

Лаврентий Иванов

Лабораторный практикум
по химии красителей восприятия

Книга 2

СИНИЙ

Планета Земля
2023

Оглавление

Обозначения, принятые в практикуме	4
Часть I. 3,4-дигидрокси-5-метоксибензальдегид.....	5
1. Иодирование ванилина.....	5
Эксперимент 1. Синтез 4-гидрокси-3-иодо-5-метоксибензальдегида	6
2. Замена йода на гидроксил	7
Эксперимент 1. Синтез 3,4-дигидрокси-5-метоксибензальдегида.....	8
3. Литература.....	10
Часть II. Фенетиламиновый синий	11
1. Синтез 3,4,5-триметоксибензальдегида	11
1.1 Метилирование по методу Робертсона	11
1.2 Экспериментальная часть	13
Эксперимент 1. Метилирование метилиодидом.....	13
Эксперимент 2. Метилирование диметилсульфатом	14
1.3 Регенерация йода.....	15
2. Синтез 3,4,5-триметокси-β-нитростирола.....	16
2.1 Конденсация с нитрометаном в присутствии катализатора.....	16
2.1.1 Ацетат метиламина.....	16
2.1.2 Ацетат аммония	17
2.1.3 Использование исходных реагентов, синтезированных в рамках данного практикума.....	18
2.1.4 Особенности температуры плавления.....	18
2.1.5 Экспериментальная часть	19
Эксперимент 1. Катализатор ацетат метиламина. Коммерческие исходные вещества.	19
Эксперимент 2. Катализатор ацетат аммония. Коммерческие исходные вещества.....	19
Эксперимент 3. Катализатор ацетат аммония. Синтезированные исходные вещества.	20
2.2 Метод Тиле	20
2.2.1 Общие сведения	20
2.2.2 Условия проведения реакции.....	21
2.2.3 Использование исходных реагентов, синтезированных в рамках данного практикума.....	22
2.2.4 Метод Тиле применительно к конденсации с нитроэтаном.....	22
2.2.5 Экспериментальная часть	22
Описание методики	22
Эксперимент 1. Метод Тиле. Система КОН-метанол-HCl.....	24
Эксперимент 2. Метод Тиле. Система КОН-этанол-HCl.....	25
Эксперимент 3. Метод Тиле. Система NaOH-метанол-HCl	26
Эксперимент 4. Метод Тиле. Система NaOH-метанол-H ₂ SO ₄	26
Эксперимент 5. Метод Тиле. Система NaOH-этанол-HCl	27
Эксперимент 6. Метод Тиле. Система NaOH-этанол-H ₂ SO ₄	27
Эксперимент 7. Метод Тиле. Система NaOH-этанол-H ₂ SO ₄ . Синтезированные исходные вещества.....	28
3. Синтез 3,4,5-триметокси-β-фенилэтиламина	28
3.1 Восстановление магнием	29
3.2 Восстановление алюминием	29
3.3 Восстановление железом.....	29
3.4 Восстановление цинком.....	30
3.5 Двухстадийный синтез через альдоксим	31
3.6 Экспериментальная часть	32
Эксперимент 1. Восстановление амальгамированным алюминием (выход 47%).....	32
Эксперимент 2. Восстановление железом (выход 11%)	33
Эксперимент 3. Восстановление цинком (выход 32%)	35
4. Особенности экстракции водной фазы органическими растворителями	36
5. Литература.....	37
Часть III. Фенетиламиновый бирюзовый.....	38

1. Экспериментальная часть	38
Эксперимент 1. Синтез 1-(3,4,5-триметоксифенил)-2-нитропропена	38
Эксперимент 2. Синтез 3,4,5-триметокси-β-фенилизопропиламина	39
2. Литература.....	40
Часть IV. Фенетиламиновый зелёно-оранжевый.....	41
1. Синтез 3,5-диметокси-4-этоксibenзальдегида	41
2. Экспериментальная часть	43
Эксперимент 1. Синтез 4-этокси-3-гидрокси-5-метоксибензальдегида	43
Эксперимент 2. Синтез 3,5-диметокси-4-этоксibenзальдегида	44
Эксперимент 3. Синтез 3,5-диметокси-4-этокси-β-нитростирола. Катализатор ацетат аммония	45
Эксперимент 4. Синтез 3,5-диметокси-4-этокси-β-нитростирола. Метод Тиле.....	45
Эксперимент 5. Синтез 3,5-диметокси-4-этокси-β-фенилэтиламина	47
3. Методы получения других 3,4,5-триалкоксизамещённых фенетиламинов.....	48
3.1 3,5-диметокси-4-алкокси паттерн	48
3.1.1 3,4,5-триметоксибензальдегид	48
3.1.2 3,5-диметокси-4-этоксibenзальдегид	48
3.1.3 3,5-диметокси-4-(н)-пропилоксибензальдегид	48
3.1.4 3,5-диметокси-4-аллилоксибензальдегид.....	49
3.1.5 Другие заместители	50
3.2 3,4-диметокси-5-алкокси паттерн	50
3.3 3-метокси-4,5-метилендиокси паттерн	50
4. Литература.....	50
Часть V. Фенетиламиновый бежевый	52
1. Миристициновый альдегид	52
Предварительное исследование аптечного "Димексида"	53
Эксперимент 1. Синтез миристицинового альдегида	53
2. 1-(3-метокси-4,5-метилендиоксифенил)-2-нитропропен	55
Эксперимент 1. Синтез 1-(3-метокси-4,5-метилендиоксифенил)-2-нитропропена	56
3. 3-метокси-4,5-метилендиокси-β-фенилизопропиламин	56
Эксперимент 1. Синтез 3-метокси-4,5-метилендиокси-β-фенилизопропиламина	57
4. Литература.....	58
Часть VI. Реагенты и растворители	59
1. Растворители	59
1.1 Очистка бензина "Калоша"	59
1.2 Толуол из смесевых растворителей.....	59
1.2.1 Общая информация	59
1.2.2 Стандартная методика выделения толуола из смесевых растворителей	61
1.2.3 Экспериментальная часть	63
Эксперимент 1. Выделение толуола из растворителя 646 по стандартной методике	63
Эксперимент 2. Выделение толуола из растворителя 647 по стандартной методике	64
Эксперимент 3. Выделение толуола из первого образца растворителя Р-4 по стандартной методике.	64
Эксперимент 4. Выделение толуола из второго образца растворителя Р-4 по стандартной методике	64
Эксперимент 5. Выделение толуола из первого образца растворителя Р-4 двойной перегонкой	65
Эксперимент 6. Выделение толуола из второго образца растворителя Р-4 двойной перегонкой.....	65
1.3 Хлористый метилен	66
1.4 Этилацетат.....	66
2. Органические полупродукты	66
2.1 Метанол	66
2.1.1 Метанол из оргстекла.....	66
2.1.2 Метанол из топлива для авиамоделей.....	68
Эксперимент 1. Метанол из топлива, не содержащего нитрометан.....	68
Эксперимент 2. Метанол из топлива, содержащего нитрометан.....	69

Эксперимент 3. Обезвоживание метанола амальгамированным алюминием	70
2.2 Нитрометан из топлива для авиамodelей	70
2.2.1 Метод 1. Выделение высаливанием	71
Эксперимент 1. Нитрометан из топлива для авиамodelей. Высаливание NaCl.....	71
Эксперимент 2. Нитрометан из топлива для авиамodelей. Высаливание CaCl ₂	72
2.2.2 Метод 2. Выделение экстракцией	73
2.2.3 Метод 3. Химическое выделение	73
Эксперимент 1. Попытка 1 выделения нитрометана через метазоновую и нитроуксусную кислоты.....	74
Эксперимент 2. Попытка 2 выделения нитрометана через метазоновую и нитроуксусную кислоты.....	75
2.2.4 Выводы	76
Эксперимент 1. Дополнительная очистка нитрометана	76
2.3 Получение метил- и этилиодида	77
2.3.1 Методы синтеза	77
2.3.2 Получение алкилиодидов из йода, спирта и алюминиевой фольги	77
2.3.3 Замена спирта сложным эфиром	81
2.3.4 Выборочные физические характеристики алкилиодидов и спутствующих реагентов	81
2.3.5 Экспериментальная часть	82
Эксперимент 1. Получение метилиодида.....	82
Эксперимент 2. Получение этилиодида.....	83
3. Неорганические полупродукты	84
3.1 Серная кислота	84
3.2 Ацетат аммония	84
3.3 Литий из батареек	85
3.4 Железа(III)-аммония сульфат	86
3.5 Йод	87
3.5.1 Аптечная йодная настойка	87
3.5.1.1 Окисление до йода гипохлоритом натрия	88
3.5.1.2 Взаимодействие со щелочью, окисление перекисью	88
3.5.1.3 Восстановление алюминием, окисление перекисью	89
3.5.2 "Диксам"	89
3.5.3 Иодоформ	90
3.5.4 Йод однохлористый	91
3.5.4.1 Выделение экстракцией	92
3.5.4.2 Восстановление до йода	93
3.5.4.3 Восстановление до иодоводородной кислоты	95
3.5.5 Выделение и сушка йода.....	98
3.5.6 Регенерация йода из побочных продуктов	99
3.5.7 Экспериментальная часть	100
Эксперимент 1. Йод из йодной настойки. Отбеливатель ACE	100
Эксперимент 2. Йод из йодной настойки. Метод с использованием NaOH	100
Эксперимент 3. Йод из йодной настойки. Метод с использованием алюминиевой фольги	101
Эксперимент 4. Йод из "Диксама"	101
Эксперимент 5. Регенерация йода из остатка после получения алкилиодидов	102
4. Аналитические исследования	103
4.1 Количественное титрование первичных спиртов (начиная с этилового и выше) в среде толуола	103
4.2 Количественное титрование сложных эфиров	104
4.3 Методика оценки остаточного содержания нитрометана в метаноле	105
4.4 Исследование содержания воды в метаноле	105
4.5 Количественное титрование первичных нитроалканов	108
4.6 Титриметрическое определение иодид-аниона	111
4.7 Количественное титрование алкилиодидов	112
5. Литература.....	113
Приложение. Пример оценки затрат на синтез	115

Обозначения, принятые в практикуме

Обозначения органических остатков

Me	метил	CH_3-
Et	этил	C_2H_5-
Pr	пропил	$n\text{C}_3\text{H}_7-$
iPr	изопропил	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$
Bu	бутил	$n\text{C}_4\text{H}_9-$
Ac	ацил	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-$

Например:

MeOH - метанол

AcOEt - этилацетат

Названия растворителей и реагентов

MX	хлористый метилен
ЭА	этилацетат
ИПС	изопропанол
АА, аа	аскорбиновая кислота
ДНАА	дегидроаскорбиновая кислота

Если в тексте встречается слово "этанол" без уточнения концентрации или слово "спирт" без уточнения название спирта, то подразумевается пищевой этиловый спирт (концентрация 95-96%).

Ссылки внутри практикума

Ссылка на находящиеся внутри текущей главы эксперимент или примечание к эксперименту выделяется красным цветом и жирным шрифтом, например:

примечание 1 к Эксперименту 1

Остальные виды ссылок печатаются в цвете текущего абзаца и выделяются жирным шрифтом и курсивом. В ссылке между разными частями указывается номер главы и номер части, например:

***примечание 14 к Эксперименту 1 главы 1 части V
глава 4.7 части VI***

В ссылке к содержимому текущей части указывается только номер главы, например:

***Эксперимент 2 главы 1.2
главы 2.1.3 и 2.2.3***

Слово "**Эксперимент**" в ссылке на эксперимент (экспериментальную методику, изложенную в практикуме) всегда начинается с заглавной буквы.

Ссылки на литературу

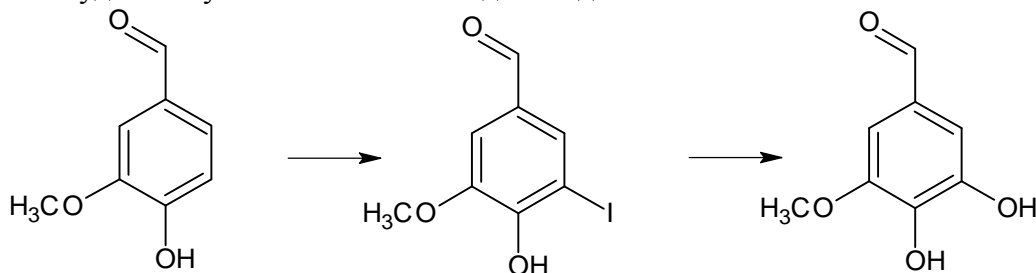
Указываются в квадратных скобках, например: [8].

Если требуется, нужная страница или глава литературного источника указывается внутри скобок, например: [7, стр.416].

Ссылка на предыдущий практикум ("Розовый") дополнительно выделяется зеленым цветом, например: [3, глава 4.3 части IV].

Часть I. 3,4-дигидрокси-5-метоксибензальдегид

Ключевым компонентом данного практикума является 3,4-дигидрокси-5-метоксибензальдегид, который мы будем получать из ванилина в две стадии:

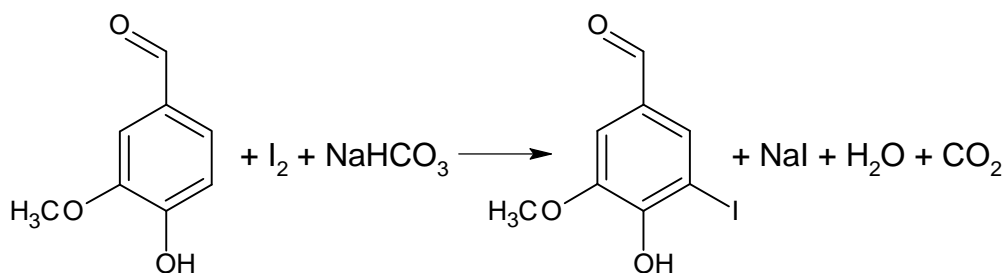


На первой стадии ванилин иодируется обычной аптечной йодной настойкой, давая 5-иодованилин (4-гидрокси-3-иодо-5-метоксибензальдегид). На второй иодпроизводное гидролизуется водным раствором натриевой щелочи в присутствии оксида меди (II).

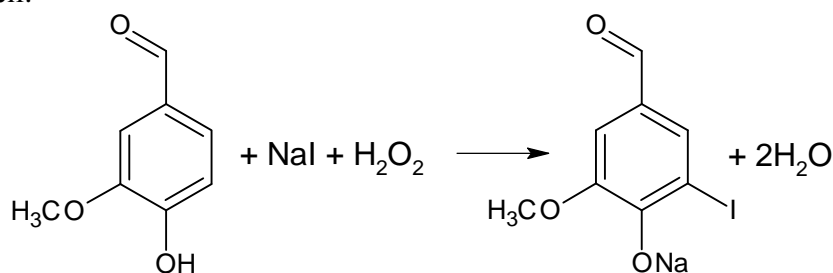
Ванилин - доступная пищевая (кондитерская) добавка. При приобретении нужно помнить две основные вещи. Во-первых, под видом ванилина может продаваться т.н. "ванильный сахар", т.е. смесь небольшого количества ванилина с большим количеством сахарной пудры. Определить ванильный сахар довольно легко: ванилин хорошо растворяется в спирте и плохо в воде (около 1% при нормальных условиях), сахар, наоборот: плохо в спирте и хорошо в воде. Для анализа можно попробовать растворить небольшую навеску купленного ванилина, скажем, в 10 кратном количестве спирта. Ванилин должен полностью раствориться. Во-вторых, вместо ванилина теоретически могут продавать его аналог - 3-этокси-4-гидроксибензальдегид (этилванилин, ванилаль, бурбональ). Можно попробовать отличить ванилин от бурбоналя по температуре плавления. Для 99%-го ванилина компании "Sigma-Aldrich" указывается температура плавления 81-83°C, для бурбоналя той же квалификации 74-77°C. Пищевой ванилин может быть более грязным и иметь меньшую температуру плавления, поэтому возможна ошибка в идентификации. Для того чтобы снизить вероятность ошибки, следует перекристаллизовать экземпляр "ванилина" из воды или водного спирта. Температуру плавления следует измерить до и после перекристаллизации. В любом случае ванилин, имеющий пониженную температуру плавления (ниже 80°C), желательно очистить перекристаллизацией. Если необходимо очистить ванилин от сахара, то можно растворить продукт в этиловом или метиловом спирте. Этанол при несильном нагреве может растворить ванилина до половины от своей массы. При покупке ванилина может сбить с толку надпись на упаковке: "содержание углеводов: 12.7 г". Это не говорит о том, что в продукте содержится сахар. Ванилин обладает определенной калорийностью, значение которой в пересчете на углеводы (12.7 г на 100 г ванилина) могут указать в спецификации на товар. Тем не менее, несмотря ни на какие надписи, купленный ванилин следует проверить на наличие сахара растворением в спирте.

1. Иодирование ванилина

В оригинальной методике [1] проводится йодом в водной среде в присутствии пищевой соды для связывания выделяющегося йодоводорода и иодистого калия для увеличения растворимости йода.



Мы будем проводить реакцию в водно-спиртовом растворе, а точнее непосредственно в аптечной йодной настойке. Для более полного использования йода после первой фазы реакции добавляется перекись водорода, которая регенерирует йод из иодида натрия. В сумме это можно выразить следующей реакцией:



Целевое вещество выделяется из натриевой соли обработкой уксусной кислотой.

В результате реакции продукт выпадает в осадок. Его нужно отфильтровать, промыть водным спиртом для удаления непрореагировавшего ванилина и высушить.

Из фильтрата можно выделить оставшийся йод. Источником его является иодид калия, содержащийся в исходной йодной настойке и непрореагировавший иодид-анион, образовавшийся в основной реакции.

Эксперимент 1. Синтез 4-гидрокси-3-иодо-5-метоксибензальдегида

В круглодонную колбу объемом 250 мл помещалось 167.1 г 5%-й аптечной йодной настойки¹ (33.5 ммоль I₂) и 3.30 г NaHCO₃ (39.3 ммоль). Смесь перемешивалась на магнитной мешалке 3 минуты. Добавлялось 10.00 г ванилина (65.7 ммоль). При этом наблюдалось несильное и недолгое выделение газа. Смесь оставлялась на перемешивание. Через 2 часа смесь стала красной. Еще через 1 час тонкой струйкой добавлялось 40.0 г 3%-й аптечной перекиси водорода² (36.3 ммоль H₂O₂). Цвет смеси поменялся на оранжевый. Перемешивание продолжалось еще 5 часов³. Добавлялось 4.44 г 70%-й уксусной кислоты⁴ (51 ммоль). Смесь густела от выпадающего осадка. Перемешивание продолжалось еще 1 час, после чего смесь оставлялась на 12 часов в закрытой колбе. Осадок отфильтровывался на воронке Бюхнера^{5, 6, 7}, промывался смесью 80 мл спирта и 120 мл воды пятью порциями по 40 мл каждая и оставлялся на сушку на воздухе до постоянной массы⁸. Получилось 15.12 г вещества (выход 82.7% по ванилину) бежевого цвета. *t*_{пл} 179-180°C (180°C лит. [1]). При плавлении вещество возгоняется.

Примечания

¹ Титрование показало концентрацию свободного йода 5.1%.

² Титрование показало концентрацию перекиси 3.09%.

³ Выпадало обильное количество бежевого мелкодисперсного осадка.

⁴ Использовалась пищевая уксусная эссенция. Титрование показало концентрацию уксусной кислоты 69%.

⁵ Фильтр Шотта не подходит - забивается.

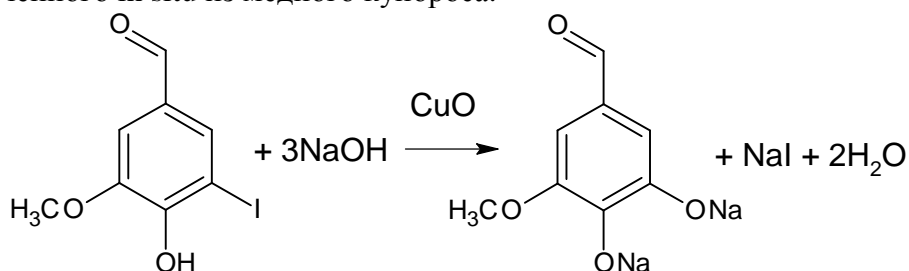
⁶ Для того, чтобы вместился весь осадок, объем воронки должен быть не менее 100 см³.

⁷ Фильтрат темно-вишневого цвета. Из него можно выделить йод. Для этого фильтрат упаривается до объема 100 мл, добавляется 10 мл 36% серной кислоты. Раствор фильтруется, промывается этилацетатом или МХ, добавляется 20 г аптечной перекиси. После отстаивания 6 часов смесь фильтруется, осадок отживается на фильтровальной бумаге и сушится, как показано в **главе 3.5.6 части VI**. В данном эксперименте выход регенерированного йода составил 3.64 г.

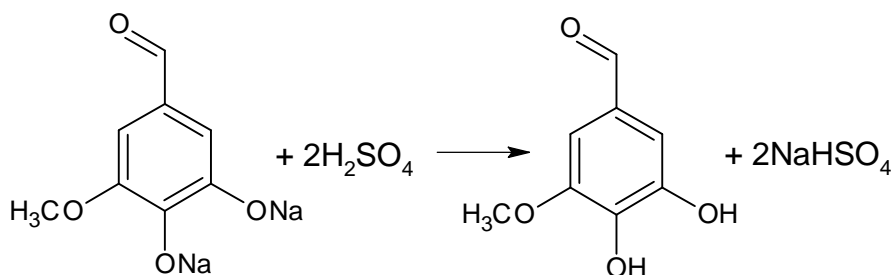
⁸ Требуется около 12-20 часов при комнатной температуре.

2. Замена йода на гидроксил

За основу взята методика [2]. 5-иодованилин кипятится в водном растворе NaOH в присутствии CuO, полученного *in situ* из медного купороса.



Продукт выделяется из натриевой соли при обработке серной кислотой:



В рамках данного практикума в большинстве экспериментов для экстракции органических соединений из водной фазы подходит широкий выбор несмешивающихся с водой растворителей. Однако 3,4-дигидрокси-5-метоксибензальдегид хорошо растворяется в воде и для его выделения требуется индивидуальный подбор растворителя, дающего целесообразное с практической точки зрения распределение продукта между органической и водной фазой. В оригинальной методике для экстракции продукта применяется перколяция эфиром в течение 16 часов. Мы будем использовать более подходящий растворитель - этилацетат. Это позволит применить обычную экстракцию в делительной воронке.

Относительная масса остатка органического соединения в водной фазе при экстракции одинаковыми порциями растворителя может быть оценена по формуле:

$$\frac{m_n}{m_0} = \left(\frac{1}{1 + P \frac{V_{\text{ОРГ}}}{V_{\text{В}}}} \right)^n$$

Здесь:

m_0 - исходная масса органического вещества, растворенного в водной фазе

m_n - масса остатка органического вещества в водной фазе

n - количество экстракций

P - коэффициент распределения

$V_{\text{ОРГ}}$ - объем одной порции растворителя для экстракции

$V_{\text{В}}$ - объем водной фазы

Проведенные эксперименты позволили сделать оценку для коэффициента распределения 3,4-дигидрокси-5-метоксибензальдегида между этилацетатом и водным раствором с небольшой концентрацией неорганических солей (6-7%), насыщенным этилацетатом. Коэффициент распределения получился в районе 6-11. На практике это означает, что для того, чтобы извлечь 90% продукта потребуется 3 экстракции этилацетатом, причем объем одной порции может не превышать 20% от объема водной фазы. Соответственно, чтобы извлечь 99% продукта потребуется 5 экстракций порциями по четверти от объема водной фазы.

При повышении концентрации неорганических солей в водной фазе коэффициент распределения увеличивается. Так для 14%-го водного раствора NaCl коэффициент распределения оказался равен 14. Т.е. для извлечения 90% продукта потребуется 3 экстракции порциями по 8% от объема водной фазы, а для извлечения 99% продукта потребуется 5 экстракций порциями по 10% от объема водной фазы.

Для сравнения коэффициент распределения 3,4-дигидрокси-5-метоксибензальдегида между хлористым метилом и 5%-м водным раствором NaCl составил 0.65-0.73. Т.е. для извлечения 90% продукта потребуется 3 экстракции порциями, каждая из которых в полтора раза больше объема водной фазы, что нецелесообразно с практической точки зрения.

