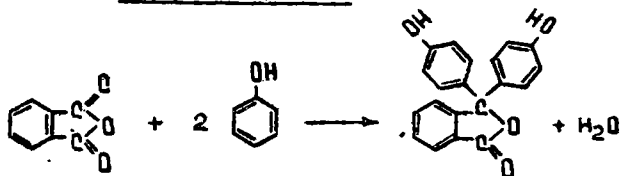
Прекратив перегонку, в колбу осторожно вливают 52 мл 40%-го раствора едкого натра и вновь пропускают сильную струю пара, отгоняя весь кинолин вместе с непрореагировавшим анилином. Дистиллат подкисляют 14 мл конц. серной кислоты, охлаждают до 5° и при-

ливают 10%-ный раствор нитрата натрия до появления реакции на свободную азотистую кислоту / посинение йодкрахмальной бумаги при нанесении на нее капли раствора /. При этом анилин диазотируется, а хинолин как третичное основание остается без изменения. Реакционную смесь нагревают на водяной бане до прекращения выделения азота, причем полученное из анилина диазосоединение разлагается с образованием фенола.

Раствор подщелачивают конц. раствором едкого натра и выделившийся в свободном состоянии хинолин отгоняют с водяным паром. Дистиллат экстрагируют эфиром и сушат эфирный раствор кусочками твердого едкого натра. Высушенный эфирный раствор перегоняют в перегонную колбу, отгоняют эфир на водяной бане, заменяют холодильник воздушным и, нагревая колбу небольшим пламенем горелки, перегоняют хинолин. Выход около 10 г, /17% от теоретического в расчете на глицерин, анилин берется в трехкратном избытке /.

Хинолин - слегка окрашенная в желтый цвет жидкость, т. кип. 238° , обладает неприятным запахом, слабо растворим в воде.

8.13. Фенолфталеин



Реактивы :

Фталевый ангидрид 2,5 г /около 0,02 моль/

Фенол 5 г /около 0,05 моль /

Серная кислота, едкий натр, уксусная кислота, соляная кислота, спирт, активный уголь.

Работу выполняют в очках и перчатках под тягой!

В широкоую пробирку помещают смесь фталевого ангидрида и фенола с 1 мл концентрированной серной кислоты и нагревают в течение 3 часов на песчаной бане при $125-130^{\circ}$ / температура не должна подниматься выше 130° /. Жидкость в пробирке периодически перемешивают погруженным в нее термометром. По окончании реакции еще горячую смесь выливают в стакан с 50 мл воды и кипятят до ис-

чезновения запаха фенола. Вследствие образования осадка на дне стакана кипение сопровождается сильными толчками. Во избежание разбрызгивания и связанной с этим потерей вещества, жидкость нужно все время перемешивать. Фенол можно также удалить, пропуская через раствор сильную струю пара .

Раствору дают охладиться, после чего фильтруют на воронке Бюхнера, стараясь по возможности не переносить осадка на фильтр. Осадок в стакане / и частично на фильтре / промывают два раза небольшими порциями холодной воды, растворяют в небольшом количестве теплого 5%-го раствора едкого натра и фильтруют. Темнокрасный фильтрат подкисляют уксусной кислотой, прибавляют 1-2 капли соляной кислоты и оставляют стоять в течение ночи. Выпавший осадок отфильтровывают и высушивают. Выход сырого продукта около 2 г.

Для получения чистого фенолфталеина полученный продукт растворяют при нагревании приблизительно в 10 мл спирта, кипятят с активным углем, горячий раствор отсасывают и промывают уголь горячим спиртом. По охлаждении раствор разбавляют при перемешивании восьмикратным количеством воды, фильтруют, нагревают фильтрат в фарфоровой чашке / на водяной бане / для удаления значительной части спирта и оставляют стоять в течение получаса. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и высушивают на воздухе. Выход около 1 г / 18% /, т. пл. 250-253°.

9. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

При проведении реакций конденсации ароматических соединений следует строго соблюдать правила работы в лаборатории органической химии, правила техники безопасности.

Многие ароматические соединения являются токсичными веществами и при работе с ними следует правильно и своевременно применять все меры предосторожности : работа в вытяжном шкафу, защитные перчатки.

Прежде чем приступить к работе, необходимо получить инструктаж преподавателя и изучить инструкции по технике безопасности, противопожарным мероприятиям и оказанию первой помощи при несчастных случаях. Большинство несчастных случаев вызывается небрежностью, невнимательностью работающих! Строгое соблюдение всех мер предосторожности сводит к минимуму опасность работы в лаборатории.

Для экстракции и перекристаллизации применяются огнеопасные растворители. Наиболее часто используется диэтиловый эфир, в котором растворяются многие классы полярных и неполярных органических веществ.

Эфир легко воспламеняется, температура вспышки 41° . Пары эфира тяжелее воздуха и образуют с ним взрывоопасные смеси. Во избежание несчастных случаев нельзя работать с большим количеством эфира. Все операции с эфиром должны проводиться в отсутствии открытого пламени. Стгонку эфира проводят на водяной бане / воду следует нагревать вдали от места проведения операций с эфиром /. Пары эфира ядовиты, при работе с эфиром необходимо исключить возможность проникновения его паров через дыхательные пути. При перегонке эфира должно быть очень хорошее охлаждение его паров / хорошо работающий холодильник, охлаждение льдом приемника /.

Огнеопасным является и ацетон. Температура вспышки его 18° , при работе с ним соблюдать те же меры предосторожности, что и с эфиром.