Выделенный с помощью экстракции продукт должен быть дополнительно очищен. В оригинальной методике очистка производится при помощи перекристаллизация из бензола. В бытовых условиях получать бензол в данном случае нецелесообразно: для перекристаллизации гораздо удобнее использовать толуол. Его несложно выделить из ряда широкодоступных смесевых растворителей, как показано в *главе 1.2 части VI*. Также из-за более высокой температуры кипения толуола для перекристаллизации его нужно меньше чем бензола. Растворимость 3,4-дигидрокси-5-метоксибензальдегида в толуоле при температуре кипения составляет примерно 4.5 г на 100 г (3.9 г на 100 мл).

Отработанные этилацетат и толуол можно регенерировать. Также из водной фазы можно извлечь йод. Общее количество регенерированного йода (включая йод, регенерированный после *Эксперимента 1 главы I*) составляет около 80% от содержавшегося в исходной йодной настойке (см. *главу I*), включая как свободный йод, так и йод из иодида калия.

Эксперимент 1. Синтез 3,4-дигидрокси-5-метоксибензальдегида

В колбу Эрленмейера объемом 500 мл помещалось 8.88 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ¹ и 42.5 г воды. Смесь перемешивалась на магнитной мешалке до полного растворения купороса. Добавлялось 15.12 г 3,4-дигидрокси-5-метоксибензальдегида (54.3 ммоль) и следом раствор 43.3 г NaOH в 162.7 г воды. Смесь быстро стала черной². Устанавливался обратный холодильник и смесь нагревалась до кипения, не прекращая перемешивания. Всего кипячение продолжалось 5 часов³. Колба охлаждалась холодной водой до температуры смеси 40-50°C, после чего смесь фильтровалась на воронке Бюхнера. Осадок промывался (без взмучивания!) 20 мл воды⁴. Фильтрат, объединенный с промывочной фракцией, весил 290 г. Он охлаждался в морозильнике до 10°C и нейтрализовался при хорошем перемешивании до сильнокислой реакции по универсальной индикаторной бумаге 36%-й серной кислотой^{5, 6}. Смесь была оставлена при комнатной температуре на 12 часов. После фильтрации на воронке Бюхнера было получено 360 мл мутного коричневого фильтрата. На фильтре остался черный смолянистый осадок (его использование см. далее). Фильтрат экстрагировался в делительной воронке объемом 500 мл пятью порциями этилацетата⁷: первая порция 50 мл, остальные по 40 мл⁸. Объединенный экстракт упаривался⁹ в колбе

объемом 250 мл на масляной бане в обычном перегонном аппарате¹⁰. Остаток упаривался в вакууме водоструйного насоса¹¹ до кристаллизации¹² (кристаллизация спонтанная). Масса полученного вещества 7.33 г.

Не извлекая вещество из колбы, к нему добавлялось 45.2 г толуола¹³. Смесь кипятилась с обратным холодильником 30 минут. Горячий раствор сливался с черной смолы в стакан объемом 100 мл. Стакан помещался в холодную воду. К остатку в колбе добавлялось 45.5 г свежего толуола, процедура кипячения повторялась. За время второй экстракции из первого экстракта кристаллизовалось светло-коричневое вещество. Оно отфильтровывалось¹⁴, промывалось двумя порциями бензина "Калоша"¹⁵ и оставлялось сушиться на воздухе. Со вторым экстрактом процедура повторялась (горячим выливался в стакан и оставлялся на кристаллизацию). Экстракция остатка проводилась еще 2 раза, но для нее использовались не свежие порции толуола, а маточные фильтраты после кристаллизации первых двух экстрактов. Полученное в результате этих кристаллизаций¹⁶ светло-коричневое вещество имело массу 5.65 г (кроп 1), $t_{пл}$ 131.5-132°C¹⁷.

Вязкий смолянистый осадок, оставшийся после фильтрации подкисленного водного раствора, экстрагировался при перемешивании прямо с фильтром в 20 мл ЭА, давая черно-коричневый раствор. Фильтр отжимался, смесь фильтровалась через складчатый фильтр¹⁸. Фильтрат упаривался вначале при нормальном давлении, далее в вакууме водоструйного насоса, давая некристаллизующееся черное масло массой 0.70 г. Это масло экстрагировалось оставшимся от 4-й экстракции толуольным маточником по методике приведенной выше¹⁹. Таким образом был получен кроп 2 бежевого цвета, массой 411 мг, $t_{пл}$ 128-131.5°C. Толуольные маточники объединялись и оставлялись на отстаивание при комнатной температуре на 12 часов. Выпавшее из маточников вещество дало кроп 3 цвета светлого какао, масса 135 мг, $t_{пл}$ 127.5-132°C.

В сумме по трем кропам получилось 6.196 г, выход 67.7%.

Из объединенных толуольных маточников можно регенерировать толуол²⁰. Из водного маточника можно регенерировать йод²¹.

Примечания

¹ Использовался технический медный купорос (удобрение) без дополнительной очистки.

² Образующийся вначале голубой гидроксид меди $Cu(OH)_2$ при нагреве переходит в черный CuO .

³ Через 1 час 20 минут от начала кипения смесь рыжего цвета начала пениться. Пену есть смысл сбить взбалтыванием колбы. Через 2 часа 30 минут смесь коричневая.

⁴ Осадок сверху фиолетово бурый, внизу светло-зеленый, после сушки 2.774 г. Отбрасывался.

⁵ Электролит для автомобильных аккумуляторов.

⁶ Всего было добавлено 133 г 36%-й серной кислоты. После добавления первых 120 г серной кислоты реакция слабокислая, начал выпадать осадок. Выпадение осадка прекратилось после добавления следующих 8 г серной кислоты.

⁷ Каждая порция энергично встряхивалась в воронке 360 раз.

⁸ Цвет экстрактов в зависимости от номера порции:

1 - почти черный (водная фаза красно-коричневая)

2 - коричневый

3 - цвет сравнялся с водной фазой (чайного цвета)

4 - оранжевый

5 - светло-оранжевый

⁹ Перед упариванием для удаления капель воды (если есть) к объединенным экстрактам добавлялось немного $MgSO_4$, смесь отстаивалась и фильтровалась.

¹⁰ Дистиллят бесцветный. Для регенерации этилацетата дистиллят следует промыть небольшим количеством крепкого раствора аскорбиновой кислоты, высушить K_2CO_3 или $MgSO_4$ (при необходимости) и еще раз перегнать. Об очистке этилацетата см. также [3, стр. 77].

¹¹ Осторожно: при нагреве в вакууме продукт реакции может частично возгоняться.

¹² Если продукт сразу не кристаллизуется, нужно оставить его на несколько часов в закрытой колбе.

¹³ Выделенный из растворителей (см. главу 1.2 части VI). Содержал в качестве остаточных примесей 1.1% бутанола и 0.24% бутилацетата.

¹⁴ Вещество оседает в основном на стенках стакана, при этом образуются достаточно твердые скопления кристаллов, для соскребания которых шпателем может потребоваться некоторое усилие.

¹⁵ Промывка должна производиться в отдельную приемную колбу и не смешиваться с основным толуольным фильтратом, поскольку толуол будет использоваться для следующих экстракций.

¹⁶ Основное количество вещества было получено от первой и второй экстракции. Третья экстракция дала 0.29 г вещества и последняя не дала вовсе. В исходной колбе осталась черная смола массой 0.58 г, которая отбрасывалась.

¹⁷ В [2] приводится температура плавления 128-129°C после первой перекристаллизации и 133-134°C после второй.

¹⁸ На фильтре осталось 484 мг серо-коричневого порошка. Отбрасывался.

¹⁹ Остаток - черная смола массой 0.25 г. Отбрасывалась.

²⁰ Для регенерации толуола толуольные маточники объединялись и перегонялись. Собиралась фракция, кипящая начиная со 108°C (предгон около 2 мл отбрасывался). Дистиллят имел розово-фиолетовый цвет. После интенсивного встряхивания с небольшим количеством некрепкого раствора аскорбиновой кислоты цвет исчезал. Масса полученного толуола 60.56 г. Для дальнейшего использования этот толуол нужно высушить K_2CO_3 , $MgSO_4$ или $CaCl_2$ и еще раз перегнать.

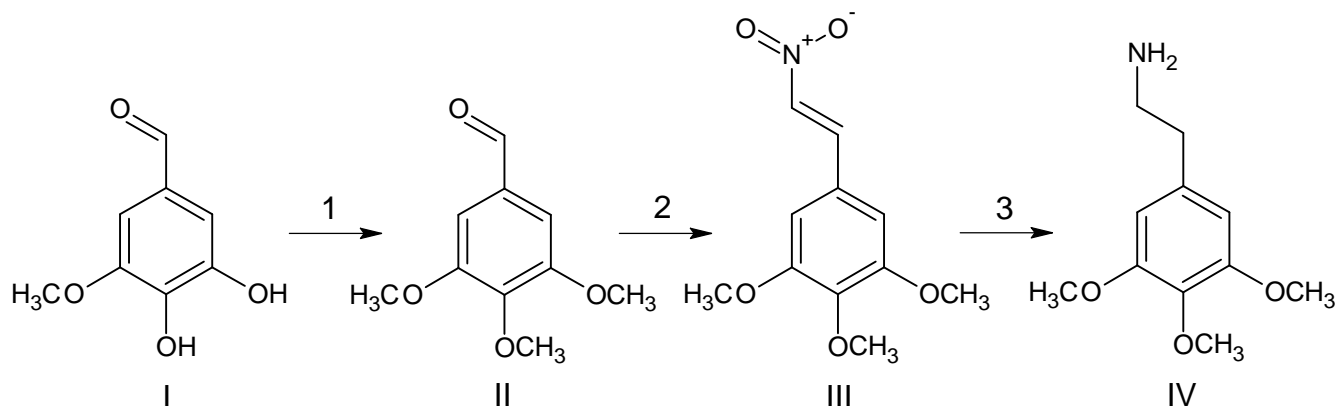
²¹ Для регенерации йода к водному фильтрату (350 мл) добавлялось 10 мл 36%-й серной кислоты и 67 г 3%-й перекиси водорода. Смесь отстаивалась 9 часов, осадок отфильтровывался, отжимался на фильтровальной бумаге и сушился, как показано в главе 3.5.6 части VI. Выход йода составил 5.27 г. Титрование (см. [3, глава 4.3 части IV]) показало концентрацию 99%.

3. Литература

1. P. Smith, J. Chem. Soc., **1958**, 3740-3741
2. S. K. Vanerjee et al, Canadian J. Chem., **40**, 2175-2177 (1962)
3. Л. Иванов, "Лабораторный практикум по химии красителей восприятия. Розовый", 2020

Часть II. Фенетиламиновый синий

Получается в 3 реакции из 3,4-дигидрокси-5-метоксибензальдегида (I).



В первой реакции (I) обрабатывается метилиодидом в ацетоне в присутствии карбоната калия, давая 3,4,5-триметоксибензальдегид (II) с выходом около 70%. Конденсация (II) с нитрометаном дает 3,4,5-триметокси-β-нитростирол (III). Конденсацию можно проводить в присутствии ацетата аммония (выход 53-41%) или использовать двухстадийный метод Тиле, заключающегося в обработке спиртовой смеси (II) и нитрометана щелочью и далее разложения получающегося промежуточного соединения минеральной кислотой (выход 64-86%). Восстановление нитростирола до 3,4,5-триметокси-β-фенилэтиламина (Фенетиламинового синего) можно провести амальгамированным алюминием (выход 47%) или цинком среде ИПС-уксусная кислота (выход 32-36%).

Синтез 1 г (IV) потребует примерно 2.7 г (I). Таким образом, из 10 г ванилина можно получить 2.0-2.3 г Фенетиламинового синего.

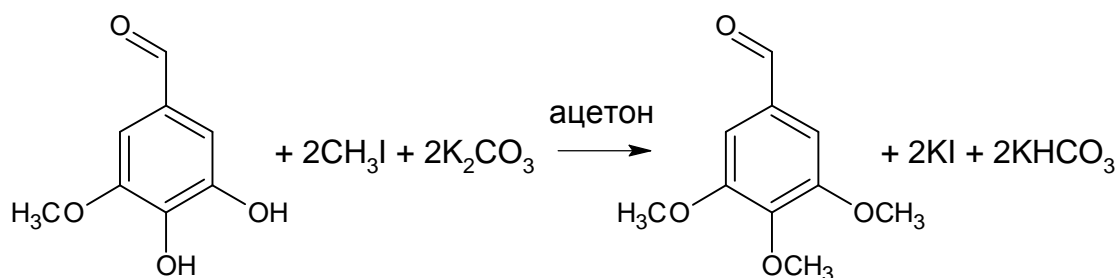
1. Синтез 3,4,5-триметоксибензальдегида

1.1 Метилирование по методу Робертсона

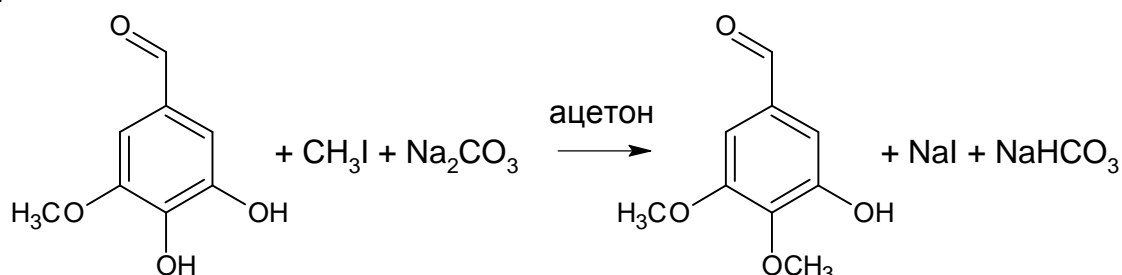
Метилирование 3,4-дигидрокси-5-метоксибензальдегида будем проводить по методу Робертсона [1]. Метод заключается в кипячении смеси исходного вещества с алкилирующим агентом в ацетоне в присутствии безводного карбоната щелочного металла. В качестве алкилирующего средства с успехом могут быть использованы алкилгалогениды и диалкилсульфаты. Метод применим для алкилирования большого числа фенолов, однако есть и исключения, например, согласно [2] безуспешной оказалась попытка получения 4-этокси-3,4-диметоксибензальдегида из 4-гидрокси-3,4-диметоксибензальдегида (сиреневого альдегида) при использовании этилиодида и карбоната калия.

В качестве основного метилирующего средства будем использовать метилиодид, который с неплохим выходом получается из метанола, йода и алюминиевой фольги, как представлено в *главе 2.3 части VI*. В качестве иллюстрации будет также продемонстрировано применение диметилсульфата.

Метилирование 3,4-дигидрокси-5-метоксибензальдегида по Робертсону чувствительно к типу применяемого основания. Если в качестве основания используется карбонат калия, метилируются обе гидроксильные группы, давая 3,4,5-триметоксибензальдегид:



При применении карбоната натрия замещение происходит преимущественно в 4-м положении [3, 4, 5]:



В [3] утверждается, что при применении карбоната натрия метилирование в положение 5 происходит лишь в следовых количествах, и что основным побочным продуктом является 3,4,5-триметоксибензальдегид, который образуется в количестве 6-10% (метилирование диметилсульфатом). Частичное метилирование будет использовано далее в синтезе 4-этоксид-3-гидрокси-5-метоксибензальдегида (см. главу 1 части IV).

Процесс метилирования 3,4-дигидрокси-5-метоксибензальдегида по Робертсону имеет некоторые особенности. При смешивании в ацетоне эквимолярного количества карбоната калия и 3,4-дигидрокси-5-метоксибензальдегида последний через некоторое время почти полностью выпадает в осадок в виде монокалийевой соли. Вероятно, на первом этапе метилируется именно эта соль. В системе с карбонатом натрия заметного выпадения соли не происходит: после 3-х часового перемешивания, отфильтровывания и сушки осадка его масса соответствует массе исходного Na₂CO₃. Эти особенности примечательны из теоретических соображений, на методику проведения синтеза они не влияют.

Для получения хорошего выхода требуется заметный избыток метилиодида. При избытке 30% выход по неочищенному веществу составлял 54%. При двукратном избытке выход повышался до 78%. Для получения выхода 92% потребовалось 2.5-кратное количество метилиодида. Вероятно, по большей части это связано с потерей части метилиодида из-за его большой летучести.

Примесь метанола в метилиоиде не мешает протеканию реакции, поэтому с успехом можно использовать без дополнительной очистки метилиоид, полученный из метанола, йода и алюминиевой фольги по методике главы 2.3.2 части VI.

Технический ацетон должен предварительно быть очищен и обезвожен (см. [6, стр. 76-77]).

При отсутствии карбоната калия его можно получить по методике [6, стр. 147-148]. Карбонат калия используется свежепрокаленным (1 час при 250°C) и хорошо измельченным в ступке.

Порядок добавления реагентов следующий: к смеси исходного вещества и карбоната калия добавляется ацетон. Смесь перемешивается некоторое время (до растворения исходного вещества) и к полученной суспензии карбоната калия добавляется алкилирующее средство. Если к смеси исходного вещества и карбоната калия сразу добавить раствор алкилирующего средства в ацетоне, твердая фаза может превратиться в твердый комок, который придется измельчать шпателем.

Реакция проводится при слабом кипячении и перемешивании на магнитной мешалке. Время проведения реакции 24 часа. При использовании в качестве алкилирующего средства метилиодида требуется применение эффективного обратного холодильника и требуется тщательная герметизация стыков (силиконовое масло). Для защиты от свободного газообмена с атмосферой выход обратного холодильника требуется тщательно обжать фольгой или использовать на выходе холодильника кла-

пан Бунзена. В любом случае эта защита не должна препятствовать естественному стравливанию давления внутри системы.

Полученный сырой продукт требует дополнительной очистки. От степени чистоты зависит выход нитростирола (см. главы 2.1.3 и 2.2.3). Для очистки можно перекристаллизовать вещество из горячего бензина "Калоша" (или из *n*-гексана). Бензин требуется предварительно очистить перегонкой (см. главу 1.1 части VI). Растворимость при кипении около 4.5 г альдегида на 100 г бензина. Растворимость при 20°C около 1.7 г / 100 г бензина.

Возможно, более качественную очистку можно провести при помощи перегонки полученного альдегида с водяным паром. Для оценки: перегонка 1 г 3,4,5-триметоксибензальдегида требует примерно 1 л воды.

1.2 Экспериментальная часть

Эксперимент 1. Метилирование метилиодидом

В круглодонную колбу объемом 100 мл помещалось 7.50 г свежeproкаленного¹ и тщательно измельченного в ступке K_2CO_3 (54.3 ммоль), 1.99 г 3,4-дигидрокси-5-метоксибензальдегида (11.8 ммоль) и 14 г ацетона. Смесь недолго перемешивалась, после чего добавлялось 9.99 г 85%-го метилиодида (59.8 ммоль)². Остаток метилиодида из стаканчика для взвешивания вымывался 3.5 г ацетона в реакционную колбу³. Устанавливался обратный холодильник, стыки тщательно герметизировались силиконовым маслом. Верх холодильника закрывался легко подвижной пробкой, прижатой слабой резинкой⁴. Смесь перемешивалась при комнатной температуре на магнитной мешалке 2 часа⁵. Далее смесь была оставлена на перемешивание при нагреве в водяной бане⁶ на 24 часа. Чтобы уменьшить потери метилиодида на испарение, кипение должно быть слабым^{7, 8}. Смесь фильтровалась на фильтре Шотта, осадок на фильтре промывался 20 мл ацетона при взмучивании. Промывные фракции объединялись с основным фильтратом и упаривались на водяной бане: вначале при атмосферном давлении, затем в вакууме водоструйного насоса. Остаток самостоятельно кристаллизовался в массу оранжевого цвета. Она растворялась в 30 мл МХ, раствор фильтровался через мелкопористый фильтр Шотта. Фильтрат промывался 12 мл 10%-го аптечного нашатырного спирта⁹, 10 мл дистиллированной воды, сушился свежeproкаленным $MgSO_4$. После отфильтровывания осушителя фильтрат упаривался на водяной бане: вначале при атмосферном давлении, затем в вакууме водоструйного насоса. Остаток быстро кристаллизовался. Получилось 2.14 г (выход 92.2%) оранжевого кристаллического вещества с $t_{пл}$ 67-69°C.

Для очистки вещество помещалось в круглодонную колбу объемом 100 мл. Добавлялось 50 г перегнанного бензина "Калоша"¹⁰. Смесь кипятилась с обратным холодильником до полного растворения продукта (потребовалось 11 минут), давая раствор желтого цвета. Он переливался в стакан объемом 100 мл, стакан сверху закрывался и оставлялся на кристаллизацию при комнатной температуре. Кристаллизация начиналась через 2 часа. Чтобы не допускать образования адсорбирующих из раствора примеси крупных кластеров сросшихся кристаллов, после начала кристаллизации смесь однократно перемешивалась стеклянной палочкой. Через 12 часов выпавшее вещество отфильтровывалось. После сушки был получен первый кроп: светло-бежевое кристаллическое вещество массой 1.18 г, $t_{пл}$ 73-74°C¹¹. Фильтрат упаривался

примерно до объема 8 мл. После аналогичной обработки было получено второй кроп: бежевое кристаллическое вещество массой 0.51 г, $t_{пл}$ 67.5-70.5°C.

В сумме по двум кропам получено 1.69 г (72.7%). Для очистки вместо перекристаллизации (или вместе с ней) можно использовать перегонку с водяным паром (см. **Эксперимент 2**).

Примечания

¹ Прокаливался 1 час при 250-280°C.

² Использовался метилиодид, содержащий 15 % метанола, полученный из метанола, йода и алюминиевой фольги по методике *главы 2.3.2 части VI*. При использовании 80%-го метилиодида потребовалось бы 10.6 г.

³ Таким образом, всего использовалось 17.5 г ацетона (примерно 20 мл).

⁴ Таким образом организовывался клапан по выпуску избыточного давления. Пробка должна ходить свободно, не допуская залипания. Периодически требуется проверка, что пробка не застыла. Вместо этого можно плотно обжать выход обратного холодильника фольгой или использовать клапан Бунзена.

⁵ Смесь становилась темно-бурой и через 14 минут от начала перемешивания выпал осадок горчичного цвета (монокалийевая соль исходного соединения).

⁶ Оптимальная температура бани 50°C. Можно использовать электрическую воздушную баню. В данном эксперименте использовалась "закрытая" водяная баня. В качестве емкости для бани использовался стакан объемом 400 мл. В стакан наливалась вода, сверху он накрывался полиэтиленовой пленкой (использовался обычный полиэтиленовый пакет). Колба погружалась внутрь стакана, при этом она оказывалась отделенной от воды слоем полиэтилена. По краям стакана пленка обжималась круглой резинкой. Таким образом поверхность воды экранировалась от воздуха, препятствуя испарению воды и необходимости периодически ее доливать.

⁷ Флегма должна стекать из обратного холодильника со скоростью примерно капля за несколько секунд.

⁸ По прошествии 24 часов флегма все еще стекала из обратного холодильника при температуре бани 50°C, что говорило о том, что в смеси все еще содержится метилиодид, т.е. герметизация аппаратуры была достаточно хорошей.

⁹ Следует применять аптечный аммиак. Аммиак из других источников требует предварительного титрования. Так образец "10%-го" аммиака из строительного магазина имел реальное содержание аммиака 3.4%.

¹⁰ Очистку бензина "Калоша" см. в *главе 1.1 части VI*.

¹¹ По данным [2] $t_{пл}$ 72.5-74°C

Эксперимент 2. Метилирование диметилсульфатом

В круглодонную колбу объемом 100 мл помещалось 3.943 г свежепрокаленного¹ и тщательно измельченного в ступке K_2CO_3 (28.5 ммоль), 1.320 г 3,4-дигидрокси-5-метоксибензальдегида (7.85 ммоль) и 20 мл ацетона. Смесь недолго перемешивалась, после чего добавлялось 3.60 г диметилсульфата (28.5 ммоль). Устанавливался обратный холодильник, стыки тщательно герметизировались силиконовым маслом. Верх холодильника обжимался фольгой². Смесь была оставлена на перемешивание при нагреве в водяной бане³ на 24 часа при слабом кипении. Смесь фильтровалась на фильтре Шотта, осадок на фильтре промывался двумя порциями по 10 мл ацетона. Промывные фракции объединялись с основным фильтратом и упаривались на водяной бане: вначале при атмосферном давлении, затем в вакууме водоструйного насоса. Полученное коричневое масло смешивалось с 10 мл 10%-го аптечного нашатырного спирта и 30 мл МХ. Смесь тщательно встряхивалась, органический слой отделялся и промывался раствором 1 г NaOH в 20 мл дистиллированной воды и далее 10 мл дистиллированной воды. Промытый экстракт сушился свежепрокаленным $MgSO_4$. После отфильтровывания осуши-

теля фильтрат упаривался на водяной бане: вначале при атмосферном давлении, затем в вакууме водоструйного насоса. Полученное коричневое масло через 12 часов закристаллизовалось. Производилась его перегонка с водяным паром из колбы объемом 250 мл ⁴. Первые две порции дистиллята объемом по 250 мл каждая обрабатывались одинаковым образом. В 250 мл-порции дистиллята растворялось 50 г NaCl ⁵, после чего производилась экстракция тремя порциями МХ (20 мл, 10 мл и 10 мл). Объединенные МХ экстракты сушились MgSO₄ и после упаривания давали бесцветное масло, которое при охлаждении быстро кристаллизовалось. Получилась белая кристаллическая масса с желтыми включениями, масса 0.63 г, $t_{пл}$ 70-72.5°C ⁶. Следующие 500 мл дистиллята обрабатывались 100 г NaCl и экстрагировались тремя порциями МХ по 20 мл каждая. Таким образом был получен кроп 2: светло-желтоватое вещество массой 0.46 г, $t_{пл}$ 69-72°C. Последняя порция дистиллята объемом 500 мл ⁷ обрабатывалась аналогично, давая кроп 3 массой 0.20 г и $t_{пл}$ 66-70.5°C. Выход по трем кропам составил 1.29 г (83.7%). Вещество может быть дополнительно перекристаллизовано из бензина, как показано в **Эксперименте 1**.

Примечания

¹ См. **примечание 1 к Эксперименту 1**.

² Можно установить хлоркальциевую трубку.

³ Конструктивно баня описана в **примечании 6 к Эксперименту 1**.

⁴ Нагрев производился на бане с силиконовым маслом. Скорость отгона при температуре бани 184°C составила 100 мл за 50 минут. При увеличении температуры бани и использовании колб большего объема скорость отгона можно значительно увеличить (см. **примечание 14 к Эксперименту 1 главы 1 части V**).

⁵ При этом из прозрачного дистиллята выпадал белый хлопьевидный осадок.

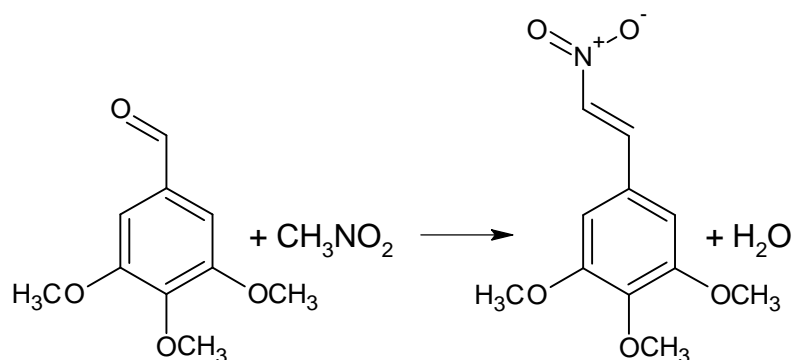
⁶ См. **примечание 11 к Эксперименту 1**.

⁷ Таким образом, всего было собрано 1.5 л дистиллята.

1.3 Регенерация йода

После проведения реакции из неорганического осадка можно регенерировать йод. Осадок осторожно растворяется в разбавленной серной кислоте, раствор фильтруется в случае необходимости и обрабатывается перекисью водорода (см. **главу 3.5.5 части VI**). Для более полной регенерации йода после окончания реакции метилирования можно отогнать остаток непрореагировавшего метилиодида (это будет смесь метилиодида и ацетона) и обработать его спиртовым раствором щелочи (см. **главу 4.7 части VI**). После отстаивания и упаривания остаток иодида можно перевести в йод стандартным образом (см. **главы 3.5.1-3.5.3, 3.5.5 части VI**). Если осадок получается загрязненным органикой, его можно промыть небольшим количеством этанола (если для гидролиза использовался КОН) или этилацетата (если для гидролиза использовался NaOH).

2. Синтез 3,4,5-триметокси-β-нитростирола



2.1 Конденсация с нитрометаном в присутствии катализатора

2.1.1 Ацетат метиламина

В предыдущем практикуме [6] был подробно описан метод конденсации ароматических альдегидов с нитроалканами в присутствии ацетата метиламина, непосредственно получающегося в реакционной смеси из гидрохлорида метиламина и ацетата натрия. Применительно к реакции 3,4,5-триметоксибензальдегида с нитрометаном этот метод дает неплохой выход, однако при этом образуется большое количество побочного продукта. Обычная очистка нитростирола при помощи однократной перекристаллизации из этанола или метанола оказалась в данном случае малоэффективной: при кристаллизации побочный продукт выпадал в виде взвеси вместе с основным продуктом. Побочный продукт представлял собой желтоватое вещество, которое не плавилось до 210°C. При поджигании активно сгорало. Это вещество не являлось соответствующим бензоином, который кристаллизуется из этанола и имеет $t_{пл}$ 148°C [7, стр.416].

Данные по экспериментам с использованием ацетата метиламина представлены в Таблице 1. Увеличение количества катализатора приводит к увеличению количества побочного продукта. Снижение количества катализатора до уровня, когда побочный продукт не обнаруживался, приводило к критическому уменьшению выхода основного продукта. В опыте №19 к смеси добавлялось 1.2% гидрохинона в качестве возможного ингибитора полимеризации. Это не привело к уменьшению побочного продукта. Также оказалось безрезультатным увеличение количества нитрометана (опыт №13 в Таблице 1). Приемлемо снизить содержание побочного продукта можно путем многократной перекристаллизации. В качестве примера в **Эксперименте 1** представлена методика опыта №10 из Таблицы 1.

Таблица 1

№	НМ:ТМБА	MeNH ₃ OAc, %	T, ч	t, °C	D, %	t _{пл} , °C	побочный продукт
2	1	7.22	2.5	80-90	39.8	119-120	++
12	1	1.48	3	76-84	69.9	-	++
4	1	2.76	3	74-78	71.1	120-121	+
11	1	0.83	4	76-84	19.1	-	-
10	1	1.44	4	75-87	73.8	-	++
19 ^a	1	1.76	4	76-90	63.2	-	++
13	2	2.53	4	76-84	57.5	-	++

^a добавка 1.2% гидрохинона

Обозначения в Таблице 1:

НМ:ТМБА - массовое отношение нитрометана к 3,4,5-триметоксибензальдегиду

MeNH₃OAc, % - количество ацетата метиламина в процентах от массы исходного 3,4,5-триметоксибензальдегида

T, ч - время проведения реакции в часах

t, °C - температура нагревательной бани во время реакции

t_{пл}, °C - температура плавления целевого продукта ("-" - не измерялась)

D, % - выход в процентах по отношению к исходному 3,4,5-триметоксибензальдегиду

побочный продукт - визуальная оценка количества побочного продукта ("-" - побочный продукт отсутствует, "+++" - обильное количество побочного продукта)

Тест на наличие побочного продукта осуществляется следующим образом. Полученное вещество растворяется при нагреве до кипения в метаноле. На 1 г берется примерно 7-8 г метанола. Наличие побочного продукта проявляется как муть (т.е. мелкодисперсная взвесь), остающаяся в растворе или возникающая при его охлаждении и кристаллизации основного продукта. Если после охлаждения кристаллизация продукта происходит из прозрачного или слабо мутного раствора, принимаем, что побочный продукт отсутствует.

2.1.2 Ацетат аммония

Альтернативным катализатором данной реакции с успехом выступил ацетат аммония. Ацетат аммония использовался в методике [8]. Выходы при его использовании меньше, но при этом получается принципиально более чистый продукт. Побочный продукт образуется только в случае применения большого количества катализатора (опыт №8 в Таблице 2), что также подтверждается данными [8]. В экспериментах использовался ацетат аммония четырех различных "типов". Первый тип - ацетат аммония, полученный при пропускании сухого аммиака через смесь безводного ацетона и безводной уксусной кислоты. Он использовался в опыте №0 Таблицы 2. Второй тип ацетата аммония получался непосредственно в реакционном растворе *in situ* из аммиачной селитры и ацетата натрия (опыты №1 и №16). Третий тип получался по методике, описанной в *главе 3.2 части VI* и использовался в основной массе экспериментов, представленных в таблице. Последний тип - это высушенный над пентаоксидом фосфора третий тип ацетата аммония, т.е. хорошо обезвоженный продукт (опыт №15). Оптимальный выход был получен при использовании второго типа катализатора (опыт №16). Его методика представлена в **Эксперименте 2**. Учитывая, что максимальный выход был получен при применении смеси аммиачной селитры и ацетата натрия, отдельно два опыта были проведены с добавлением к ацетату аммония (третьего типа) аммиачной селитры (опыт №17) и нитрата натрия (опыт №18). В первом случае произошло уменьшение выхода, во втором выход практически не изменился.

Таблица 2

№	НМ:ТМБА	AcONH ₄ , %	T, ч	t, °C	D, %	t _{пл} , °C	побочный продукт
0	2	4.7 ^a	4	кип.	49	120-121	н.т.
1	1	6.2 ^b	2.5	80-88	14.2	-	н.т.
5	1	2.6	4	70-80	0	-	н.т.
6	1	5.5	4	70-80	16.7	119.5-121	-
7	1	5.4	4	кип.	41.0	120-121	-
8	1	10.6	4	кип.	59.4	120-121	+++
9	2	5.2	4	кип.	41.5	-	-
15	1	5.3 ^c	4	кип.	49.4	-	-
16	1	5.4 ^b	4	кип.	53.2	-	-
17	1	5.4 ^d	4	кип.	32.8	-	н.т.
18	1	5.4 ^e	4	кип.	48.0	-	н.т.

^a Ацетат аммония, полученный при пропускании сухого аммиака через смесь ацетона и безводной уксусной кислоты

^b Смесь нитрата аммония (NH_4NO_3) и ацетата натрия (AcONa) в количествах, требуемых для получения указанного количества ацетата аммония (AcONH_4)

^c Ацетат аммония, просушенный над P_2O_5

^d Добавка 11% NH_4NO_3

^e Добавка 15% NaNO_3

Обозначения в Таблице 2:

НМ:ТМБА - массовое отношение нитрометана к 3,4,5-триметоксибензальдегиду

AcONH₄, % - количество ацетата аммония в процентах от массы исходного 3,4,5-триметоксибензальдегида

T, ч - время проведения реакции в часах

t, °C - температура нагревательной бани во время реакции ("кип." - вода в бане была на грани кипения)

t_{пл}, °C - температура плавления целевого продукта ("- " - не измерялась)

D, % - выход в процентах по отношению к исходному 3,4,5-триметоксибензальдегиду

побочный продукт - визуальная оценка количества побочного продукта ("- " - побочный продукт отсутствует, "+++" - обильное количество побочного продукта, "н.т." - вещество не тестировалось на наличие побочного продукта)

В качестве возможного катализатора был также исследован глицин (аминоуксусная кислота). Смесь 1.1 г исходного альдегида, 1.3 г нитрометана и 0.11 г тонкоизмельченного аптечного глицина 3 часа нагревалось при температуре бани 70-90°C. За это время осадок глицина не растворился. Выход целевого продукта оказался нулевым.

2.1.3 Использование исходных реагентов, синтезированных в рамках данного практикума

Описанные выше эксперименты были выполнены с применением коммерческих образцов нитрометана и 3,4,5-триметоксибензальдегида. При переходе к нитрометану, выделенному из топлива (*глава 2.2 части VI*), и синтезированному из ванилина 3,4,5-триметоксибензальдегиду наблюдается тенденция к снижению выхода. Так при повторении методики **Эксперимента 2** с альдегидом, полученным в **Эксперименте 2 главы 1.2** и нитрометаном, полученным в экспериментах *главы 2.2.1 части VI*, выход продукта снизился до 34.7%. Дополнительная очистка нитрометана (см. **Эксперимент 1 главы 2.2.4 части VI**) позволила немного поднять выход (до 41%) - см. **Эксперимент 3**.

2.1.4 Особенности температуры плавления

В ряде старых ключевых литературных источников температура плавления 3,4,5-триметокси-β-нитростирола указывается в диапазоне 119-122°C: [9] 119-120°C (из этанола), [10] 120-121°C (из этанола), [11] 121-122°C (из этанола). В более современных источниках [12, 13] указывается температура плавления 125.5-126.5°C с аллотропическим переходом при 121-121.5°C.

В большинстве представленных в данной главе экспериментов температура плавления продукта была 120-121°C. При использовании синтезированного из ванилина и очищенного перегонкой с водяным паром 3,4,5-триметоксибензальдегида (см. **Эксперимент 2 главы 1.2**) и нитрометана, полученного в экспериментах *главы 2.2.1 части VI*, в рамках методики **Эксперимента 2** был получен продукт с t_{пл} 125-126°C. После перекристаллизации из метанола температура плавления стала 126-126.5°C. Использование не очищенного перегонкой с водяным паром альдегида приводило к продукту с t_{пл} 117.5-119°C (**Эксперимент 3**).

2.1.5 Экспериментальная часть

Эксперимент 1. Катализатор ацетат метиламина. Коммерческие исходные вещества.

В колбу объемом 10 мл помещалось 2.06 г нитрометана¹, 2.004 г 3,4,5-триметоксибензальдегида¹, 28 мг гидрохлорида метиламина¹ и 26 мг ацетата натрия¹. Устанавливался воздушный обратный холодильник, его верх обжимался фольгой. Смесь перемешивалась 4 часа на магнитной мешалке при нагреве на водяной бане. Температура бани была в диапазоне 75-87°C. Полученная смесь² охлаждалась холодной водой³. При перемешивании добавлялась смесь 8 мл этанола и 2 мл воды⁴. Полученная смесь отстаивалась 30 мин при комнатной температуре. Осадок отфильтровывался, промывался двумя порциями смеси: каждая состояла из 8 мл этанола и 2 мл воды. После сушки было получено желтое вещество массой 1.803 г (73.8%).

Продукт растворялся в смеси 4 г этанола и 13 г ацетона, раствор фильтровался через складчатый бумажный фильтр, фильтр промывался 7 г ацетона. Фильтрат, объединенный с промывочной фракцией, упаривался, давая в остатке вещество массой 1.72 г. Это количество растворялось при нагреве в 5.3 г этанола⁵. Раствор мутный. После охлаждения и отстаивания выпали крупные кристаллы продукта. Мутный маточный раствор декантировался с кристаллического осадка, осадок промывался с последующей декантацией двумя порциями бензина "Калоша" по 7 мл при взмучивании. Масса остатка 1.545 г. Процедура повторялась с 10 г этанола. И раствор, и охлажденный маточник остались мутными. Промывка осуществлялась 2 мл этанола и двумя порциями бензина "Калоша" по 7 мл. Процедура повторялась с 21 мл метанола без промывок. Раствор слабо-мутный, маточник почти прозрачный. Масса остатка около 1 г. Повтор с 4.3 г этанола без промывок дал почти прозрачные раствор и маточник. Масса остатка 964 мг (39.4%).

Примечания

¹ Все реактивы химической квалификации (коммерческие).

² Цвет смеси в конце реакции темно-оранжевый.

³ При этом начиналась кристаллизация.

⁴ Происходило выпадение обильного осадка.

⁵ Использовался стакан объемом 25 мл.

Эксперимент 2. Катализатор ацетат аммония. Коммерческие исходные вещества.

В колбу объемом 10 мл помещалось 1.05 г нитрометана¹, 1.041 г 3,4,5-триметоксибензальдегида¹, 67 мг NH_4NO_3 ² и 60 мг ацетата натрия¹. Устанавливался воздушный обратный холодильник, его верх обжимался фольгой. Смесь перемешивалась 4 часа на магнитной мешалке при нагреве на водяной бане³. Температура бани была в диапазоне 91-100°C. Реакционная колба охлаждалась холодной водой. При перемешивании добавлялась смесь 8 мл этанола и 2 мл воды⁴. Полученная смесь отстаивалась 30 мин при комнатной температуре. Осадок отфильтровывался, промывался смесью 8 мл этанола и 2 мл воды. После сушки получилось желтое вещество массой 675 мг (53.2%)⁵.

Примечания

- ¹ Реактивы химической квалификации (коммерческие).
² Использовалось удобрение "Аммиачная селитра". Должно быть предварительно подсушено при температуре 100°C (плавится при 170°C, не доводить до плавления!) в течение 1 часа и тщательно измельчено в ступке.
³ Цвет смеси в конце реакции коричневый.
⁴ Кристаллизация начиналась примерно через 10 секунд.
⁵ Тест на побочный продукт отрицательный: при растворении продукта в 5.5 г метанола раствор прозрачный. Остаток после перекристаллизации составил 522 мг.

Эксперимент 3. Катализатор ацетат аммония. Синтезированные исходные вещества.

В колбу объемом 10 мл помещалось 0.29 г нитрометана¹, 266 мг 3,4,5-триметоксибензальдегида², 17 мг NH₄NO₃³ и 16 мг ацетата натрия⁴. Устанавливался воздушный обратный холодильник, верх обжимался фольгой. Смесь перемешивалась 4.5 часа на магнитной мешалке при нагреве на водяной бане⁵.⁶ Температура бани была в диапазоне 90-96°C. Реакционная колба охлаждалась холодной водой. При перемешивании добавлялось 3 мл смеси 8 мл этанола и 2 мл воды⁷. Полученная смесь отстаивалась 40 мин в холодильнике. Осадок отфильтровывался, промывался в две порции 2.5 мл смеси 8 мл этанола и 2 мл воды. После сушки получилось желтое вещество массой 133 мг (41.0%)⁸. *t*_{пл} 117.5-119°C.

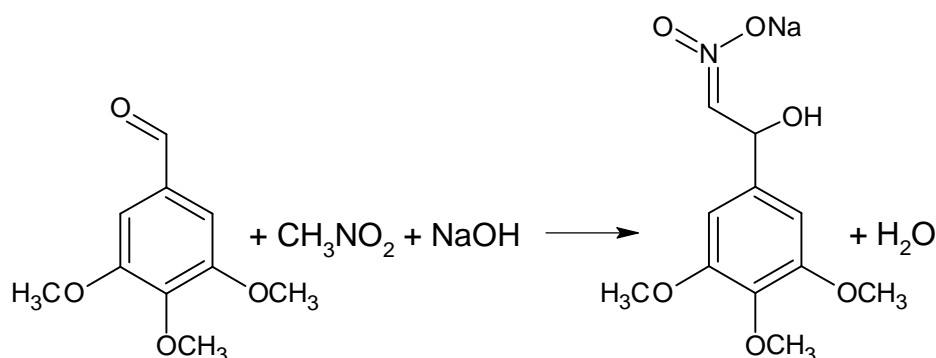
Примечания

- ¹ Доочищенный образец (см. *Эксперимент 1 главы 2.2.4 части VI*).
² Не очищенный с водяным паром. Получен в *Эксперименте 1 главы 1.2*.
³ См. **примечание 2 к Эксперименту 2**.
⁴ Получение см. [6, стр. 95].
⁵ Конструкция см. в *примечании 6 к Эксперименту 1 главы 1.2*.
⁶ Цвет смеси в конце реакции темно-коричневый.
⁷ Кристаллизация начиналась примерно через 40 секунд.
⁸ Тест на побочный продукт отрицательный.

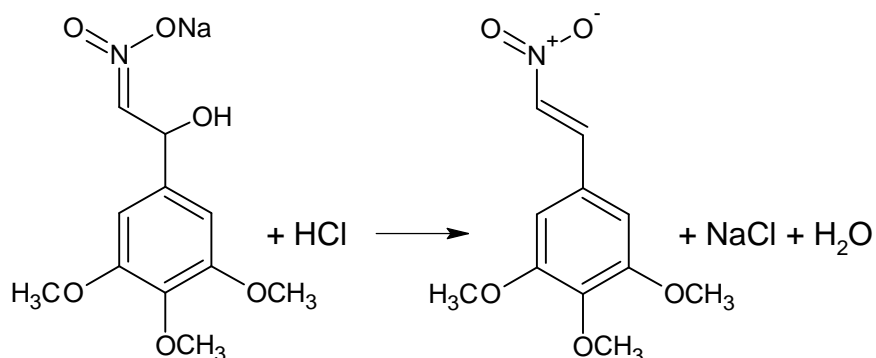
2.2 Метод Тиле

2.2.1 Общие сведения

Метод Тиле [14-19] представляет собой двухстадийный синтез. На первой стадии в результате взаимодействия альдегида с нитрометаном образуется соль изонитропроизводного:



В присутствии минеральной кислоты происходит отщепление бензильного гидроксила и образование нитростирола:



В качестве растворителя для первой реакции используется этанол или метанол. Щелочь может быть натриевая или калиевая. В качестве минеральной кислоты во второй реакции может использоваться разбавленная соляная или серная кислота. Выход при применении исходных реактивов химической квалификации 80-86%.

2.2.2 Условия проведения реакции

Реакция проводится следующим образом. К раствору исходного альдегида и нитрометана (берется с избытком в 1.44-1.50) в спирте медленно добавляется раствор щелочи в спирте или воде. Температура смеси при добавлении не должна превышать 0°C. Щелочь берется в избытке 7-10% от мольного количества нитрометана. Полученный раствор вливается при интенсивном перемешивании в избыток разбавленной минеральной кислоты, охлажденной до -15... -20°C. После отстаивания осадок отфильтровывается, промывается водой и сушится. Полученный продукт, как правило, достаточно чист. Для уверенности его можно перекристаллизовать из этанола или метанола.

Концентрация минеральной кислоты должна быть такая, чтобы не замерзала при температуре, до которой ее предварительно охлаждают. При использовании стандартной морозилки с температурой -18°C достаточно использовать соляную кислоту с концентрацией 11-12%. Серную кислоту можно использовать с концентрацией не ниже 26% (температура замерзания около -24°C, [20]). С практической точки зрения проще использовать непосредственно 36%-ю кислоту (электролит для автомобильных аккумуляторов, температура замерзания около -65°C, [20]).

С увеличением температуры кислоты при добавлении раствора соли изонитропроизводного выход нитростирола падает. Так при +10°C выход составляет 60-70%. Также, если вместо быстрого смешения с кислотой на высоких оборотах мешалки производить постепенное добавление (по каплям, небольшими порциями или струйкой) выход также снижался до 70-80%.

Применение соляной кислоты позволяет провести вторую фазу синтеза более быстро, а также несколько упрощает выделение продукта.

Данная методика проведения реакции была разработана, чтобы максимально снизить технологические затраты на синтез и обеспечить хорошую повторяемость. Подробно методика представлена в подразделе **Описание методики**.

Для иллюстрации методики выбран ряд экспериментов, использующих различные комбинации вспомогательных реагентов. Чтобы удобнее было ориентироваться, они сведены в следующую таблицу:

Таблица 3

Эксперимент №	Основание	Спирт	Кислота	D, %
Эксперимент 1	КОН	метанол	HCl	80.0
Эксперимент 2	КОН	этанол	HCl	84.4
Эксперимент 3	NaOH	метанол	HCl	83.8
Эксперимент 4	NaOH	метанол	H ₂ SO ₄	81.8
Эксперимент 5	NaOH	этанол	HCl	82.8
Эксперимент 6	NaOH	этанол	H ₂ SO ₄	86.0

2.2.3 Использование исходных реагентов, синтезированных в рамках данного практикума

Аналогично экспериментам предыдущей главы основные исследования метода Тиле были выполнены с применением коммерческих образцов нитрометана и 3,4,5-триметоксибензальдегида. И точно также при переходе к нитрометану, выделенному из топлива, и синтезированному из ванилина 3,4,5-триметоксибензальдегиду наблюдалось снижение выхода.

В следующей таблице представлены выходы продукта при применении исходных реагентов, взятых в различных комбинациях. 3,4,5-триметоксибензальдегид был получен в рамках *Эксперимента 1 главы 1.2* и не очищался с водяным паром. Нитрометан был выделен в рамках экспериментов *главы 2.2.1 части VI*. Конденсация проводилась по методике **Экспериментов 6, 7**.

Таблица 4

3,4,5-ТМБА	MeNO ₂	D, %
коммерческий	коммерческий	86.0
синтезированный	из топлива	64.7
коммерческий	из топлива	51.3
синтезированный	коммерческий	75.6

Таким образом, при применении синтезированных исходных реагентов выход снижался с 86% до 64%. Описание опыта представлено в **Эксперименте 7**. Двукратное увеличение количества нитрометана приводило к дополнительному снижению выхода до 60%. Возможно, при применении альдегида очищенного перегонкой с водяным паром и дополнительно очищенного нитрометана (см. *Эксперимент 1 главы 2.2.4 части VI*) выход будет лучше.

2.2.4 Метод Тиле применительно к конденсации с нитроэтаном

Попытка конденсации пипероналя с нитроэтаном (см. [6, стр. 44]) была безуспешной.

2.2.5 Экспериментальная часть

Описание методики

Предварительная подготовка

В морозильнике с температурой около -18°C охлаждаем в закрытом сосуде 30 г 11-12%-й соляной кислоты или 40 г 36%-й серной кислоты. Также в морозильник помещаем стакан объемом 100 мл, обернутый по боковой стенке тканью (слой ткани около 1 см толщиной). В стакан помещаем якорь магнитной мешалки (по размеру близкий к диаметру дна стакана).

Там же в морозильнике готовим лед для охлаждающей смеси.

Для того чтобы все качественно охладилось, желательно эту подготовку сделать не менее чем за 12 часов от начала проведения реакции.

Непосредственно перед проведением реакции в колбе объемом 10 мл готовим раствор щелочи. Мольное количество щелочи должно быть примерно на 7-10% выше используемого мольного количества нитрометана. В данной методике количество нитрометана по отношению к альдегиду нормируется (см. ниже), и в соответствии с этим на 1 г 3,4,5-триметоксибензальдегида берем 337 - 340 мг 97%-го NaOH или 539 - 544 мг 85%-го KOH. Далее по тексту все количества будут также привязаны к 1 г 3,4,5-триметоксибензальдегида.

Если предполагается использовать в качестве основного растворителя этиловый спирт, а в качестве основания NaOH, то растворяем NaOH в воде массой 3.0 г (см. **примечание 1 к Эксперименту 5**). В других случаях используем для растворения щелочи водно-спиртовую смесь. Для этого растворяем щелочь в примерно равном по массе количестве воды и добавляем спирт. Метанол хорошо смешивается с водной щелочью, и если он используется в качестве спирта, его количество должно быть 1.3-1.5 г. Этанол смешивается хуже и для получения гомогенного раствора потребуется 1.5-2.0 г (если смесь все еще двухфазная следует добавлять этанол до получения однородного раствора).

Раствор щелочи следует охладить. Если использовался водно-спиртовой раствор, то достаточно охладить холодной водой. Просто водный раствор из-за большей теплоемкости желательнее охладить в смеси лед-NaCl.

Получение раствора соли изонитропроизводного

В колбу объемом 10 мл помещаем 1.00 г 3,4,5-триметоксибензальдегида, 1.44-1.50 молярный избыток нитрометана (462-468 мг) и 3-3.5 г метанола или этанола. Растворяем альдегид при взбалтывании колбы круговыми движениями и подогреве водой с температурой 50-60°C. После полного растворения охлаждаем колбу холодной водой и помещаем в баню с охлаждающей смесью (кусочки льда + поваренная соль), установленную на магнитной мешалке. Устанавливаем щуп градусника для измерения температуры реакционной смеси, включаем мешалку. Ждем, пока температура смеси не опустится ниже -2°C. При этом происходит выпадение рыхлого белого осадка.

Начинаем постепенно порциями по каплям добавлять раствор щелочи, стараясь попасть в геометрический центр перемешивания. Первые порции должны быть не более 0.1 мл, иначе происходит сильный скачок температуры. После добавления каждой порции (по крайней мере для первых порций) ждем, пока температура опустится ниже -2°C. Стараемся, чтобы температура не поднималась выше 0°C, небольшой плюс вполне допустим (до +3°C нареканий нет). Остаток щелочи вымываем (тоже порционно, чтобы не перегреть) в реакционную смесь, ополоснув колбу небольшим количеством (около 1 мл) воды (или спирта). Перемешиваем смесь 15 минут, оставляя ее в охлаждающей бане. За это время белый осадок должен полностью раствориться, давая бледно-желтый прозрачный раствор. Для случая этанол-NaOH добавляем 3 мл воды и перемешиваем еще 5 минут, при этом раствор должен стать или полностью прозрачным или с небольшим количеством взвеси. Если нерастворившегося вещества осталось много, то выход может радикально снизиться. Извлекаем из колбы якорь магнитной мешалки и оставляем раствор в охлаждающей смеси.

Получение нитростирола

Непосредственно после получения раствора изонитропроизводного быстро производим следующие действия. Из морозильника извлекаем стакан с якорем магнитной мешалки, наливаем в него охлажденную в морозильнике кислоту. Ставим на магнитную мешалку (через толстую ткань, чтобы теплоизолировать дно), включаем мешалку на быстрые обороты и выливаем в перемешиваемую кислоту реакционную смесь всю и сразу. Для соляной ки-

слоты смесь густеет практически сразу, превращаясь в желтую сметанообразную массу, при использовании серной кислоты смесь густеет через 3-4 секунды. Магнитная мешалка теряет эффективность, поэтому продолжаем перемешивание шпателем в течение полминуты. Остаток из колбы вымываем в кислоту небольшим количеством воды (около 2 мл), продолжая перемешивание. Добавляем 15 мл воды (можно ей промыть якорь от мешалки), перемешиваем шпателем еще полминуты. Закрываем стакан сверху фольгой и ставим на отстаивание в холодильник (+12°C). Ждем, пока исходная желтая смесь разделится - осадок должен всплыть в виде творожистой желтой кристаллической массы, внизу должна быть прозрачная желтая водная фаза. Для разделения при использовании соляной кислоты требуется около 1 часа (следует оставить на 3 часа), для разделения при использовании серной кислоты может потребоваться более 10 часов (следует оставить на 15 часов). При отстаивании в холодильнике происходит укрупнение кристаллов, что удобно при фильтровании через крупнопористый фильтр Шотта.

Смесь фильтруется под вакуумом через фильтр Шотта (фильтрация может замедляться из-за уплотнения осадка). Если вначале в фильтрат просачивается часть осадка, то продолжаем фильтрацию, пока не начнет стекать прозрачный фильтрат, после чего полученный фильтрат повторно фильтруется через тот же фильтр.

Промываем осадок 30 мл воды в 5 порций при тщательном взмучивании на фильтре. После последней порции, если использовали серную кислоту, контролируем pH, и если фильтрат кислый, продолжаем промывку водой до нейтральной реакции. Дополнительно промываем осадок двумя порциями по 5 мл смеси 8 мл этанола и 2 мл воды при тщательном взмучивании. Осадок сушим на воздухе. Таким образом получаем первый кроп продукта.

Все фильтраты объединяем, тщательно перемешиваем шпателем, полученный мутный раствор оставляем на 15 минут при комнатной температуре, при этом образующийся хлопьеобразный осадок оседает на дно. Фильтруем, промываем двумя порциями по 1 мл смеси 8 мл этанола и 2 мл воды (если использовалась серная кислота, предварительно промываем водой до нейтральной реакции). Таким образом получаем второй кроп кристаллов (как правило маленький, им можно пренебречь).

Вещество может быть дополнительно очищено перекристаллизацией. Перекристаллизовать можно из метанола (на 1 г продукта 10 мл метанола, остаточная растворимость примерно 10 мг/мл при +12°C и 16 мг/мл при +22°C) или этанола (на 1 г продукта 5 мл 95-96%-го этанола, остаточная растворимость при +22°C составляет примерно 14 мг/мл).

Эксперимент 1. Метод Тиле. Система КОН-метанол-HCl

Готовился раствор 0.527 г 87%-го КОН (8.17 ммоль) в 1.33 г метанола.

В грушевидную колбу объемом 10 мл помещалось 1.005 г 3,4,5-триметоксибензальдегида¹ (5.12 ммоль), 462 мг нитрометана¹ (7.57 ммоль) и 3.03 г метанола. Смесь перемешивалась до полного растворения альдегида². Колба охлаждалась в смеси лед-NaCl. При этом выпадал белый осадок, скапливавшийся на поверхности. Осадок распределялся по объему раствора с помощью перемешивания шпателем. Добавлялся раствор щелочи с такой скоростью, чтобы температура смеси не превышала 0°C³. Остаток щелочи вымывался

1.3 мл метанола. Перемешивание в ледяной бане продолжалось еще 15 минут^{4, 5}. Полученный раствор вливался в 30 г охлажденной до -18°C смеси концентрированной соляной кислоты и воды (1:1 по объему)⁶ при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. Остаток вымывался 2 мл метанола. Магнитная мешалка стопорилась из-за выпадавшего осадка и перемешивание продолжалось еще полминуты с помощью шпателя. Вынимался якорь магнитной мешалки, прилипший продукт смывался 20 мл воды в реакционную смесь. Смесь отстаивалась 20 минут, фильтровалась⁷. Осадок промывался 30 мл воды и далее в две порции смесью 8 мл этанола и 2 мл воды. После сушки получено 957 мг продукта. Фильтрат, объединенный с промывочными фракциями, фильтровался еще раз, давая дополнительно 24 мг. Общий выход 981 мг (80%) мелкодисперсного желтого кристаллического порошка.

Примечания

¹ Препараты химической квалификации (коммерческие).

² На это ушло 20 минут. Температура окружающей среды 25°C .

³ Всего на добавление ушло 8 минут.

⁴ Температура смеси в конце составляла -4°C .

⁵ Перед этим следует не забыть вынуть якорь магнитной мешалки из реакционной колбы.

⁶ После добавления температура поднялась до -9°C .

⁷ Фильтрацию следует вести так, чтобы не допускать исчезновения слоя жидкости над осадком. Часть продукта просачивалась через фильтр, поэтому, не извлекая осадок, производилась повторная фильтрация через тот же фильтр.

Эксперимент 2. Метод Тиле. Система КОН-этанол-HCl

Готовился раствор 0.532 г 87%-го КОН (8.24 ммоль) в 0.55 г воды. При перемешивании добавлялось 1.74 г этанола^{1, 3}.

Повторялись условия **Эксперимента 1** с 1.000 г 3,4,5-триметоксибензальдегида² (5.10 ммоль), 465 мг нитрометана² (7.61 ммоль) и 3.55 г этанола³. На добавление щелочи ушло 9 минут. Для вымывания использовалось 1.2 мл этанола. Начальная температура соляной кислоты была -16°C ⁴. Для вымывания остатка использовалось 2 мл этанола. Магнитная мешалка стопорилась из-за выпадавшего осадка и перемешивание продолжалось еще полминуты с помощью шпателя. Вынимался якорь магнитной мешалки, прилипший продукт смывался 15 мл воды в реакционную смесь. Смесь отстаивалась 1 час 10 минут в холодильнике, фильтровалась. Осадок промывался 30 мл воды и далее в две порции смесью 8 мл этанола и 2 мл воды. После сушки получено 989 мг продукта. Фильтрат, объединенный с промывочными фракциями, тщательно перемешивался, отстаивался 15 минут и фильтровался еще раз, давая дополнительно 41 мг. Общий выход 1030 мг (84.4%) мелкодисперсного желтого кристаллического порошка.

Примечания

¹ Гомогенный раствор был получен после добавления первых 1.27 г этанола.

² Препараты химической квалификации (коммерческие).

³ Питьевой спирт 95%.

⁴ После добавления температура поднялась до -6°C .

Эксперимент 3. Метод Тиле. Система NaOH-метанол-HCl

Готовился раствор 0.334 г 97%-го NaOH (8.10 ммоль) в 0.35 г воды. При перемешивании добавлялось 1.58 г метанола¹.

Повторялись условия **Эксперимента 1** с 1.001 г 3,4,5-триметоксибензальдегида² (5.10 ммоль), 466 мг нитрометана² (7.63 ммоль) и 3.05 г метанола³. На добавление щелочи ушло 8 минут. Для вымывания использовалось 0.8 мл метанола. Начальная температура соляной кислоты была -16°C ⁴. Для вымывания остатка использовалось 2 мл метанола. Магнитная мешалка остановилась из-за выпавшего осадка и перемешивание продолжалось еще полминуты с помощью шпателя. Вынимался якорь магнитной мешалки, прилипший продукт смывался 15 мл воды в реакционную смесь. Смесь отстаивалась 1 час 10 минут в холодильнике, фильтровалась. Осадок промывался 30 мл воды и далее в две порции смесью 8 мл этанола и 2 мл воды. После сушки получено 989 мг. Фильтрат, объединенный с промывочными фракциями, тщательно перемешивался, отстаивался 15 минут и фильтровался еще раз, давая дополнительно 34 мг. Общий выход 1023 мг (83.8%) мелкодисперсного желтого кристаллического порошка.

Примечания

¹ Метанол из топлива (см. главу 2.1.2 части VI).

² Препараты химической квалификации (коммерческие).

³ Чтобы ускорить растворение альдегида, производился нагрев горячей водой из под крана (55°C). При этом на растворение ушла 1 минута 20 секунд при несильном взбалтывании колбы.

⁴ После добавления температура поднялась до -8°C .

Эксперимент 4. Метод Тиле. Система NaOH-метанол- H_2SO_4

Готовился раствор 0.340 г 97%-го NaOH (8.24 ммоль) в 0.38 г воды. При перемешивании добавлялось 1.50 г метанола¹.

Повторялись условия **Эксперимента 3** с 1.001 г 3,4,5-триметоксибензальдегида² (5.10 ммоль), 467 мг нитрометана² (7.65 ммоль) и 3.03 г метанола. На добавление щелочи ушло 8.5 минут. Для вымывания использовалось 0.5 мл метанола. Реакционная смесь вливалась в 40 г охлажденной до -17°C 36%-й серной кислоты^{3, 4} при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. Загустение массы произошло примерно через 3-4 секунды. Смесь отстаивалась 1 час 10 минут в холодильнике, фильтровалась⁵. Осадок промывался водой до нейтральной реакции и далее смесью 8 мл этанола и 2 мл воды. После сушки получено 965 мг продукта. Фильтрат, объединенный с промывочными фракциями, дал дополнительно 33 мг. Общий выход 998 мг (81.8%) мелкодисперсного желтого кристаллического порошка с $t_{\text{пл}} 119.5-120.5^{\circ}\text{C}$.

Примечания

¹ См. примечание 1 к Эксперименту 3.

² Препараты химической квалификации (коммерческие).

³ Электролит для автомобильных аккумуляторов.

⁴ После добавления температура поднялась до -11°C .

⁵ См. примечание 7 к Эксперименту 1.

Эксперимент 5. Метод Тиле. Система NaOH-этанол-HCl

Готовился раствор 171 мг 97%-го NaOH (4.14 ммоль) в 1.52 г воды¹.

Повторялись условия **Эксперимента 1** с 500 мг 3,4,5-триметоксибензальдегида² (2.59 ммоль), 228 мг нитрометана² (3.73 ммоль) и 1.79 г этанола^{3, 4}. На добавление щелочи ушло 19 минут⁵. Для вымывания использовалось 0.6 г воды¹. Для полного растворения осадка потребовалось добавить еще 0.4 мл воды¹. Начальная температура соляной кислоты была -16°C ⁶. Вымывание остатка производилось двумя порциями по 1.5 мл воды. Осадок забивал раствор, но мешалка продолжала работать. Перемешивание продолжалось еще 1 минуту. Вынимался якорь магнитной мешалки, прилипший продукт смывался 7 мл воды в реакционную смесь. Смесь отстаивалась 4 часа в холодильнике⁷, фильтровалась. Осадок промывался 15 мл воды и далее в две порции смесью 8 мл этанола и 2 мл воды. Фильтрат, объединенный с промывочными фракциями, тщательно перемешивался, отстаивался 15 минут и фильтровался еще раз, давая дополнительное количество вещества. Общий выход 505 мг (82.8%) мелкодисперсного желтого кристаллического порошка $t_{\text{пл}}$ 119.5-120.5 $^{\circ}\text{C}$.

Примечания

¹ Натриевая соль получающегося изонитропроизводного растворима в воде, но, вероятно, плохо растворима в этаноле, поэтому при ее получении используется по возможности большое количество воды. Также для ее полного растворения требуется добавление воды в конце реакции.

² Препараты химической квалификации (коммерческие).

³ Питьевой спирт 95%.

⁴ Чтобы ускорить растворение альдегида, производился нагрев горячей водой из под крана (55 $^{\circ}\text{C}$).

⁵ При использовании водной щелочи время пока реакционная смесь снова остынет после добавления очередной порции увеличивается.

⁶ После добавления температура поднялась до -7°C .

⁷ До расслоения. Наверху творожистая кристаллическая масса.

Эксперимент 6. Метод Тиле. Система NaOH-этанол-H₂SO₄

Готовился раствор 337 мг 97%-го NaOH (8.17 ммоль) в 3.09 г воды¹.

Повторялись условия **Эксперимента 5** с 1.003 г 3,4,5-триметоксибензальдегида² (5.11 ммоль), 468 мг нитрометана² (7.66 ммоль) и 3.14 г этанола^{3, 4}. На добавление щелочи ушло 15 минут⁵. Для вымывания использовалось 1 мл воды¹. Для полного растворения осадка потребовалось добавить еще 3 мл воды¹. Использовалось 40 г охлажденной до -16°C 36%-й серной кислоты^{6, 7}. Вымывание остатка производилось двумя порциями по 1.5 мл воды. Осадок забивал раствор, мешалка стопорилась, перемешивание продолжалось еще полминуты шпателем. Вынимался якорь магнитной мешалки, прилипший продукт смывался 15 мл воды в реакционную смесь. Смесь отстаивалась 16 часов в холодильнике⁸, фильтровалась⁹. Осадок промывался водой до нейтральной реакции (потребовалось 30 мл в 5 порций) и далее в две порции смесью 8 мл этанола и 2 мл воды. После сушки получено 997 мг вещества с $t_{\text{пл}}$ 119.0-119.5 $^{\circ}\text{C}$. Фильтрат, объединенный с промывочными фракциями давал дополнительно 55 мг вещества с $t_{\text{пл}}$ 118.5-119.0 $^{\circ}\text{C}$. Общий выход 1052 мг (86.0%) мелкодисперсного желтого кристаллического порошка.

Примечания

- ¹ См. **примечание 1 к Эксперименту 5**.
² Препараты химической квалификации (коммерческие).
³ Питьевой спирт 95%.
⁴ Чтобы ускорить растворение альдегида, производился нагрев горячей водой из под крана (55.0°C).
⁵ См. **примечание 5 к Эксперименту 5**.
⁶ Электролит для автомобильных аккумуляторов.
⁷ После добавления температура поднялась до -9°C.
⁸ Через 1 час отстаивания разделения нет, через 3 часа верхний отделившийся слой был толщиной около 1 мм, через 7 часов верхний слой был около 7 мм.
⁹ См. **примечание 7 к Эксперименту 1**.

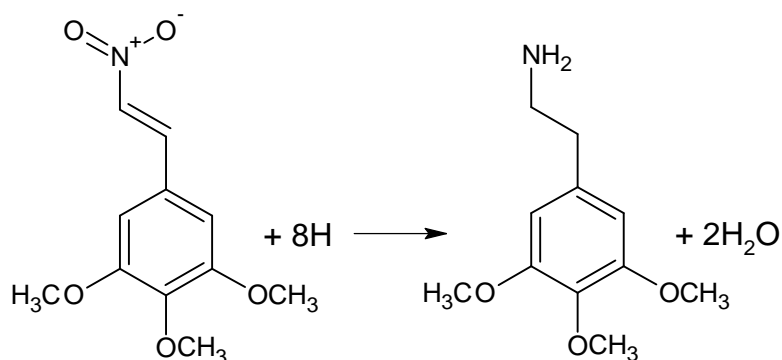
Эксперимент 7. Метод Тиле. Система NaOH-этанол-H₂SO₄. Синтезированные исходные вещества

В круглодонную колбу объемом 10 мл помещалось 1.003 г 3,4,5-триметоксибензальдегида¹, 473 мг нитрометана² и 3.03 г этанола³. Смесь нагревалась горячей водой до растворения альдегида. Колба охлаждалась в смеси лед-NaCl. Добавлялся раствор 340 мг NaOH в 3.21 г дистиллированной воды с такой скоростью, чтобы температура смеси не превышала 0°C. Остаток щелочи вымывался 1 мл воды. Перемешивание в ледяной бане продолжалось еще 15 минут. Раствор мутный. Добавлялось еще 3 мл воды и смесь дополнительно перемешивалась 5 минут. Раствор остался мутным. Полученный раствор вливался в 40 г охлажденной до -16°C 36%-й серной кислоты при интенсивном перемешивании. Перемешивание продолжалось еще 1 минуту. Смесь оставлялась на 16 часов в холодильнике. Осадок отфильтровывался, промывался водой до нейтральной реакции (потребовалось 70 мл воды) и далее в две порции смесью 8 мл этанола и 2 мл воды. После сушки получено 780 мг желтого мелкокристаллического вещества с $t_{пл}$ 119-119.5°C. Фильтрат, объединенный с промывочными фракциями, отстаивался, давая еще 12 мг оранжевого мелкокристаллического вещества с $t_{пл}$ 115-117.5°C. Общий выход 792 мг (64.7%).

Примечания

- ¹ Был получен по методике **Эксперимента 1 главы 1.2**
² Получение см. **главу 2.2.1 части VI**
³ Питьевой спирт 95%.

3. Синтез 3,4,5-триметокси-β-фенилэтиламина



В данном практикуме я провел ряд экспериментов по исследованию восстановления 3,4,5-триметокси- β -нитростирола некоторыми доступными в бытовом отношении металлами в кислой среде. В качестве металлов были выбраны: магний, алюминий, железо и цинк. Отрицательный результат был получен только с магнием. С железом выход составил 11%, с цинком 33% и с алюминием 47%.

Также был попробован двухстадийный синтез через соответствующий альдоксим. В качестве восстановителей для альдоксима были испытаны хлористое олово и литий. Этот подход не дал практического результата.

3.1 Восстановление магнием

Магний использовался в виде стружки. На 1 г нитростирола использовалось 1.13 г Mg, 7 г 70%-й уксусной кислоты и 10 г ИПС. Магний добавлялся при перемешивании порциями в течение 1.5 часов. Выход целевого продукта оказался нулевым.

3.2 Восстановление алюминием

Стандартное восстановление алюминиевой амальгамой в уксусной кислоте [6, стр. 47-57] дало выход 47%. Детали синтеза см. в **Эксперименте 1**.

Попытка проведения реакции при контроле температуры (с помощью охлаждающей бани температура смеси поддерживалась не выше 40°C) привела к снижению выхода до 32%.

При восстановлении алюминием следует обратить внимание на то, что в безводной среде реакция не идет. Так после прибавления нитрата ртути к смеси 1.0 г нитростирола, 1.2 г алюминиевой фольги, 4.3 г безводной уксусной кислоты и 11 г ИПС в течение следующих 25 минут при периодическом нагреве реакция так и не началась. Постепенное добавление воды к смеси не приводило к началу реакции, пока количество воды не достигло 1 мл. При этом выход целевого продукта составил всего 30%.

Использование **не** амальгамированного алюминия в смеси концентрированной соляной кислоты и ИПС дало нулевой выход. Здесь на 1 г нитростирола использовалось 1.2 г Al, 14 г соляной кислоты и 14 г ИПС. Добавление исходного вещества и алюминия производилось порциями в течение одного часа с четвертью. Температура смеси поддерживалась не выше 15°C.

Использование пары алюминий-медь в уксуснокислой среде дало выход всего 6%. На 1 г нитростирола использовалось 8.3 г безводной уксусной кислоты, 14 г ИПС, 1.3 г Al и раствор 0.6 г медного купороса (в пересчете на безводное вещество) в 2.5 г воды (содержание меди в металлической паре составило около 16%).

3.3 Восстановление железом

Восстановление железом 3,4,5-триметокси- β -нитростирола до соответствующего амина описано в [21]. Заявленный выход 72%. В литературной методике приведены некорректные данные по количеству железа: на 3 ммоль нитроалкена используется 6 ммоль железа, в то время как даже просто теоретически, принимая, что железо окисляется до двухвалентного состояния, требуется 12 ммоль. Также не уточняется ни тип, ни размер частиц применяемого железа.

Повтор методики с корректным количеством химически восстановленного железа (см. [6, стр. 175-176]) железа дал выход всего 11%.

3.4 Восстановление цинком

Восстановление цинковой пылью в соляной кислоте ряда нитростирола до соответствующих аминов описано в [22, 23]. Приведу пример из [22]:

3,5-диметокси-4-аллилокси-β-фенилэтиламин

5.31 г 3,5-диметокси-4-аллилокси-β-нитростирола (0.02 моль) и 16.5 г цинкового порошка поочередно добавляли небольшими порциями к охлаждаемой льдом смеси из 42 мл концентрированной соляной кислоты и 42 мл этанола при перемешивании в течение 75 минут при 5°C. Затем смесь перемешивали в течение 1 часа при температуре, постепенно повышающейся от 5 до 10 °C, и 2 часа при 10-12 °C. По каплям в течение 1 часа при температуре смеси от 10 до 15°C добавляли 12.5 мл концентрированной соляной кислоты, в течение следующего часа добавляли еще 3 г порошка цинка и, наконец, в течение 1.5 часов перемешивали при 15-20°C. Через 12 часов неиспользованный цинк отфильтровали и промыли 23 мл воды. Прозрачный фильтрат дважды встряхивали с 23 мл бензола для удаления неосновных побочных продуктов.

Раствор 75 г NaOH в 125 мл воды добавляли медленно и при охлаждении к отделенной нижней водной фазе, причем выпадавший вначале $Zn(OH)_2$ растворялся почти полностью. Осажденный маслянистый амин четыре раза экстрагировали по 25 мл бензола. Отделенные и объединенные бензольные вытяжки дважды встряхивали с 25 мл воды и фильтровали после выдерживания и разделения.

Бензол отгоняли из прозрачного желтоватого фильтрата - в конце под вакуумом 10 торр. Остаток в количестве 4.05 г затвердевал в почти бесцветную кристаллическую массу с $t_{пл}$ 47 °C. Амин растворяли в растворе 2 г 50%-й H_2SO_4 в 45 мл воды, полученный раствор дважды встряхивали с 15 мл бензола, разделяли. Водную фазу фильтровали, добавляли раствор 1.2 г раствора NaOH в 2 мл воды, выделившееся масло четырехкратно экстрагировали по 20 мл бензола. Объединенные бензольные экстракты встряхивали с 20 мл воды, фильтровали и освобождали от бензола перегонкой - в конце в вакууме 10 торр. Было получено 3.88 г амина в виде темного бесцветного масла, которое при охлаждении затвердевало в кристаллическую массу с $t_{пл}$ 49-50°C. Этот свободный амин перекристаллизовывали из горячего n-гексана (1:10) с получением кристаллов с $t_{пл}$ 50-51°C (после сушки примерно при 5 торр над KOH). Вещество мало растворяется в воде и холодном петролейном эфире, хорошо в обычных органических растворителях.

3.56 г амина растворяли в 16 мл 96% этанола, добавляли при перемешивании 1.48 г 50%-й серной кислоты и 6 мл этанола. Полученную суспензию кристаллов нагревали на водяной бане. После охлаждения отфильтрованные отсыиванием кристаллы промывали 15 мл 96% этанола и сушили при 60°C. Было получено 4.20 г (75%) бесцветных глянцевых кристаллов. Это вещество хорошо растворяется в горячем, мало в холодном этаноле, хорошо растворимо в воде, мало-растворимо в эфире. Не растворяется в бензоле. После перекристаллизации из горячего 96% -го этанола (1:10) были получены крупные блестящие перламутровые и тонкие симметричные пластинчатые кристаллы, которые после сушки над H_2SO_4 при 5 торр показали $t_{пл}$ 200-204 °C (с разложением) и представляли собой дигидрат следующей формулы: $2(C_{13}H_{19}NO_3)H_2SO_4 \cdot 2H_2O$.*

* Расчет показывает величину 69% (примеч. перев.).

Учитывая, что цинковая пыль не является широкодоступным в бытовом отношении реактивом, в своих опытах я попробовал заменить ее на пористый цинк, получаемый в результате восстановления гидроокиси цинка в щелочной среде алюминиевой фольгой по методике, детально описанной в [6, стр. 131-136].

Методика [22] была несколько упрощена. К смеси 1 г 3,4,5-триметокси-β-нитростирола, 13 г ИПС и 22 г концентрированной соляной кислоты при 0°C порциями в течение 22 минут добавлялось 18 г влажного цинкового шлама, содержащего примерно 5.2 г цинка. После перемешивания в течение 3-х часов и стандартной обработки было получен выход 20.7% целевого продукта. В отличие от оригинальной методики нитростирол вводился в реакционную смесь весь сразу, этанол был заменен на ИПС и в реакционной смеси было больше воды из-за того цинк вводился в реакцию в виде влажного шлама. Наименее вероятно, что на уменьшение выхода повлияла замена этанола изопропанолом. Остальные изменения могли в той или иной степени ухудшить выход.

Улучшить выход при применении пористого цинка позволила замена соляной кислоты на уксусную. При этом методика получилась более простой: смесь нитростирола, ИПС, уксусной кислоты и цинкового шлама перемешивается при комнатной температуре в течение 12 часов. Выход при этом составляет 32-36%. Подробно методика с применением 70%-й уксусной кислоты представлена в **Эксперименте 3**.

Применение 100%-й уксусной кислоты, удвоение количества цинка (и, следовательно, количества воды в реакционной смеси) или уксусной кислоты, проведение реакции при пониженной тем-

пературе (не допуская превышения 20°C) или использование пары цинк-серебро (3% Ag) не приводило к заметному изменению выхода.

Добавлении цинка по частям приводило к снижению выхода до 30%. Проведение реакции в безводной среде (цинковый шлам предварительно промывался ИПС) снижало выход до 23%. Применение пары цинк-медь (15% Cu) снижало выход до 22%. Уменьшение времени реакции до 1 ч или проведение реакции при повышенной температуре (кипящая водяная баня) снижало выход до 29%.

Продукт может быть выделен в виде гидрохлорида или в виде сульфата. Гидрохлорид получается стандартным образом при прибавлении концентрированной соляной кислоты к раствору основания в ацетоне. При этом получается белый кристаллический порошок с $t_{пл}$ 185-186°C. По литературным данным температура плавления для гидрохлорида 184°C [18, 26, 27], 184-185.5°C [24], 180-181°C [11], 181°C [25].

Несколько удобнее выделять вещество в виде сульфата. К раствору основания в этаноле или ИПС добавляется серная кислота (в данном практикуме использовалась 80%-я серная кислота, полученная из электролита для автомобильных аккумуляторов по методике [6, стр. 139]). При этом вещество быстро и более полно кристаллизуется (не требуются дополнительные упаривания и кристаллизации, как в случае с гидрохлоридом). При подкислении желательно не сильно превышать стехиометрическое количество кислоты, требуемое для образования нейтрального сульфата. В [22] эта рекомендация сформулирована следующим образом:

"... При получении сульфатов алкоксилированных β -фенилэтиламинов необходимо строго соблюдать заявленную стехиометрию серной кислоты, поскольку ее избыток дает легко растворимые и плохо выделяемые гидросульфаты. ..."

В нашем случае это означает, что подкислять следует по каплям, контролируя кислотность среды по универсальной индикаторной бумаге. Прекращать подкисление следует после достижения слабокислой среды.

Если требуется перекристаллизация из этанола, можно пользоваться следующей оценкой растворимости сульфата:

- при кипении: ~ 1.0 г на 100 мл 96%-го этанола
- при 26°C: ~ 0.29 г на 100 мл 96%-го этанола

В воде растворимость сульфата не хуже 66 мг на 1 мл, но растворяется относительно медленно. Гидросульфат, по-видимому, растворяется в воде легко.

Образующийся в данной реакции побочный продукт (он вымывается при промывке кислого водного раствора хлористым метиленом) не восстанавливается амальгамированным алюминием. Таким образом, он не содержит или содержит мало исходного нитростирола и это, вероятно, не оксим. Этот продукт вымывается водой, т.е. он относительно полярный.

Метод восстановления цинком более трудоемкий, чем восстановление амальгамой алюминия и дает меньший выход. Но, несмотря на это, использование данного метода предоставляет возможность избавиться от применения в синтезе токсичной ртути.

К сожалению, данный метод, вероятно, не подходит для восстановления нитропропенов. Так повторение условий **Эксперимента 3** для 1-(3-метокси-4,5-метилendioксифенил)-2-нитропропена (см. главу 3 части V) не дало практического результата.

3.5 Двухстадийный синтез через альдоксим

На первой стадии синтезировался альдоксим по методу [28].

Смесь 0.503 г 3,4,5-триметокси- β -нитростирола, 1.256 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (синтезирован по методу [6, стр.176-177]) и 6 мл ЭА перемешивалась 2.5 часа. Добавлялось 5 мл ЭА и раствор 1.0 г NaHCO_3 в 15 мл дистиллированной воды. После встряхивания смесь фильтровалась на воронке Бюхнера, осадок про-

мывался двумя порциями ЭА по 5 мл каждая. Органическая фаза отделялась, водная экстрагировалась 3 мл ЭА. Объединенные органическая фаза, промывки и экстракт сушились $MgSO_4$ и упаривались (водяная баня, в конце вакуум), давая 0.440 г (92.9%) вязкого коричневатого масла.

Попытка восстановления альдоксима по методу [29] с помощью хлористого олова в спирте предсказуемо дала, также как и в случае с оксимом, полученным из 1-(3,4-метилendioкси)-2-нитропропена (см. [6, стр.50]), нулевой результат.

Смесь 0.45 г альдоксима, 2.910 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ и 17 мл этанола кипятилась с обратным холодильником 1 час. Смесь упаривалась под вакуумом, остаток разбавлялся водной щелочью, экстрагировался МХ. После упаривания МХ экстрактов остаток не удалось растворить в разбавленной соляной кислоте.

Попытки использовать для восстановления альдоксима литий (извлечение из батареек см. главу 3.3 части VI) в ИПС или метаноле по аналогии восстановления натрием в этаноле [30] или бутаноле [31] также дали нулевой результат.

К раствору 0.42 г альдоксима в 6.5 мл ИПС кусочками в течение 1 минуты добавлялось 0.312 г литиевой фольги. К смеси добавлялось 2 мл ИПС, смесь оставлялась на 15 минут и еще 15 минут нагревалась на водяной бане. Добавлялся 1 мл воды и 5.3 г конц. HCl. Раствор упаривался до нескольких миллилитров в вакууме. Добавлялось 30 мл воды, смесь промывалась МХ, добавлялся раствор 1 г NaOH в 5 мл воды. Раствор экстрагировался МХ. После сушки и упаривания МХ экстракта осталось меньше 10 мг желтоватого масла.

К раствору 0.44 г альдоксима в 8 мл метанола добавлялось 0.297 г литиевой фольги (вся сразу). После окончания реакции (примерно 8 минут) к смеси добавлялось 1 мл воды и 6.2 г конц. HCl. Раствор упаривался до нескольких миллилитров в вакууме. Добавлялось 30 мл воды, смесь промывалась МХ и добавлялся раствор 1 г NaOH в 5 мл воды. Раствор экстрагировался МХ. После сушки и упаривания МХ экстракта осталось меньше 20 мг желтоватого масла.

3.6 Экспериментальная часть

Эксперимент 1. Восстановление амальгамированным алюминием (выход 47%)

В синтезе требуется применение дистиллированной воды (см. главу 4).

В колбу объемом 250 мл помещалось 1.210 г гранулированной алюминиевой фольги¹, 1.000 г 3,4,5-триметокси- β -нитростирола (4.18 ммоль), 6.0 г 70%-й уксусной кислоты² и 10 г ИПС. После перемешивания шпателем добавлялось примерно 30 мг $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ ³. Смесь тщательно перемешивалась шпателем, взбалтывалась. Устанавливался обратный холодильник. Смесь начала кипеть через 2 минуты. Кипение продолжалось 12 минут. После окончания кипения смесь отстаивалась еще 30 минут. Добавлялся раствор 6.6 г NaOH в 10 г воды. После отстаивания в течение 1 часа верхний оранжевый органический слой отделялся, нижний темно-серый водный экстрагировался

тремя порциями ИПС по 10 мл каждая⁴. Объединенные органический слой и экстракты фильтровались через мелкопористый фильтр Шотта. Фильтрат упаривался при нагреве на масляной бане: вначале при нормальном давлении и в конце в вакууме водоструйного насоса⁵. К остатку добавлялось 30 мл воды и следом 3.0 г концентрированной соляной кислоты. Полученный раствор промывался пятью порциями МХ по 5 мл. Добавлялся раствор 1.5 г NaOH в 4.3 г воды. Продукт экстрагировался тремя порциями МХ (первая 10 мл, следующие по 5 мл). Объединенные экстракты сушились MgSO₄. После упаривания⁶ получилось 0.65 г светло-желтого масла. Оно растворялось в 6 г этанола⁷. По каплям при взбалтывании колбы добавлялась 80%-я серная кислота⁸ до слабокислой реакции по универсальной индикаторной бумаге. Смесь помешалась в холодильник на 1.5 часа. Осадок отфильтровывался, промывался ацетоном и сушился при комнатной температуре. Получилось 548 мг белого перламутрового кристаллического вещества (47.1%). Раствор вещества в минимальном количестве воды имел рН ~ 5⁹.

Примечания

¹ Пищевая фольга 9 мкм. Переведена в гранулированную форму в кофемолке. См. примечание 2 на странице 52 предыдущего практикума [6].

² Пищевая уксусная эссенция. Безводную кислоту применять нельзя (см. главу 3.2).

³ Получение см. [6, стр. 144-145].

⁴ Разделение фаз после первой экстракции потребовало 15 минут, после следующих по 2 минуты.

⁵ Осторожно: в конце при выпадении твердого вещества происходит разбрызгивание.

⁶ На водяной бане: вначале при нормальном давлении и в конце в вакууме водоструйного насоса.

⁷ Питьевой спирт 95%.

⁸ Использовалась кислота, полученная по методике [6, стр. 139].

⁹ Т.е. получился нейтральный сульфат. Если в процессе нейтрализации был избыток кислоты, часть продукта может быть в виде гидросульфата.

Эксперимент 2. Восстановление железом (выход 11%)

Получение химически восстановленного железа¹

В стакане объемом 600 мл растворялось 32.3 г FeCl₃·6H₂O² в 76 г воды. 7.51 г алюминиевой фольги³ делилось на 16 примерно равных частей. Каждая из частей дополнительно рвалась на 64 листочка (6 раз пополам). Фольга добавлялась к раствору хлорного железа при перемешивании стеклянной палочкой. Каждая следующая часть добавлялась, когда стихала реакция взаимодействия с предыдущей⁴. Смесь отстаивалась 20 минут, добавлялось 30 мл воды. Жидкость декантировалась при удержании железного шлама на дне стакана с помощью магнита. Шлам промывался двумя порциями по 100 мл воды. Добавлялся раствор 3 г NaOH в 20 мл воды. Смесь отстаивалась 30 минут при периодическом перемешивании, жидкость декантировалась, осадок промывался двумя порциями по 100 мл воды. Добавлялось 100 мл воды и 1 мл 70%-й уксусной кислоты. Смесь отстаивалась 1 минуту, жидкость декантировалась, осадок промывался 100 мл воды и двумя небольшими порциями 96%-го спирта. Осадок сушился при несильном нагреве. Масса полученного порошка железа составила 5.41 г.

Примечания

- ¹ Использовалась методика [6, стр. 175-176].
- ² Использовался препарат для травления печатных плат.
- ³ Использовалась кулинарная фольга толщиной 9 мкм.
- ⁴ Всего на добавление ушло 17 минут.

Восстановление нитростирола

В круглодонную колбу объемом 250 мл помещалось 1.001 г 3,4,5-триметокси-β-нитростирола (4.18 ммоль), 40 мл метанола¹, 18.0 г воды, 20.0 г концентрированной соляной кислоты и 3.0 г полученного железа (53.7 ммоль). Смесь кипятилась с обратным холодильником при нагреве в бане с горячей водой. Через 1 час 10 минут² снимался обратный холодильник и смесь упаривалась под тягой до удаления метанола³. При этом выпадал коричневый смолообразный осадок. Смесь фильтровалась через мелкопористый фильтр Шотта⁴. Водный фильтрат промывался 5-ю порциями МХ (первая 15 мл, остальные по 5 мл). К водной фазе добавлялся раствор 11 г NaOH в 20 мл воды. Выпадал черный объемный осадок, смесь превращалась в густую массу, ощущался явный запах аммиака. Смесь отстаивалась 12 часов, фильтровалась на воронке Бюхнера⁵. Остаток в 3 порции по 20 мл каждая промывался ИПС⁵ с последующей фильтрацией на воронке Бюхнера⁶. Водный фильтрат промывался двумя порциями ИПС по 20 мл каждая. Объединенные ИПС фракции объединялись и упаривались⁷. Остаток смешивался с небольшим количеством воды и экстрагировался тремя порциям МХ по 5 мл каждая. Объединенные экстракты сушились MgSO₄. После упаривания получилось 0.16 г масла светло-чайного цвета. Оно растворялось в 1.8 г этанола. По каплям при взбалтывании колбы добавлялась 80%-я серная кислота⁸ до слабослойной реакции по универсальной индикаторной бумаге. Смесь помещалась в холодильник на 1 час. Осадок отфильтровывался, промывался ацетоном и сушился при комнатной температуре. Получилось 128 мг белого порошка (11.0%). Раствор вещества в воде имел рН ~ 5⁹.

Примечания

- ¹ Выделен из топлива, см. главу 2.1.2 части VI.
- ² По прошествии этого времени смесь представляла собой раствор светло-болотного цвета с небольшим остатком нерастворившегося железа.
- ³ Упаривание на водяной бане. Заняло около получаса.
- ⁴ Фильтр забывался, для очистки его пришлось промывать МХ.
- ⁵ Смесь фильтровалась очень медленно, на фильтрацию ушло около 2-х часов. Возможно, предварительно следует встряхнуть смесь с некоторым количеством ИПС и уже далее производить фильтрацию.
- ⁶ В отличие от предыдущей фильтрации, фильтрация ИПС промывок была быстрая.
- ⁷ Нагрев на масляной бане. Вначале при атмосферном давлении, затем в вакууме водоструйного насоса.
- ⁸ См. примечание 8 к Эксперименту 1.
- ⁹ См. примечание 9 к Эксперименту 1.

Эксперимент 3. Восстановление цинком (выход 32%)

Получение раствора сульфата цинка¹

Разбирались 4 батарейки ("Panasonic", размер "D")². Общая масса цинковых стаканчиков составила 59.46 г. Эта цинковая фольга помещалась в стакан объемом 1000 мл, добавлялось 255.6 г 36%-й серной кислоты³, суммарный объем смеси доводился водой до 400 мл. Смесь нагревалась на электрической конфорке под тягой⁴. Через 45 минут интенсивность растворения снизилась и был добавлен раствор 1 г медного купороса в 15 мл воды⁵. Еще через полчаса снова добавлялся раствор 1 г медного купороса в 15 мл воды. Полное растворение цинка произошло через 4 часа от начала нагрева. Раствор фильтровался горячим через воронку Бюхнера, фильтрат упаривался под тягой до объема примерно 330 мл. Масса полученного раствора составила 484 г. Содержание цинка: 0.123 г на 1 г раствора.

Примечания

¹ Описание методики см. [6, стр. 132-133].

² Правила разборки батареек см. [6, стр. 132].

³ Электролит для автомобильных аккумуляторов. Плотность 1.27.

⁴ Конфорка мощностью 1.5 кВт, регулятор на делении "1" (из шести возможных).

⁵ Происходило бурное вспенивание, пена доходила до отметки 950 мл.

Получение пористого цинка¹

К 56.42 г раствора $ZnSO_4$, полученного в предыдущем эксперименте (соответствует 6.93 г Zn), добавлялся раствор 19.1 г NaOH и 19.4 г воды. Полученная смесь обрабатывалась 3.634 г Al фольги² как описано в [6, стр. 134-136]. Всего от начала добавления первой порции до начала добавления последней прошло 12 минут. Полученный после восстановления цинковый шлам промывался в сумме 500 мл водопроводной воды и в конце небольшим количеством дистиллированной³. Промывка разбавленной уксусной кислотой не проводилась.

Примечания

¹ Методика подробно описана в [6, стр. 134-136].

² Фольга делилась на 32 пачки листочков, как и в оригинальной методике.

³ См. главу 4.

Восстановление нитростирола

В синтезе требуется применение дистиллированной воды (см. главу 4).

Полученный цинковый шлам отжимался шпателем по мере возможности для того, чтобы убрать избыток влаги и помещался в круглодонную колбу объемом 100 мл. Туда же загружалось 1.000 г 3,4,5-триметокси- β -нитростирола (4.18 ммоль), 13 г ИПС и 14.7 г 70%-й уксусной кислоты¹ (170 ммоль). Колба закрывалась воздушным холодильником и оставлялась на перемешивание на магнитной мешалке² на 12 часов при комнатной температуре (20°C).

Смесь фильтровалась через воронку Бюхнера³. Осадок промывался на фильтре со взмучиванием двумя порциями ИПС по 15 мл каждая. К филь-

рату, объединенному с промывочными фракциями, добавлялся раствор 7.0 г NaOH в 10 мл воды. Смесь встряхивалась и оставлялась на разделение. Верхний органический слой отделялся, водный экстрагировался тремя порциями ИПС по 10 мл каждая. Объединенные органические экстракты фильтровались через мелкопористый фильтр Шотта⁴ и упаривались⁵. Остаток растворялся в 30 мл воды. Добавлялось 3.6 г концентрированной соляной кислоты⁶. Смесь промывалась 5-ю порциями МХ по 5 мл каждая. К водной фазе добавлялся раствор 2.5 г NaOH в 7 мл воды. Производилась экстракция тремя порциями МХ по 5 мл каждая. Объединенный МХ экстракт сушился MgSO₄ и упаривался на водяной бане (в конце в вакууме водоструйного насоса), давая в остатке бледно-желтое масло массой 0.48 г. Оно растворялось в 4.00 г ИПС, по каплям при взбалтывании колбы добавлялась 80%-я серная кислота^{7, 8} до слабокислой реакции по универсальной индикаторной бумаге. Смесь помещалась в холодильник на 2 часа. Осадок отфильтровывался, промывался тремя порциями ацетона по 3 мл каждая и сушился при комнатной температуре. Получилось 548 мг белого кристаллического вещества (32.7%). Раствор вещества в воде имел рН ~ 5⁹.

Примечания

¹ Пищевая уксусная эссенция.

² Смесь саморазогревалась до температуры 50°C по истечении 4-й минуты перемешивания. К этому моменту желтый цвет смеси практически полностью исчез.

³ Фильтрация довольно медленная, но уверенная.

⁴ Фильтрат прозрачный, бледно-желтый.

⁵ Нагрев на масляной бане. Вначале при атмосферном давлении, затем в вакууме водоструйного насоса.

⁶ До сильнокислой реакции.

⁷ Потребовалось около 10 капель.

⁸ См. **примечание 8 к Эксперименту 1.**

⁹ См. **примечание 9 к Эксперименту 1.**

4. Особенности экстракции водной фазы органическими растворителями

Часто при выделении и очистки продукта реакции используется процедура промывки или экстракции водной фазы органическими растворителями. Если в качестве источника воды для водной фазы используется водопроводная вода, это может создать определенные трудности с разделением слоев. Возникающие сложности, связанные с образованием трудноразделяемых эмульсий, описаны в [6] (см. примечания 10, 12 на стр. 52, примечания 16 на стр. 55, примечания 3 на стр. 60, примечания 4 на стр. 73 и др.). В предыдущем практикуме я не уделил этой проблеме достаточного внимания, подразумевая преимущественное использование в синтезах водопроводной воды. Это привело к значительному увеличению трудоемкости ряда синтезов, в первую очередь касаясь восстановления нитростиролов и очистки получающихся аминов.

Проблема при использовании водопроводной воды состоит в следующем. Пока водная фаза имеет кислую реакцию, сложностей в разделении слоев не возникает, но при добавлении щелочи происходит выпадение гидроксидов магния, кальция и железа, присутствующих в неочищенной воде в виде солей жесткости, и соответственно образования трудно расслаивающейся смеси.

Для решения данной проблемы необходимо во всех синтезах, где производится промывка или экстракция водной фазы с рН > 5, использовать дистиллированную воду. Использование водопро-

водной воды, пропущенной через бытовые катионообменные фильтры, предназначенные для уменьшения жесткости воды, нежелательно из-за непредсказуемости их эффективности.

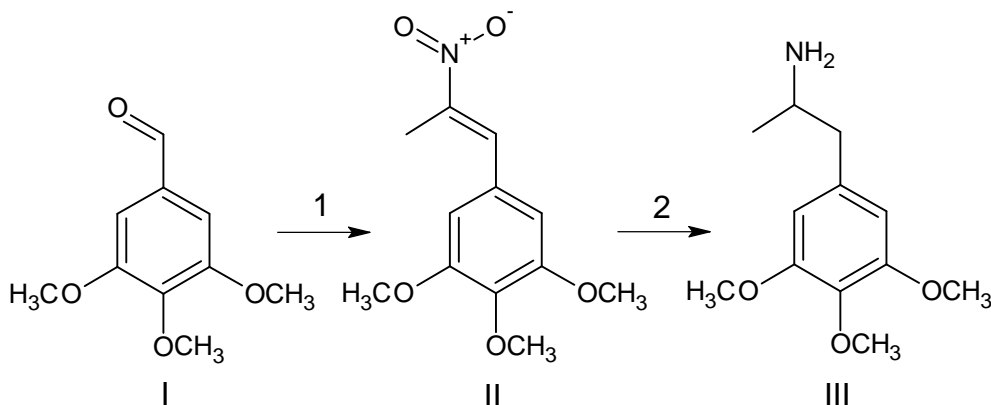
Продажная "дистиллированная" вода может быть весьма грязной. Для проверки качества воды следует использовать простейший бытовой солемер (какой-нибудь TDS-метр). Эти приборы, как правило, имеют высокую погрешность, однако для наших целей это не имеет значения: важно лишь, чтобы их показания для тестируемой воды не выходило за пределы 1 ppm.

5. Литература

1. a) *A. Robertson et al*, *J. Chem. Soc.*, **1928**, 1455-1459; b) *F. S. H. Head and A. Robertson*, *J. Chem. Soc.*, **1930**, 2434-2444
2. *Benington, F. et al*, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5555–5556 (1954)
3. *Ellis J. E. and Lenger S. R.*, *Synth. Commun.*, **28**, 1517–1524 (1998)
4. *Huang G.-J. et al*, *European J. Med. Chem.*, **48**, 371–378 (2012)
5. *Cervi A. et al*, *J. Org. Chem.*, **78**, 9876–9882 (2013)
6. *Л. Иванов*, "Лабораторный практикум по химии красителей восприятия. Розовый", 2020
7. *H. Richtzenhain*, *Ber.*, **77**, 409-417 (1944)
8. *Shulgin A. and Shulgin A.*, "Pihkal", Tranform Press, 2000, Synthesis #96 M
9. *Mauthner F.*, *J. pract. Chem.*, **92**, 194–201 (1915)
10. *E. Späth*, *Monatsh. Chem.*, **40**, 129-154 (1919)
11. *Benington F. and Morin R. D.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1353–1353 (1951)
12. *Dauzonne D. and Royer R.*, *Chem. Pharm. Bull.*, **34**, 1628–1633 (1986)
13. *Rodríguez J. M. and Dolores Pujol M.*, *Tetrahedron Lett.*, **52**, 2629–2632 (2011)
14. *Johannes Thiele*, *Ber.*, **32**, 1293-1295 (1899)
15. *David E. Worrall*, *Org. Synth.*, **9**, p.66 (1929)
16. *Mauthner F. and Szönyi G*, *J. prakt. Chem.*, **92**, 194-201 (1915)
17. *Slotta K.H. and Szyszka G.*, *Ber.*, **68**, 184-192 (1935)
18. *Slotta K. H. and Szyszka G.*, *J. pract. Chem.*, **137**, 339–350 (1933).
19. *Lange N.A. and Hambourger W.E.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3865-3867 (1931)
20. *C. M. Gable et al*, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1445-1448 (1950)
21. *Pradhan P. K. et al*, *Synth. Commun.*, **35**, 913 (2005)
22. *Leminger O.*, *Chem. Prum.*, **22**, 553-557 (1972)
23. *Maresh J. et al*, *Synlett*, **25**, 2891–2894 (2014)
24. *Short J. H. et al*, *Tetrahedron*, **29**, 1931–1939 (1973)
25. *Slotta K. H. and Heller H.*, *Ber.*, **63**, 3029–3044 (1930)
26. *Kindler K. and Peschke W.*, *Arch. Pharm.*, **270**, 410–413 (1932)
27. *Hahn G. and Wassmuth H.*, *Ber.*, **67**, 696–708 (1934)
28. *Kabalka G. W. and Goudgaon N. M.*, *Synth. Commun.*, **18**, 693–697 (1988)
29. *Bijivemula N. Reddy, et al*, *Der Pharma Chem.*, **7**, Issue 1, 1-4 (2015)
30. *W. H. Lycan et al*, *Org. Synth.*, **11**, p.58 (1931)
31. *Suter C. M. and Moffett E. W.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 487–487 (1934)

Часть III. Фенетиламиновый бирюзовый

Получается в две реакции из 3,4,5-триметоксибензальдегида (I). 3,4,5-триметоксибензальдегид может быть получен по методике *главы 1 части II*. Предпочтительно использовать препарат, очищенный перегонкой с водяным паром.



Конденсация (I) с нитроэтаном в присутствии ацетата метиламина по методике [2, глава 1.4 части II] дает 1-(3,4,5-триметоксифенил)-2-нитропропен (II), восстановление которого амальгамированным алюминием в среде ИПС-уксусная кислота по методике [2, глава 2 части II] дает 3,4,5-триметокси-β-фенилизопропиламин или Фенетиламиновый бирюзовый (III). В качестве катализатора конденсации с нитроэтаном можно использовать ацетат аммония [1], который может быть получен по методике *главы 3.2 части VI*. Более привлекательно в этом случае было бы использовать вместо ацетата аммония смесь аммиачной селитры и ацетата натрия (см. главу 2.1.2 части II, эксперименты 2, 3 главы 2.1.5 части II, эксперимент 3 главы 2 части IV). При применении в качестве катализатора ацетата аммония можно ожидать уменьшения выхода нитростирола [1].

Синтез 1 г (III) потребует примерно 1.5 г (I). Таким образом, из 10 г ванилина можно получить 3.5 г Фенетиламинового бирюзового.

1. Экспериментальная часть

Эксперимент 1. Синтез 1-(3,4,5-триметоксифенил)-2-нитропропена

Смесь 4.000 г 3,4,5-триметоксибензальдегида¹, 4.22 г нитроэтана², 220 мг гидрохлорида метиламина³ и 180 мг ацетата натрия⁴ нагревалась на водяной бане с температурой 78-83°C при перемешивании на магнитной мешалке в течение 2.5 часов. К полученной оранжевой смеси добавлялась смесь 10 мл этанола и 2 мл воды. После охлаждения до комнатной температуры производилось отстаивание в течение 20 минут. Выпавшее вещество отфильтровывалось, промывалось последовательно смесью 10 мл этанола и 2 мл воды, 10 мл воды и еще раз смесью 10 мл этанола и 2 мл воды. После сушки был получен кроп 1 в виде вещества желтого цвета массой 3.168 г с $t_{пл}$ 94.5-96°C⁵. Объединенные маточный фильтрат и промывочные фракции отстаивались. Осадок отфильтровывался, промывался в две порции смесью 5 мл этанола и 5 мл воды, давая кроп 2 массой 0.313 г с $t_{пл}$ 95-96°C. Объединенные маточный фильтрат и промывочные фракции разбавлялись водой до суммарного объема 80 мл, раствор становился мутным, полученная смесь оставалась на отстаивание на 12 часов. После фильтрации, промывки

четырьмя порциями по 5 мл смеси этанол:вода (1:1 по объему) и сушки был получен кроп 3 массой 0.209 г с $t_{пл}$ 94.5-96.5°C.

В сумме по трем кропам выход составил 3.690 г (71.4%).

Примечания

¹ Коммерческий образец. При использовании вещества, синтезированного из ванилина (см. главу 1 части II), желательно использовать препарат, очищенный с водяным паром.

² Получение см. [2, стр. 85-93].

³ Получение см. [2, стр. 80-85].

⁴ Долго хранившийся препарат требует предварительной просушки (1 час при 120-150°C). Получение см. [2, стр. 95]. Предварительно тонко измельчался в ступке.

⁵ Лит. [1] $t_{пл}$ 94-95°C.

Эксперимент 2. Синтез 3,4,5-триметокси-β-фенилизопропиламина

В синтезе требуется применение дистиллированной воды.

В круглодонную колбу объемом 500 мл помещалось 2.000 г 1-(3,4,5-триметоксифенил)-2-нитропропена, 10 мл уксусной кислоты¹. Смесь подогревалась горячей водой до растворения нитростирола. Добавлялось 20 мл ИПС и 2.5 г гранулированной алюминиевой фольги². Смесь тщательно перемешивалась шпателем. Добавлялся раствор 150 мг $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ ³ в 4 мл воды. Смесь снова тщательно перемешивалась шпателем. Устанавливался обратный холодильник. Примерно через 1 минуту началось кипение смеси. Когда кипение стало сильным, колба опускалась в баню с холодной водой. После снижения интенсивности кипения колба извлекалась из бани. Всего кипение продолжалось около 10 минут. Смесь дополнительно отстаивалась 30 минут. Порциями осторожно добавлялся раствор 20 г NaOH в 20 мл воды. Смесь отстаивалась 40 минут. Добавлялось 11 мл ИПС и 10 мл воды. После взбалтывания смесь разделилась на две фазы. Верхняя прозрачная желтоватая органическая фаза отделялась. Водная экстрагировалась 20 мл ИПС. К водной фазе добавлялось 5 мл воды и производилась еще одна экстракция 20 мл ИПС. ИПС экстракты объединялись и фильтровались через мелкопористый фильтр Шотта. Фильтрат упаривался при нормальном давлении на масляной бане. Осадок содержит относительно большое количество ацетата натрия. Добавлялось 30 мл воды и смесь концентрированной соляной кислоты и воды (1:1 по объему) до сильноокислой реакции⁴. Смесь промывалась 5-ю порциями МХ (первая - 10 мл, остальные по 5 мл) при сильном встряхивании. К водной фазе добавлялся раствор 1.5 г NaOH в 8 мл воды. Экстракция продукта осуществлялась тремя порциями МХ по 10 мл каждая. Объединенный экстракт сушился сульфатом магния, фильтровался, упаривался на масляной бане при нормальном давлении⁵, затем в вакууме водоструйного насоса.

Получилось подвижное в горячем состоянии и вязкое при комнатной температуре слегка желтоватое масло массой 1.43 г (80.3%). Оно растворялось в 15 мл ацетона, по каплям добавлялась концентрированная соляная кислота до слабоокислой реакции⁶. Смесь отстаивалась в морозильнике 12 часов. Выпавшее вещество отфильтровывалось, промывалось ацетоном и сушилось при комнатной температуре. Получилось 1.46 г (70.6%) белого кристаллического вещества. Вещество не плавилось до температуры 220°C⁷.

Примечания

¹ В данном эксперименте использовалась концентрированная (100%-я) уксусная кислота. Ее можно заменить на 15 мл 70%-й уксусной кислоты (пищевой уксусной эссенции).

² См. примечание 2 на странице 52 предыдущего практикума [2].

³ Получение см. [2, стр. 144-145]. Можно использовать меньшее количество.

⁴ Потребовалось 4 мл.

⁵ Чтобы кипение было спокойным, требовалось положить кипятивники.

⁶ Потребовалось около 0.5 мл.

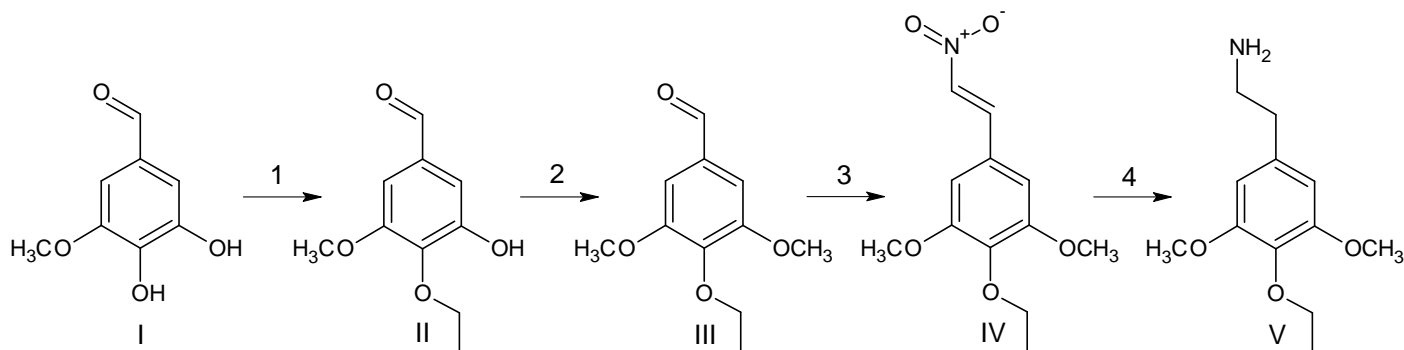
⁷ Выше не тестировалось. По лит. [1] температура плавления 220-221°C.

2. Литература

1. *Shulgin A. and Shulgin A.*, "PiHKal", Tranform Press, 2000, Synthesis #157 TMA
 2. *Л. Иванов*, "Лабораторный практикум по химии красителей восприятия. Розовый", 2020
-

Часть IV. Фенетиламиновый зелёно-оранжевый

Получается в четыре реакции из 3,4-дигидрокси-5-метоксибензальдегида (I).

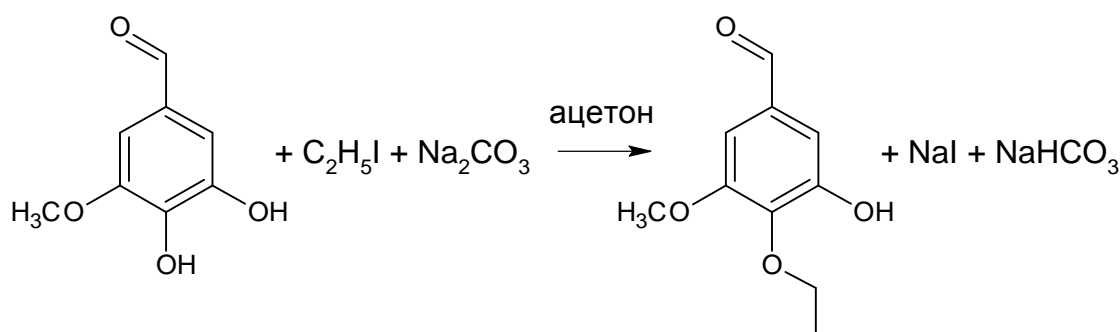


В первой реакции производится частичное алкилирование (I) по фенольной группе в 4-й позиции. Реакция проводится с помощью этилиодида в ацетоне в присутствии карбоната натрия. Далее производится метилирование метилиодидом в присутствии карбоната калия, приводящее к соединению (III). Конденсацию с нитрометаном можно проводить в присутствии ацетата аммония или использовать метод Тиле. Полученный таким образом нитростирол (IV) может быть восстановлен амальгамированным алюминием в среде ИПС-уксусная кислота, давая 3,5-диметокси-4-этокси-β-фенилэтиламин или Фенетиламиновый зелёно-оранжевый (V).

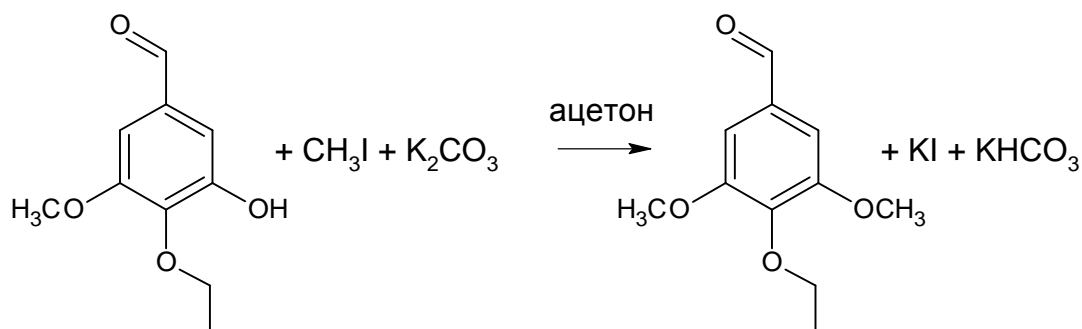
Синтез 1 г (V) потребует примерно 7.5 г (I). Таким образом, из 10 г ванилина можно получить 0.8 г Фенетиламинового зелёно-оранжевого.

1. Синтез 3,5-диметокси-4-этоксibenзальдегида

Получение 3,5-диметокси-4-этоксibenзальдегида проводится в две стадии. На первой производится частичное алкилирование в 4-е положение в присутствии карбоната натрия (см. главу 1.1 части II):



На второй производится окончательное метилирование в положение 5 в присутствии карбоната калия:



После первой стадии вещество требует тщательной очистки. Лучше всего здесь было бы применить хроматографию (для простоты, скажем, флэш-хроматографию на сухой колонке). Однако чтобы не усложнять синтез, проводимый в бытовых условиях, мы будем использовать очистку активированным углем и перекристаллизацию. Получающийся таким образом продукт все еще будет несколько загрязнен. В качестве примеси может выступать изомерный продукт алкилирования: 3-этоксид-4-гидрокси-5-метоксибензальдегид. Также не исключено появление смолообразных продуктов частичной поликонденсации, вызванное взаимодействием альдегидных групп с активированным гидрофильными группами ароматическим ядром.

Без очистки продукт частичного алкилирования представляет собой коричневое вещество с $t_{пл}$ 88-96°C. При кристаллизации из большого количества воды с предварительной очисткой активированным углем продукт получается в виде светло-желтых мелких игольчатых кристаллов с $t_{пл}$ 102-103°C. Из-за низкого выхода для практического использования такой метод очистки не годится. При перекристаллизации 0.50 г продукта из смеси 10 мл воды и 5 мл спирта получается 0.25 г желто-коричневого кристаллического вещества с $t_{пл}$ 92-98.5°C. Использование активированного угля увеличивает температуру плавления продукта. Так при перекристаллизации 0.50 г продукта из смеси 20 мл воды и 5 мл спирта с предварительной обработкой 1 г активированного угля получается 0.27 г вещества рыжего цвета с $t_{пл}$ 97-101°C. Чтобы увеличить выход, на 1 г исходного вещества можно использовать 30 мл воды, 7 мл спирта и 1 г активированного угля. При этом выход продукта составляет 0.72 г, $t_{пл}$ 96-100°C.

В качестве активированного угля использовался березовый активированный уголь для очистки самогона, фракция с размером 1-4 мм. Для того чтобы не затруднять фильтрацию, дополнительно уголь не измельчался. Применять аптечный активированный уголь весьма проблематично. Во-первых, он содержит наполнитель. Например, в одном из образцов приводится следующий состав на таблетку: 0.25 г уголь, 0.054 г крахмал картофельный, 0.016 г сахара. Такой уголь перед использованием желательно тщательно промыть дистиллированной водой и высушить. Во-вторых, аптечный уголь сложно отфильтровывать: обычные бумажные и стеклянные фильтры забиваются, а использовать в бытовых условиях особенные методы фильтрации в общем случае затруднительно.

Для проведения перекристаллизации исходное вещество растворяется в спирте, добавляется вода и уголь. Смесь кипятится с обратным холодильником 20 минут, фильтруется через фильтр Шотта, уголь промывается горячей водой. Объединенный фильтрат и промывочные фракции вначале выделяют некоторое количество черного масла, обычно оседающего на стенках стакана. Раствор необходимо декантировать со смолы. Если заметная часть смолы остается в растворе, продукт, возможно, потребует еще одной процедуры перекристаллизации. В фильтрате растворяется требуемое количество поваренной соли и он оставляется на кристаллизацию. Кристаллизация обычно заканчивается по прошествии 2-х часов.

Полученный после второй стадии финальный продукт очищается от сопутствующих высокомолекулярных примесей при помощи перегонки с водяным паром. В результате получается вещество светло-желто-коричневого цвета с $t_{пл}$ 44-46°C. В литературе приводятся следующие данные по температуре плавления для 3,5-диметокси-4-этоксидбензальдегида: 47-48°C (48-49°C - перекр. из метанола) [1, #25; 3С-Е], 51-52°C [1, #72 Е], [2]. Несколько пониженная температура плавления может быть связана с остатком растворителя (МХ), которым производилась экстракция водного дистиллята. Также возможна небольшая примесь изомерного 4,5-диметокси-3-этоксидбензальдегида.

2. Экспериментальная часть

Эксперимент 1. Синтез 4-этокси-3-гидрокси-5-метоксибензальдегида

В круглодонную колбу объемом 100 мл помещалось 2.025 г 3,4-дигидрокси-5-метоксибензальдегида (12.0 ммоль), 3.220 г Na_2CO_3 (30.3 ммоль)¹ и 30 мл ацетона. Включалась мешалка, добавлялась смесь 4.62 г этилиодида (29.4 ммоль)² и 5 мл ацетона. Устанавливался обратный холодильник, стыки тщательно герметизировались силиконовым маслом. Верх холодильника обжимался фольгой³. Смесь была оставлена на перемешивание при нагреве в водяной бане⁴ на 24 часа при слабом кипении. Смесь фильтровалась на мелкопористом фильтре Шотта, осадок на фильтре промывался двумя порциями по 10 мл ацетона. Промывные фракции объединялись с основным фильтратом и упаривались на водяной бане: вначале при атмосферном давлении, затем в вакууме водоструйного насоса. Полученное темно-желто-коричневое вязкое масло смешивалось с раствором 2.64 г NaOH в 54 г дистиллированной воды. Смесь взбалтывалась до полного растворения масла. Полученный раствор промывался четырьмя порциями МХ по 5 мл каждая. Добавлялась смесь 15 мл 36%-й серной кислоты и 10 мл воды⁵. Производилась экстракция МХ в 4 порции (первая 10 мл, остальные по 5 мл)⁶. Объединенный экстракт сушился свежeproкаленным MgSO_4 . После отфильтровывания осушителя фильтрат упаривался на водяной бане: вначале при атмосферном давлении, затем в вакууме водоструйного насоса. Полученное темно-коричневое вязкое масло было оставлено кристаллизоваться на 12 часов. Масса полученного вещества 1.90 г (80.4%), $t_{\text{пл}}$ 88-96°C. Вещество коричневое сверху, серо-зеленое на изломе.

Пример очистки полученного вещества.

В круглодонной колбе объемом 100 мл нагревалась с обратным холодильником до растворения смесь 926 мг полученного вещества и 7.5 мл спирта. Добавлялось 30 мл дистиллированной воды, смесь нагревалась до кипения, добавлялось 0.45 г активированного угля⁷. Смесь кипятилась 20 минут, фильтровалась через фильтр Шотта. Осадок угля промывался 12 мл нагретой до кипения воды. Полученный фильтрат немного упаривался (примерно на 6 г), при этом выпадало небольшое количество черного масла, осевшего на стенке стакана. Жидкость декантировалась с выпавшей смолы, в ней растворялось 11 г NaCl и полученный раствор оставлялся при комнатной температуре. Через 2 часа выпавший продукт отфильтровывался и промывался небольшим количеством холодной воды. После сушки на воздухе было получено 668 мг кристаллического вещества рыжего цвета, $t_{\text{пл}}$ 96-100°C⁸.

Примечания

¹ Был получен непосредственно перед использованием прокаливанием пищевой соды по методике [3, стр. 93].

² Препарат чистотой 99%, полученный в рамках *Эксперимента 2 главы 2.3.5 части VI*.

³ См. *Эксперимент 1 главы 1.2 части II* и *примечание 4* к нему.

⁴ Конструктивно баня описана в *примечании 6 к Эксперименту 1 главы 1.2 части II*.

⁵ Выпадала белая взвесь.

⁶ Цвет экстрактов менялся от темно-коричневого до розового.

⁷ Использовался березовый активированный уголь для очистки самогона, фракция 1-4 мм.

⁸ При кристаллизации из большого количества воды с предварительной очисткой активированным углем продукт получается в виде светло-желтых мелких игольчатых кристаллов с $t_{пл}$ 102-103°C.

Эксперимент 2. Синтез 3,5-диметокси-4-этоксibenзальдегида

В круглодонную колбу объемом 100 мл помещалось 1.630 г свежeproкаленного¹ и тщательно измельченного в ступке K_2CO_3 (11.8 ммоль), 1.010 г 4-этоксi-3-гидрокси-5-метоксибензальдегида (5.14 ммоль) и 10 мл ацетона. Смесь недолго перемешивалась и добавлялось 2.35 г 80%-го метилиодида (13.2 ммоль)². Устанавливался обратный холодильник, стыки тщательно герметизировались силиконовым маслом. Верх холодильника закрывался легко подвижной пробкой, прижатой слабой резинкой³. Смесь была оставлена на перемешивании при нагреве в водяной бане⁴ на 24 часа при слабом кипении. Смесь фильтровалась на фильтре Шотта, осадок на фильтре промывался двумя порциями по 6 мл ацетона. Промывные фракции объединялись с основным фильтратом и упаривались на водяной бане: вначале при атмосферном давлении, затем в вакууме водоструйного насоса. Полученное коричневое масло растворялось в 15 мл МХ и промывалось 10 мл 5%-го раствора NaOH (в дистиллированной воде) и 10 мл дистиллированной воды. Органическая фаза сушилась свежeproкаленным $MgSO_4$. После отфильтровывания осушителя фильтрат упаривался на водяной бане: вначале при атмосферном давлении, затем в вакууме водоструйного насоса. Получилось темно-желто-коричневое масло массой 1.07 г (98.8%). При комнатной температуре масло не кристаллизовалось. В холодильнике за 12 часов масло превратилось в коричневую полутвердую массу.

Эта масса помещалась в колбу объемом 500 мл, добавлялось 200 мл воды и 40 г NaCl, после чего производилась перегонка продукта с водяным паром. Собиралось две порции по 500 мл дистиллята⁵. В каждой порции растворялось 120 г NaCl, после чего производилась экстракция тремя порциями МХ (20 мл, 20 мл и 15 мл). Объединенные МХ экстракты сушились $MgSO_4$ и после упаривания давали масло, которое постепенно кристаллизовалось. Первая порция дистиллята дала 790 мг вещества светло-желто-коричневого цвета, $t_{пл}$ 44-46°C⁶. Вторая - 69 мг. Таким образом, в сумме получилось 859 мг (79.3%).

Примечания

¹ См. **примечание 1 к Эксперименту 1 главы 1.2 части II.**

² Использовался метилиодид, содержащий 20 % метанола, полученный из метанола, йода и алюминиевой фольги по методике **главы 2.3.2 части VI.**

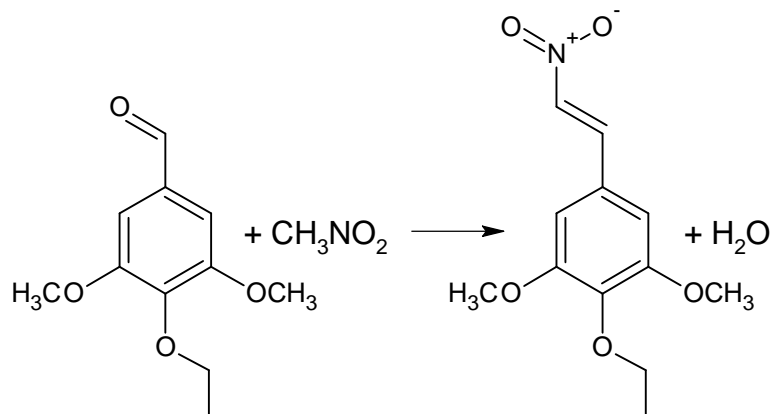
³ См. **примечание 4 к Эксперименту 1 главы 1.2 части II.**

⁴ Конструктивно баня описана в **примечании 6 к Эксперименту 1 главы 1.2 части II.**

⁵ Перегонка 500 мл занимала 2 часа 45 минут. При увеличении температуры бани и использовании колб большего объема скорость отгона можно значительно увеличить (см. **примечание 14 к Эксперименту 1 главы 1 части V.**)

⁶ Лит. $t_{пл}$ 47-48°C (48-49°C - перекр. из метанола) [1, #25; 3C-E], 51-52°C [1 #72 E], [2] См. обсуждение в основном тексте.

Эксперимент 3. Синтез 3,5-диметокси-4-этокси-β-нитростирола. Катализатор ацетат аммония



В грушевидную колбу объемом 15 мл помещалось 859 мг 3,5-диметокси-4-этоксibenзальдегида¹ (4.08 ммоль), 912 мг нитрометана², 55 мг NH_4NO_3 ³ и 50 мг ацетата натрия⁴. Колба закрывалась воздушным обратным холодильником, верх холодильника обжимался фольгой. Смесь перемешивалась 4 часа на магнитной мешалке при нагреве на водяной бане с температурой 91-96°C. К темно-коричневому содержимому реакционной колбы добавлялась смесь 8 мл спирта и 2 мл воды. После охлаждения холодной водой колба оставалась на отстаивание при комнатной температуре в течение 2-х часов и затем в холодильнике еще 6 часов⁵. Осадок отфильтровывался на среднепористом⁶ фильтре Шотта, промывался двумя порциями по 3 мл смеси 8 мл спирта и 2 мл воды и сушился при комнатной температуре. Получилось коричнево-желтое кристаллическое вещество массой 443 мг (42.8%) с $t_{\text{пл}}$ 104-106°C⁷. Перекристаллизация из 0.88 г метанола дало 381 мг вещества с той же температурой плавления⁸.

Примечания

¹ Очищен с водяным паром, методику см. **Эксперимент 2**.

² Доочищенный нитрометан из топлива (см. **Эксперимент 1 главы 2.2.4 части VI**)

³ Использовалось удобрение "Аммиачная селитра". Предварительно сушилось при температуре 100°C в течение 1 часа (содержание влаги оказалось 2.7%) и тщательно измельчалось в ступке.

⁴ Предварительно сушился 1 час при 130°C. Получение см. [4, стр. 95].

⁵ Через 1 час после помещения в холодильник началась кристаллизация.

⁶ Чтобы через фильтр проходила присутствующая в качестве побочного продукта тонкая взвесь.

⁷ Лит. $t_{\text{пл}}$ 105-107°C (перекр. из метанола) [1, #72 E], 100-102°C (108-109°C - перекр. из этанола) [2].

⁸ С точки зрения повышения температуры плавления перекристаллизация оказалась бессмысленна.

Эксперимент 4. Синтез 3,5-диметокси-4-этокси-β-нитростирола. Метод Тиле

Предварительная подготовка.

Стакан объемом 100 мл оборачивался тканью¹ толщиной около 1 см. Ткань фиксировалась канцелярскими резинками. В отдельную колбу помещалось 70 г 36%-й серной кислоты. Стакан, якорь магнитной мешалки² и кислота помещались в морозильник³ на ночь.

В стакане объемом 25 мл растворялось 1.86 г 3,5-диметокси-4-этокси-бензальдегида⁴ (8.84 ммоль) в 5.6 г этанола⁵. Добавлялось 810 мг нитрометана⁶ (13.2 ммоль). Полученный раствор охлаждался в бане лед-соль до -5.5°C , после чего при перемешивании порциями примерно по 0.15 мл добавлялся охлажденный раствор 588 мг NaOH в 5.3 г воды⁷. Добавление велось таким образом, чтобы температура раствора не превышала -0.5°C . В конце остаток раствора щелочи вымывался 1.4 г воды (также порциями)⁸. Смесь оставалась в охлаждающей бане при перемешивании на 15 минут, добавлялось 6.8 г воды, перемешивание продолжалось еще 5 минут⁹.

Из морозильника доставался стакан, устанавливался через тканевую прокладку на магнитную мешалку, в стакан помещались охлажденные якорь и серная кислота. На высоких оборотах сразу целиком вливался подготовленный раствор изонитропроизводного. Через несколько секунд выпавшее вещество слипалось в большой полутвердый комок. Этот комок по мере возможности раздавливался шпателем, якорь мешалка вынимался, промывался небольшим количеством воды (промывки добавлялись к основному раствору), и смесь помещалась в холодильник на 12 часов. Периодически смесь вытаскивалась, и слипшееся вещество растиралось на стенке стакана шпателем. В конце наверху раствора находилась кристаллическая взвесь и мелкие кусочки растертого шпателем изначально слипшегося вещества. Смесь фильтровалась через среднепористый фильтр Шотта¹⁰, осадок промывался 65 мл воды и смесью 8 мл спирта с 2 мл воды. После сушки при комнатной температуре масса остатка составила 1.419 г. Он перекристаллизовывался из 8.2 г спирта, давая 896 мг зеленовато-желтого кристаллического вещества с $t_{\text{пл}}$ $99-102^{\circ}\text{C}$. Фильтрат от перекристаллизации, объединенный с промывочными фракциями, упаривался до 5 мл, давая еще 172 мг вещества с $t_{\text{пл}}$ $94-96.5^{\circ}\text{C}$. В сумме по двум кропам 1.068 г (47.6%). Это количество перекристаллизовывалось¹¹ из 4.1 г спирта, давая 839 мг вещества с $t_{\text{пл}}$ $100.5-103^{\circ}\text{C}$ ¹².

Примечания

¹ Для теплоизоляции при проведении реакции, см. [Описание методики в главе 2.2.5 части II](#)

² Для получения максимальной интенсивности перемешивания размер якоря должен быть близок к диаметру стакана.

³ Температура морозильника -18°C .

⁴ Использовался препарат, не очищавшийся водяным паром.

⁵ Питьевой спирт 95%.

⁶ Выделен в рамках экспериментов [главы 2.2.1 части VI](#).

⁷ Сильно не охлаждать, чтобы не началась кристаллизация.

⁸ Всего на добавление раствора щелочи ушло 16 минут 30 секунд.

⁹ Температура в конце составила -3.5°C .

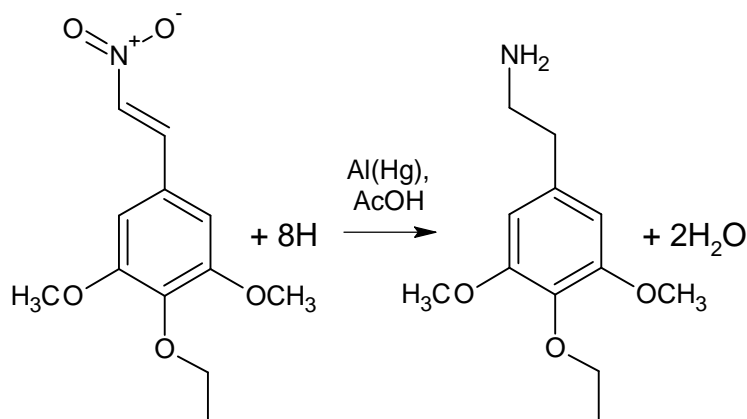
¹⁰ Через фильтр должна проходить присутствующая в качестве побочного продукта тонкая взвесь.

¹¹ Растворимость продукта в 96% спирте при 9°C примерно 56 мг/1 г 96% этанола или 45 мг/мл.

¹² Лит. $t_{\text{пл}}$ $105-107^{\circ}\text{C}$ (перекр. из метанола) [1, #72 E], $100-102^{\circ}\text{C}$ ($108-109^{\circ}\text{C}$ - перекр. из этанола) [2].

Эксперимент 5. Синтез 3,5-диметокси-4-этокси-β-фенилэтиламина

3,5-диметокси-4-этокси-β-фенилэтиламин синтезировался по методу, детально описанному в главе 2 второй части предыдущего практикума [3, стр. 47-57]. Не исключено, что восстановление можно провести пористым цинком в уксусной кислоте, как описано в *главе 3.4 части II*.



В круглодонную колбу объемом 100 мл помещалось 381 мг 3,5-диметокси-4-этокси-β-нитростирола¹ (1.5 ммоль), 4.4 г ИПС, 2.32 г 70%-й уксусной кислоты² и 23 мг Hg(NO₃)₂·H₂O³. Смесь незамедлительно перемешивалась шпателем и добавлялось 456 мг гранулированной алюминиевой фольги⁴. Устанавливался обратный холодильник. Смесь периодически несильно взбалтывалась. Через 5 минут 20 секунд смесь начала кипеть. Еще через 3 минуты смесь стала серой (ушел желтый цвет). На 15-й минуте от добавления алюминия смесь перестала кипеть. Отстаивание при комнатной температуре продолжалось еще 50 минут. Добавлялся раствор 3.1 г NaOH в 5.5 г дистиллированной воды, смесь взбалтывалась и оставлялась на отстаивание на 1 час. Органический слой отделялся⁵. Водный экстрагировался тремя порциями ИПС (10 мл, 7 мл и 7 мл)⁶. Объединенный ИПС экстракт фильтровался⁷. Светло-желтый прозрачный фильтрат упаривался: вначале при атмосферном давлении, затем в вакууме водоструйного насоса при нагреве на масляной бане. Добавлялось 20 мл дистиллированной воды и 1.14 г концентрированной соляной кислоты. Полученный раствор промывался 5-ю порциями МХ (первая 10 мл, остальные по 7 мл). Добавлялся раствор 0.71 г NaOH в 5.4 г дистиллированной воды и производилась экстракция тремя порциями МХ по 5 мл. Объединенный экстракт сушился MgSO₄ и после упаривания давал 0.19 г светло-желтого масла. Оно растворялось 2.1 г ацетона, добавлялась концентрированная соляная кислота до слабокислой реакции по универсальной индикаторной бумаге⁸. Смесь оставлялась в холодильнике на 12 часов⁹. После фильтрации, промывки ацетоном и сушки был получен 1-й кроп: бесцветное кристаллическое вещество массой 103 мг с *t*_{пл} 148-149°C. Фильтрат, объединенный с промывочными фракциями, упаривался. Остаток смешивался с 2 мл этилацетата, нагревался до растворения. После кристаллизации был получен кроп 2: бледно-желтое кристаллическое вещество массой 47 мг с *t*_{пл} 147-147.5°C. В сумме по двум кропам: 150 мг (38.1%). Полученное вещество перекристаллизовывалось из смеси 4 мл этилацетата и 0.4 мл метанола. Получилось 120 мг бесцветного кристаллического вещества в виде листочков. *t*_{пл} 149-153°C¹⁰.

Примечания

- ¹ Полученный в **Эксперименте 3**.
- ² Использовалась пищевая уксусная эссенция.
- ³ Получение см. [3, стр. 144-145].
- ⁴ См. [3, глава 2 части II].
- ⁵ Органический слой сверху.
- ⁶ Перед последней экстракцией добавлялось 2 мл воды, чтобы снизить вязкость водной фазы.
- ⁷ Мелкопористый фильтр Шотта.
- ⁸ Потребовалось 99 мг концентрированной соляной кислоты.
- ⁹ Осадок начал выпадать примерно через 3 часа.
- ¹⁰ Лит. $t_{пл}$ 165-166°C (метанол-ЭА) [1, #72 E], 165°C (ЭА-неб. к-во сп.) [2], [4], 166-167°C (ИПС-эф или сп-эф) [5].

3. Методы получения других 3,4,5-триалкоксизамещенных фенетиламинов

Используя реакцию частичного алкилирования по методу Робертсона из 3,4-дигидрокси-5-метоксибензальдегида можно получить кроме уже описанных ряд гомологичных бензальдегидов и соответствующих им фенилэтиламинов и фенилизопропиламинов.

3.1 3,5-диметокси-4-алкокси паттерн

3.1.1 3,4,5-триметоксибензальдегид

Синтезы 3,4,5-триметокси- β -фенилэтиламина (Фенетиламинового синего) и 3,4,5-триметокси- β -фенилизопропиламина (Фенетиламиновый бирюзовый) описаны в *частях II и III* соответственно.

Также из 3,4,5-триметокси- β -нитростирола (получение см. *главу 2 части II*) может быть получен 3,4,5, β -тетраметокси- β -фенилэтиламин [1, #17 BOM]. Натрий в этом синтезе можно попробовать заменить литием (получение см. *главу 3.3 части VI*), а восстановление промежуточного 1-метокси-2-нитро-1-(3,4,5-триметоксифенил)этана провести железом в уксусной кислоте или стандартным образом амальгамированным алюминием или пористым цинком (см. *главы 3.2 и 3.4 части II*).

3.1.2 3,5-диметокси-4-этоксibenзальдегид

Синтез описан в текущей части. Конденсацией с нитрометаном и последующим восстановлением получается Фенетиламиновый зелёно-оранжевый. Конденсацией с нитроэтаном и последующим восстановлением может быть получен 3,5-диметокси-4-этокси- β -фенилизопропиламин [1, #25 3С-Е].

3.1.3 3,5-диметокси-4-(н)-пропилоксибензальдегид

Можно попробовать получить частичным алкилированием 3,4-дигидрокси-5-метоксибензальдегида пропилиодидом с последующим метилированием метилиодидом, как в случае получения 3,5-диметокси-4-этоксibenзальдегида.

Конденсацией с нитрометаном и последующим восстановлением получается 3,5-диметокси-4-(н)-пропилокси- β -фенилэтиламин [1, #140 P]. При использовании нитроэтана может быть получен 3,5-диметокси-4-(н)-пропилокси- β -фенилизопропиламин.

Для получения пропилиодида можно использовать н-пропанол. Источником нормального пропилового спирта в бытовых условиях в первую очередь являются антисептические средства для обработки поверхностей. Нужно найти средство, в состав которого входит н-пропанол, вода и какие-

нибудь нелетучие добавки. Содержание н-пропанола предпочтительно не менее 50%, хотя в принципе можно работать и со значительно меньшей концентрацией. Средство не должно содержать другие спирты, в частности изопропанол. Для отделения воды жидкость выдерживается над свежепрокаленным K_2CO_3 (первая загрузка 400 г K_2CO_3 на 1 л моющего средства, содержащего 50% н-пропанола). Спирт декантируется с осушителя и процедура повторяется с меньшим количеством осушителя (100 г и далее меньше) до тех пор, пока осушитель после 12 часов отстаивания не перестанет слипаться. Полученное вещество дополнительно очищается перегонкой на колонке при атмосферном давлении.

3.1.4 3,5-диметокси-4-аллилоксибензальдегид

Из 3,5-диметокси-4-аллилоксибензальдегида можно получить 3,5-диметокси-4-аллилокси- β -фенилэтиламин [1, #2 AL]. Это одно из самых активных соединений данной серии, поэтому остановлюсь на его синтезе несколько подробнее. В качестве алкилирующего средства здесь можно попробовать применить аллилиодид или аллилхлорид.

Если строить синтез аллилиодида в рамках литературных источников, то имеем, например, такую последовательность:

- 1) Получаем аллиловый спирт из глицерина и муравьиной кислоты.
- 2) Получаем аллилхлорид из аллилового спирта и соляной кислоты.
- 3) Получаем аллилиодид из аллилхлорида и иодида натрия в ацетоне.

Для проведения первой реакции может быть использована 85%-я муравьиная кислота [6], которая доступна для покупки в качестве антисептического средства, средства удаления ржавчины и средства для борьбы с клещами в пчеловодстве. Муравьиная кислота может быть заменена щавелевой [7], которая в свою очередь доступна как чистящее средство, средство удаления ржавчины и проч. Глицерин доступен для покупки в концентрации не ниже 99% как пищевая добавка E422. Следует иметь в виду, что аптечный глицерин обычно имеет концентрацию в пределах 80-90%. Такой глицерин, вероятно, может потребовать дополнительно осушки.

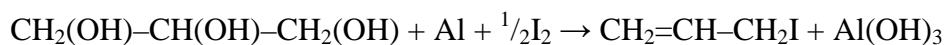
Вторая реакция проводится при простом смешении аллилового спирта и концентрированной соляной кислоты. Смесь 1 объема аллилового спирта и 10 объемов соляной кислоты выдерживается в закрытом сосуде 10 дней [8]. Если использовать в качестве катализатора хлорид меди (I), то время проведения реакции можно значительно сократить. Так смесь 1 объема аллилового спирта и 3-х объемов соляной кислоты при добавке $CuCl$ в количестве 2-3% от массы аллилового спирта практически полностью реагирует за 6 часов, а при увеличении количества катализатора до 14% - за 1 час [9]. Монохлористую медь можно получить, например, по методике [14]. Раствор 1 весовой части медного купороса, 2 частей поваренной соли в 10 частях воды с 1 частью медных опилок (или тонкой проволоки) нагревается до обесцвечивания, фильтруется, фильтрат разбавляется 15-20 частями воды, содержащей 1-2% уксусной кислоты, осадок отфильтровывается и сушится.

Замещение хлора на йод может быть достигнуто обработкой иодидом натрия в ацетоне [10]. Иодид натрия в данном случае предпочтителен, поскольку растворяется в ацетоне значительно лучше иодида калия. Иодид натрия может быть получен из йодной настойки по методу главы 3.6.4 части IV практикума "Розовый" [3, стр. 148-149]. При замене поташа карбонатом натрия можно получить смесь иодидов натрия и калия. Эту смесь можно непосредственно использовать в реакции замены галогена. Не исключено, что для проведения реакции обмена можно также использовать диметилсульфоксид (аптечный "Димексид", см. главу I части V), который хорошо растворяет иодид калия.

Также возможно, что реакция алкилирования будет хорошо проходить с аллилхлоридом и, таким образом, последняя реакция не потребует. В качестве катализатора здесь можно попробовать иодид натрия. В этом случае он должен быть свободным от иодида калия. Получить его можно из йода, растворив йод в водно-спиртовой смеси и далее по методу главы 3.6.4 части IV практикума "Розовый" [3, стр. 148-149].

Еще можно попробовать получить аллилиодид в одну реакцию из глицерина, йода и алюминиевой фольги по методике главы 3.2.3 части VI. На возможность проведения такой реакции указы-

вают успешные синтезы аллилиодида из глицерина, йода и фосфора [11]. Следует иметь в виду, что стехиометрически реакция глицерина с алюминием и йодом требует в 3 раза большего количества алюминия по сравнению с реакцией получения алкилиодидов из первичных спиртов:



Также аллилиодид может быть получен из аллилового спирта и иодоводородной кислоты [12] и при взаимодействии аллилового спирта, йода и фосфора [13, стр. 156]. Последнюю реакцию в случае необходимости можно попробовать провести с алюминием вместо фосфора по методике *главы 3.2.3 части VI*.

3.1.5 Другие заместители

Используя в реакции частичного алкилирования бутилиодид, бензилхлорид, циклопропилметилхлорид, изопропилиодид, металлилхлорид, фенилэтилиодид или пропаргилхлорид можно попробовать получить соответствующие альдегиды и далее соответствующие фенетиламины ([1, #10 В], [1, #21 ЗС-BZ], [1, #37 СРМ], [1, #99 МАЛ], [1, #92 IP], [1, #141 РЕ], [1, #143 PROPUNYL]).

3.2 3,4-диметокси-5-алкокси паттерн

Можно попробовать получить, изменяя порядок алкилирования. Вначале проводим частичное метилирование метилиодидом, затем окончательное требуемым алкилирующим средством. Так применяя этилиодид может быть получен, например, 3-этокси-4,5-диметоксибензальдегид и далее 3,4-диметокси-5-этокси-β-фенилэтиламин [1, #119 МЕ]. Из пропилиодида может быть получен 3-пропилокси-4,5-диметоксибензальдегид и далее 3,4-диметокси-5-(*n*)-пропилокси-β-фенилэтиламин [1, #137 МР].

3.3 3-метокси-4,5-метилендиокси паттерн

Синтез миристицинового альдегида описан в *части V*. Используя нитрометан из него может быть получен 3-метокси-4,5-метилендиокси-β-фенилэтиламин [1, #95 LOPHOPHINE]. При использовании нитроэтана получается 3-метокси-4,5-метилендиокси-β-фенилизопропиламин (Фенетиламин новый бежевый) [1, #132 ММДА]. Его синтез описан в *части V*.

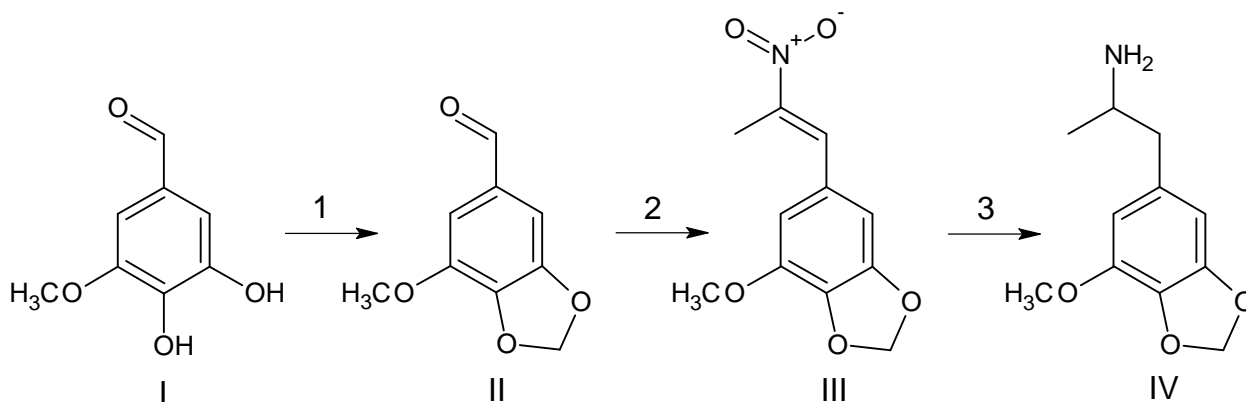
4. Литература

1. *Shulgin A. and Shulgin A.*, "Pihkal", Tranform Press, 2000
2. *Benington, F. et al*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5555–5556 (1954)
3. *Л. Иванов*, "Лабораторный практикум по химии красителей восприятия. Розовый", 2020
4. Патент DE526172
5. *Nichols D. E. and Dyer D. C.*, J. Med. Chem., **20**, 299–301 (1977)
6. Organic Syntheses, Vol. 1, p.15 (1921)
7. a) *Chattaway F. D.*, J. Chem. Soc., Trans., **107**, 407–410 (1915); b) *Coffey S. and Ward C. F.*, J. Chem. Soc., Trans., **119**, 1301–1306 (1921)
8. *McCullough R. and Cortese F.*, J. Am. Chem. Soc., **51**, 225–228 (1929)
9. *Jean Jacques*, Bull. Soc. Chim. Fr., [5]12, 843-845 (1945)
10. *R. L. Letsinger and James G. Traynham*, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2818 (1948)
11. a) *Claus A.*, Ann. Chem. Pharm., **131**, 58–66 (1864); b) *Kanonnikoff J. and Saytzeff M.*, Liebigs Ann. Chem., **185**, 191–192 (1877); c) *Datta R. L.*, J. Am. Chem. Soc., **36**, 1005–1007 (1914)

12. a) *McCullough R. and Cortese F.*, J. Am. Chem. Soc., **51**, 225–228 (1929); b) "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry (5th Edition)", rev. by Brian S. Furniss et al., John Wiley & Sons, New York, 1989, стр. 567
13. *Tollens B.*, Ann. Chem. Pharm., **156**, 151–159 (1870)
14. *M. Denigés*, C. R. Acad. Sci., **108**, 567 (1889)
-

Часть V. Фенетиламиновый бежевый

Получается в три реакции из 3,4-дигидрокси-5-метоксибензальдегида (I).

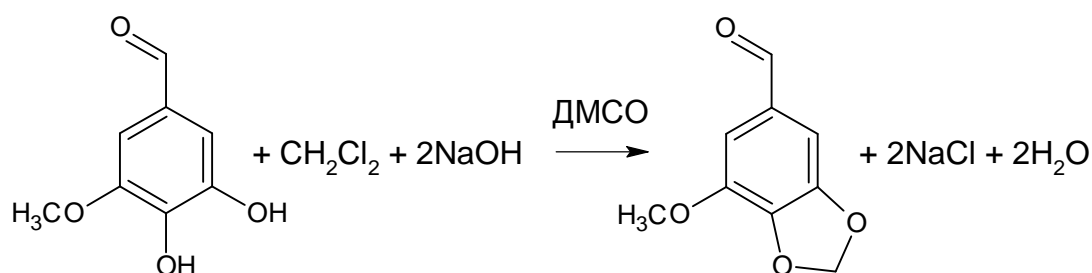


В первой реакции (I) обрабатывается хлористым метиленом и NaOH в среде ДМСО, давая миристициновый альдегид (II). Конденсация (II) с нитроэтаном в присутствии ацетата метиламина дает 1-(3-метокси-4,5-метилендиоксифенил)-2-нитропропен (III), восстановление которого амальгамированным алюминием в среде ИПС-уксусная кислота дает 3-метокси-4,5-метилендиокси-β-фенил-изопропиламин или Фенетиламиновый бежевый (IV). Синтез 1 г (IV) потребует примерно 5 г (I). Таким образом, из 10 г ванилина можно получить 1.2-1.3 г Фенетиламинового бежевого.

1. Миристициновый альдегид

Другие названия: 3-метокси-4,5-метилендиоксибензальдегид, 5-метоксипиперональ.

Получается с приемлемым выходом при реакции 3,4-дигидрокси-5-метоксибензальдегида с хлористым метиленом в присутствии гидроксида натрия в среде диметилсульфоксида (ДМСО):



Методика в общем виде приводится в [1]. Эта же методика использовалась в качестве базовой при синтезе пипероналя из пирокатехина в практикуме "Розовый" [2, стр. 29-31].

Полученный в результате реакции продукт требует дополнительной очистки. Очищенный перегонкой с водяным паром альдегид при конденсации с нитроэтаном дал выход 72%, а очищенный только перекристаллизацией из этанола - всего 49%. Однако перегонка с водяным паром дает большие потери, которые нивелируют эту разницу. Максимальный выход альдегида при использовании перегонки с водяным паром составил 39%, при использовании перекристаллизации 57%. Т.е. в любом случае выход нитропропена в пересчете на 3,4-дигидрокси-5-метоксибензальдегид оказался равным 28%. Однако нитропропен из альдегида, очищенного перегонкой с водяным паром, был, предположительно, более чистым. Его температура плавления составила 111-112°C (109-110°C [12]) против 108-110.5°C для продукта, полученного из альдегида, очищенного перекристаллизацией. Цвет ярко-желтый вместо рыжего.

В общеобразовательных целях приведу литературные источники, в которых тем или иным образом очищался миристициновый альдегид. Для перекристаллизации миристицинового альдегида использовали ацетон [4], гексан [5], воду [7, 8], этанол [9], метанол [10, 11]. Перегонка с водяным паром осуществлялась в [6].

В качестве источника ДМСО использовался аптечный препарат "Димексид". Предварительное исследование образца Димексида показало, что это весьма чистый препарат, практически не содержащий воду.

Предварительное исследование аптечного "Димексида"

Аптечная бутылка Димексида объемом 100 мл помещалась в холодильник. Через некоторое время вещество частично закристаллизовалось. После этого бутылку оставлялась при комнатной температуре (20°C). Закристаллизовавшийся ДМСО постепенно таял, при этом его температура контролировалась электронным термометром. Контроль производился в течение получаса, все это время температура смеси не менялась, оставаясь 18.6°C. Для безводного ДМСО температура замерзания 18.55°C [3]. При содержании воды 0.5% температура замерзания снижается до 17.5°C, а при 7.5% до 0°C.

Таким образом, исследованный образец Димексида практически не держал воды.

Эксперимент 1. Синтез миристицинового альдегида

Реакция проводилась в 3-горлой колбе объемом 250 мл¹ (НШ 14-29-14). Колба помещалась в масляную баню¹, установленную на магнитную мешалку с нагревателем. В первый боковой шлиф устанавливался электронный термометр², во второй - длинный обратный холодильник³. Центральный широкий шлиф закрывался пробкой. Температура бани контролировалась отдельным термометром.

Исходное вещество 3,4-дигидрокси-5-метоксибензальдегид массой 2.328 г делилось на 8 порций примерно по 300 мг каждая и раскладывалось на бумажных листках: каждая порция на своем листке. Включался нагреватель и после достижения температуры бани 120°C внутрь колбы добавлялась смесь 30 мл аптечного Димексида и 6 мл МХ. Включалась магнитная мешалка. По достижении температуры смеси 88°C из обратного холодильника начали стекать первые капли флегмы. Добавление первой порции исходных реагентов производилось по достижении температуры смеси 96°C и последней при температуре смеси 114°C. Добавление исходного вещества производилось в 8 заранее измеренных порций. Интервал между добавлениями 5 минут. Непосредственно перед каждым добавлением порция исходного вещества объединялась с порцией NaOH массой примерно 145 мг.

Для уменьшения потерь МХ важно минимизировать интервал, когда колба открывается для добавления новой порции. Для этого процедура добавления одной порции строилась следующим образом. Отдельно взвешивалось 145 мг NaOH^{4, 5}. Это количество сразу насыпалось на порцию исходного вещества на листке бумаги⁶. Открывалась центральная пробка, смесь с листка бумаги пересыпалась внутрь колбы при помощи шпателя, после чего колба сразу же закрывалась пробкой. Время, пока колба оставалась открытой,

составляло 13 секунд в случае слаженных движений. Каждый раз происходило несильное вскипание смеси.

По мере уменьшения интенсивности стекания флегмы из обратного холодильника добавлялся МХ порциями по 1 мл через верх обратного холодильника⁷. В рамках данного эксперимента было два добавления по 1 мл: первое после добавления 4-й порции реагентов и второе - после 6-й.

Через 5 минут после добавления последней порции реагентов дополнительно добавлялось 100 мг NaOH и 1 мл МХ, после чего смесь нагревалась с обратным холодильником еще 40 минут⁸. В конце получился темно-коричневый раствор с осадком NaCl.

Нагреватель выключался и через обратный холодильник постепенно добавлялось 50 мл дистиллированной воды⁹. Смесь перемешивалась 30 минут. Добавлялся раствор 1.434 г NaOH в 20 мл дистиллированной воды, после чего смесь дополнительно перемешивалась 30 минут. Выпавший продукт отфильтровывался на мелкопористом фильтре Шотта, промывался 5 мл воды и в конце 15 мл смеси равного объема воды и спирта. После сушки было получено 1.610 г бежево-серого вещества. Экстракцией МХ из водного маточника было выделено еще 0.074 г продукта^{10, 11}. Всего, таким образом, выход составил 1.684 г (66%).

При перекристаллизации из 25 мл спирта получилось 1.414 г (56.6%) бежево-коричневого вещества¹² с $t_{пл}$ 125-131°C¹³.

Вместо перекристаллизации (или вместе с ней) продукт желательно очистить перегонкой с водяным паром (обоснование см. основной текст).

1.20 г полученного вещества перегонялось с водяным паром из колбы объемом 1 л¹⁴. Собирались две порции дистиллята по 500 мл каждая. Обе помещались на 12 часов в холодильник. Выпавшее вещество отфильтровывалось, промывалось водой и сушилось. Первая порция дала 450 мг, вторая 87 мг. Водные фильтраты экстрагировались МХ по 4 порции МХ (20+10+10+10 мл). Экстракт от первой порции дал 104 мг, от второй 87 мг. Вещество, полученное из экстрактов (в сумме 191 мг) перекристаллизовывалось из 4 мл этанола. Получилось 133 мг.

Общий выход составил 670 мг.

Если предполагается перегонка с водяным паром, предварительную перекристаллизацию делать не нужно. Перекристаллизацию можно осуществить в качестве финальной очистки.

Примечания

¹ В качестве бани использовалась алюминиевая кастрюля. Металл бани должен быть немагнитным, иначе блокируется работа магнитной мешалки.

² Термодатчик и подводка должны быть защищены гильзой из стекла или нержавеющей стали.

³ Это может быть, например сдвоенная конструкция: внизу холодильник Либиха с внутренним диаметром около 1 см и длиной активной части 10-15 см и далее шариковый холодильник. При увеличении загрузки потребуется увеличить внутренний диаметр.

⁴ Использовался NaOH в виде гранул диаметром примерно 1мм. Щелочь в таком виде дальнейшего измельчения не требует.

⁵ В моем случае взвешивание щелочи начиналось за 1 минуту 20 секунд до планируемого добавления. Этого времени как раз хватало на подготовку порции для добавления.

⁶ Важно чтобы щелочь вся лежала на поверхности исходного вещества. В этом случае достигается минимальное время при пересыпании смеси в колбу. Щелочь быстро впитывает влагу из воздуха и прилипает к поверхностям, с которыми соприкасается. Считка щелочи с таких поверхностей увеличивает время, когда колба остается открытой.

⁷ Через центральный шлиф добавлять не следует, т.к. происходит вскипание смеси и потеря части МХ через выброс паров.

⁸ Температура бани по мере добавления реагентов менялась от 136°C до 158°C. При этом температура смеси постепенно увеличивалась с 97°C до 120°C. В конце (через 1 час 20 минут от добавления первой порции) температура бани была 182°C и температура смеси 130°C.

⁹ Происходило несильное вскипание из-за вытеснения хлористого метилена из ДМСО водой.

¹⁰ Выделять этот небольшой остаток практически нецелесообразно.

¹¹ Выделение производилось следующим образом. Водный фильтрат экстрагировался двумя порциями МХ по 20 мл. Объединенные экстракты сушились CaCl_2 , упаривались, давая остаток 0.55 г. Он разбавлялся 3 мл спирта и далее 24 мл воды. После отстаивания осадок отфильтровывался, промывался смесью 3 мл воды и 3 мл спирта. Остаток после сушки 74 мг.

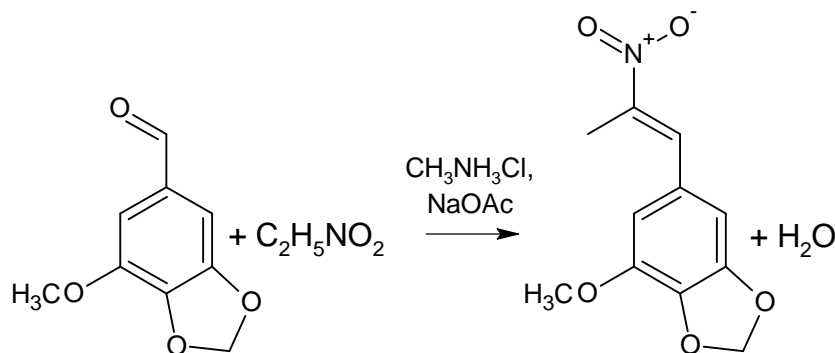
¹² Для перекристаллизации полученное вещество в колбе объемом 100 мл смешивалось с 25 мл 95%-го спирта. Смесь кипятилась с обратным холодильником 10 минут и в горячем виде фильтровалась через нагретый в духовке (чтобы не забивался выпадающим веществом) мелкопористый фильтр Шотта (осадок - малое количество черной взвеси). Фильтрат отстаивался несколько часов при комнатной температуре и 1 час в морозильнике. Осадок отфильтровывался, промывался небольшим количеством ледяного спирта и сушился при комнатной температуре. Получилось 1.414 г бежево-коричневого вещества с $t_{\text{пл}}$ 125-131°C.

¹³ Лит. $t_{\text{пл}}$ 129-130°C [8].

¹⁴ При температуре бани (силиконовое масло) 211°C скорость отгонки из колбы объемом 1 л составляла около 450-500 мл/ч. В тех же условиях с колбой объемом 500 мл скорость отгона около 240 мл/ч и с колбой объемом 250 мл около 170 мл/ч.

2. 1-(3-метокси-4,5-метилендиоксифенил)-2-нитропропен

Реакция конденсации с нитроэтаном производилась по методу, описанному в предыдущем практикуме [2, глава 1.4 части III].



Реакция проводится в небольшом количестве нитроэтана, в качестве катализатора используется ацетат метиламина, получаемый *in situ* из гидрохлорида метиламина и ацетата натрия.

Когда в качестве исходного альдегида использовался препарат очищенный перегонкой с водяным паром (см. главу I), с выходом 71% получался продукт ярко-желтого цвета с температурой плавления 111-112°C. При использовании альдегида очищенного только перекристаллизацией из этанола, с выходом 64% получался продукт рыжего цвета с температурой плавления 107-110°C. Перекристаллизация этого продукта из этанола давало вещество того же цвета с температурой плавления 108-110.5°C. Выход при этом снижался до 49%.

Таким образом, можно предположить, что для получения более чистого продукта в качестве исходного вещества предпочтительно брать альдегид очищенный перегонкой с водяным паром.

В качестве катализатора конденсации с нитроэтаном можно использовать ацетат аммония [12], который может быть получен по методике главы 3.2 части VI или синтезирован *in situ* из аммиачной селитры и ацетата натрия (см. главу 2.1.2 части II, эксперименты 2, 3 главы 2.1.5 части

II, эксперимент 3 главы 2 части IV). При применении в качестве катализатора ацетата аммония можно ожидать уменьшения выхода нитростирола [12].

Эксперимент 1. Синтез 1-(3-метокси-4,5-метилendioксифенил)-2-нитропропена

В колбу Эрленмейера объемом 10 мл помещалось 1.372 г миристицинового альдегида¹ и 3 мл нитроэтана². Устанавливался термометр. Смесь нагревалась при перемешивании на магнитной мешалке. Когда альдегид полностью растворился (это произошло по достижении внутренней температуры 65°C) добавлялось 78 мг метиламин гидрохлорида³ и 67 мг хорошо измельченного безводного ацетата натрия⁴. Колба прикрывалась⁵ для уменьшения испарения нитроэтана и смесь перемешивалась при температуре 78-82°C в течение 2.5 часов. Нагреватель выключался. Не прекращая перемешивания, добавлялось 3 мл смеси 2 мл воды и 10 мл этанола. Перемешивание продолжалось еще 1 минуту, после чего колба помещалась в баню с холодной водой на 20 минут⁶. Добавлялся 1 мл смеси 2 мл воды и 10 мл этанола. Смесь перемешивалась шпателем, выпавшее вещество отфильтровывалось на фильтре Шотта. Осадок промывался последовательно 4 мл смеси 2 мл воды и 10 мл этанола, двумя порциями холодной воды по 5 мл каждая и, наконец, еще 4 мл смеси 2 мл воды и 10 мл этанола. После сушки 20 минут при 70-75°C получилось ярко-желтое кристаллическое вещество массой 1.297 г (71.8%), температура плавления 111-112°C (лит. 109-110°C [12]).

Примечания

¹ Вещество очищенное перегонкой с водяным паром (см. главу 1).

² Получение см. [2, стр. 85-93].

³ Получение см. [2, стр. 80-85].

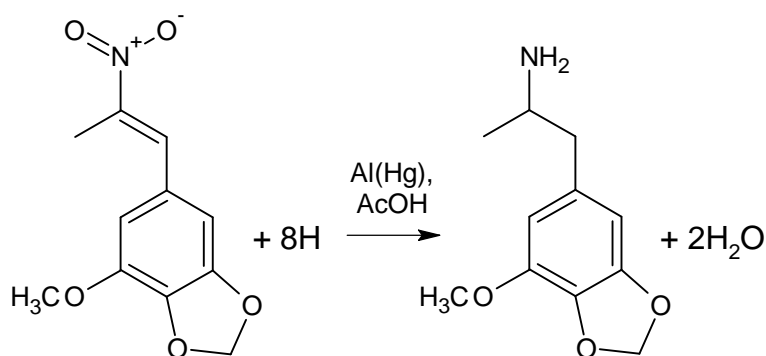
⁴ Долго хранившийся препарат требует предварительной просушки (1 час при 120-150°C).
Получение см. [2, стр. 95].

⁵ Горло колбы обжималось фольгой.

⁶ Быстро выпадал осадок, забивавший смесь.

3. 3-метокси-4,5-метилendioкси-β-фенилизопропиламин

Синтезировался по методу, детально описанному в главе 2 второй части предыдущего практикума [2, стр. 47-57].



Также была проведена попытка восстановления химически-восстановленным цинком по методике *Эксперимента 3 главы 3.6 части II*. На 0.9 г нитропропена использовался раствор сульфата, содержащий 6.8 г цинка, 14 г ИПС и 15 г 70%-й уксусной кислоты. Выход амина оказался нулевым.

Эксперимент 1. Синтез 3-метокси-4,5-метилендиокси-β-фенилизопропиламина

В колбе объемом 500 мл амальгамировалось¹ 1.55 г гранулированной алюминиевой фольги^{2, 3, 4}. Добавлялось 1.297 г нитропропена, 7 мл ИПС и в конце 7 мл уксусной кислоты⁵. Колба немедленно закрывалась обратным холодильником. Начинаясь бурная реакция⁶. После прекращения бурного кипения добавлялось 8 мл ИПС, смесь перемешивалась шпателем и оставлялась на отстаивание на 30 минут. Добавлялся раствор 8 г NaOH в 8 мл дистиллированной воды. Смесь оставлялась на 30 минут при периодическом помешивании шпателем. За это время смесь разделялась на две фазы: верхнюю желтую прозрачную (органическую) и серую непрозрачную (водную). Органическая фаза отделялась, водная экстрагировалась тремя порциями ИПС (5 мл, 5 мл и 15 мл). Органическая фаза и экстракты объединялись, фильтровались⁷ и упаривались при нормальном давлении⁸. Добавлялось 40 мл дистиллированной воды, что приводило к выпадению красноватого масла. Далее добавлялась соляная кислота до сильноокислой реакции, при этом выпавшее масло растворялось. Полученный раствор промывался пятью порциями МХ (по 6 мл). К водной фазе добавлялся крепкий раствор NaOH в дистиллированной воде до сильнощелочной реакции. Выпадала обильная белая взвесь. Производилась экстракция тремя порциями МХ. Объединенные МХ экстракты оставались сушиться на 12 часов над MgSO₄. Осушитель отфильтровывался, фильтрат упаривался⁹. Остаток растворялся в 15 мл ацетона¹⁰. По-каплям добавлялась концентрированная соляная кислота до кислой реакции по универсальной индикаторной бумаге¹¹. Полученный раствор помещался в морозильник на 12 часов. Раствор извлекался из морозильника, подогревался теплой водой, после чего начиналась кристаллизация. Смесь отстаивалась полчаса при комнатной температуре и еще полчаса в морозильнике. Осадок отфильтровывался, промывался ацетоном и сушился 20 минут при 90°C, давая кристаллическое вещество белого цвета, массой 503 мг (кроп 1), $t_{пл}$ 182-185°C. Фильтрат, объединенный с промывочными фракциями, упаривался до 5 мл, отстаивался в морозильнике полчаса, давая кроп 2 массой 150 мг с $t_{пл}$ 182-185°C. Очередной фильтрат с промывочными фракциями упаривался досуха¹², давая полутвердое вещество цвета канифоли массой 260 мг. К нему добавлялось 5 мл ацетона, после чего происходила кристаллизация, давая кроп 3 массой 168 мг и $t_{пл}$ 178-185°C. В сумме по трем кропам: 821 мг (61%).

Полученное вещество измельчалось в ступке и растворялось при нагреве в 20 мл ИПС. Раствор охлаждался ледяной водой, постепенно начиналась кристаллизация. Смесь отстаивалась в морозильнике, для ускорения кристаллизации успешнее осесть на стенках стакана вещество соскабливалось шпателем. Осадок отфильтровывался и промывался ацетоном, давая 631 мг вещества с $t_{пл}$ 178-180°C¹³. Фильтрат, объединенный с промывочными фракциями, упаривался до 4 мл, давая дополнительно 72 мг вещества с $t_{пл}$ 179-180°C. В сумме 703 мг (52%).

Примечания

¹ См. Эксперимент 2 главы 2 во второй части предыдущего практикума [2, стр. 54].

² См. примечание 2 к Эксперименту 1 главы 2 во второй части предыдущего практикума [2, стр. 52].

³ Промывку фольги осуществлять дистиллированной водой. После промывки воду нужно по мере возможности декантировать.

⁴ Можно выбрать более простой вариант с амальгамированием непосредственно в реакционной смеси (см. главу 2 во второй части предыдущего практикума [2, стр. 48] и соответствующий ей Эксперимент 1 [2, стр. 50-53]).

⁵ В данном эксперименте использовалась концентрированная (100%-я) уксусная кислота. Ее можно заменить на 70%-ю (пищевую уксусную эссенцию). В этом случае можно использовать 10 мл ИПС и 10 мл уксусной эссенции.

⁶ Для снижения интенсивности реакции колбу следует опустить в баню с холодной водой.

⁷ Фильтр Шотта

⁸ В конце можно доупарить в вакууме водоструйного насоса.

⁹ Вначале при атмосферном давлении, затем в вакууме водоструйного насоса при нагреве на водяной бане.

¹⁰ Ацетон должен быть чистым и безводным. См. примечание 16 к Эксперименту 1 главы 2 во второй части предыдущего практикума [2, стр. 53].

¹¹ Потребовалось примерно 0.4 мл 36%-й соляной кислоты.

¹² В вакууме водоструйного насоса при нагреве на масляной бане.

¹³ Лит. 190-191°C [12]. Снижение температуры плавления возможно вызвано недостаточно полным удалением ИПС при сушке.

4. Литература

1. Патент GB1097270
2. Л. Иванов, "Лабораторный практикум по химии красителей восприятия. Розовый", 2020
3. Gaylord Chemical Company, L.L.C., "Dimethyl Sulfoxide. Physical Properties", Bulletin 101, June 2014
4. George R. Pettit and Sheo Bux Singh, Can. J. Chem., **65**, 2390–2396 (1987)
5. Peyton Jacob III and Alexander T. Shulgin, Synth. Commun., **11**, 969-977 (1981)
6. Kenneth N. Campbell et al, J. Org. Chem., **16**, 1736–1741 (1951)
7. F. W. Semmler, Ber., **24**, 3818-3823 (1891)
8. Max Erne and F. Ramirez, Helv. Chim. Acta, **33**, 912-916 (1950)
9. Eiji Taniguchi et al, Agric. Biol. Chem., **53**, 631-643 (1989)
10. G. E. Schneiders and R. Stevenson, J. Org. Chem., **46**, 2969 (1981)
11. Wen Luo et al, Bioorg. Med. Chem., **19**, 763–770 (2011)
12. Shulgin A. and Shulgin A., "Pihkal", Tranform Press, 2000, Synthesis #132 MMDA

Часть VI. Реагенты и растворители

1. Растворители

1.