Фенол вызывает при попадании на кожу ожоги. Смыть его следует этиловым спиртом, а затем промыть пораженное место теплой водой с мылом и наложить повязку с борным вазелином. Работать с фенолом в перчатках!

Большинство органических веществ является более или менее токсичными. Особенно опасными являются при попадании через пищевой тракт такие вещества, как ацетон, формалин, анилин, нитробензол и др.

Не принимать пищу в лаборатории! Не пользоваться для питья химической посудой! При отравлении через пищевой тракт указанными веществами следует вызвать рвоту, затем дать молоко и белок куриного яйца.

В реакциях конденсации в качестве реагентов и катализаторов применяются щелочи, концентрированные кислоты, при работе с которыми необходимо соблюдать известные меры предосторожности.

1. Конденсации ароматических альдегидов и кетонов: альдольная, кротоновая, сложнэфирная, Каннищаро, Перкина, Кневенатгеля, Михаэля, Манника. Бензоиновая конденсация. Образование оснований Шиффа. Реакции ароматических альдегидов с третичными жирноароматическими аминами.

2. Красители трифенилметанового ряда. Лейкоснования и основания красителей. Розанилиновые красители: фуксин, парафуксин, кристаллический фиолетовый, малахитовый зеленый.

Ауриновые красители: аурин, розоловая кислота.

Фталеины: фенолфталеин, флюоресцеин, родамин С. Индикаторные свойства красителей трифенилметанового ряда.

3. Реакции Фриделя-Крафтса. Механизм реакции. Образование алкил- и ацилбензолов, дифенил- и трифенилметана; кетона Михлера, дигидроантрацена, антрахинона. Формирование ароматических соединений. Реакции Вильсмейера, Блана, Гаттермана.

4. Конденсации фенолов с альдегидами. Фенолоформальдегидные фенолофурфурольные смолы.

5. Конденсации ароматических аминов. Конденсации аминов с альдегидами жирного и ароматического рядов. Синтез хинлина по Крауну. Синтез Дебнера-Миллера. Синтез индиго. Синее и белое индиго.

ЛИТЕРАТУРА

1. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. М., 1974, т. 2.

2. Агрономов А.Е., Шабаров Ю.С. Лабораторные работы в органическом практикуме. М., изд-во МГУ, 1971.

3. Лабораторные работы по органической химии/ Под ред. О.Б. Гинзбурга, А.А. Петрова. М., 1982.

4. Терней А. Современная органическая химия. М., 1981, т. 2.

5. Левина Р.Я., Скварченко В.Р., Шабаров Ю.С. Практические работы по органической химии. М., изд-во МГУ, 1978, вып. 5.

1. ВВЕДЕНИЕ.....	3
2. КОНДЕНСАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ.....	3
2.1. Альдольные и кротоновые конденсации.....	4
2.2. Реакция Каннищаро.....	9
2.3. Бензоиновая конденсация.....	10
2.4. Основания Шиффа.....	11
2.5. Конденсация Михаэля.....	12
2.6. Сложноэфирная конденсация.....	14
2.7. Конденсация Манниха.....	15
3. КОНДЕНСАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ОБРАЗОВАНИЕМ КРАСИТЕЛЕЙ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВОГО РЯДА.....	16
3.1. Розанилиновые красители.....	16
3.2. Ауриновые красители.....	19
3.3. Фталейлы.....	20
4. РЕАКЦИИ ФРИДЕЛЯ-КРАФТСА.....	21
5. РЕАКЦИИ КАРБОНИЛИРОВАНИЯ.....	27
6. КОНДЕНСАЦИИ ФЕНОЛОВ С АЛЬДЕГИДАМИ.....	28
7. КОНДЕНСАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ.....	30
7.1. Синтез хинолина по Скраупу.....	30
7.2. Синтез Дебнера-Миллера.....	31
7.3. Синтез индиго.....	32
8. ПРИМЕРЫ СИНТЕЗОВ.....	33
8.1. 3-(<i>L</i> -фурил) акролеин.....	33
8.2. Моно- и дифурурилденацетоны.....	34
8.3. β -(<i>L</i> -Фурил) акриловая кислота.....	35
8.4. Этиловый эфир фурилакриловой кислоты.....	36
8.5. Бензилиденацетофенон.....	37

8.6. Ацетофенон.....	38
8.7. 1,5-Дифенил-1,5-пентандион.....	39
8.8. 5-Метилфурфурол.....	39
8.9. Фурфуроловый спирт и пироглизиновая кислота.....	40
8.10. Пролил- (2-фурил)карбинол.....	42
8.11. Парафуксия.....	43
8.12. Уинолин.....	45
8.13. Фенолфталеин.....	46
9. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ.....	47
10. ПРОГРАММА ОТЧЕТА.....	49
11. ЛИТЕРАТУРА.....	49

Валентина Александровна Седавкина

Конденсации ароматических соединений

Учебно-методическое пособие

Для студентов дневного и вечернего отделений
химического факультета

Редактор И.В. Дараева

Технический редактор Л.М. Борисова

Корректор И.А. Николаева

Подписано к печати 11.12.85.

Формат 60x84 1/16.

Печать офсетная. Бумага типографская № 3. Усл. печ. л. 3,02 (3,25).

Уч.-изд. л. 3.

Тираж 600.

Заказ 47

Цена 10 к.

Издательство Саратовского университета. 410601, Саратов,
Университетская, 42.

Ротапринт СГУ. 410601, Саратов, Астраханская, 83.

10 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО
САРАТОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА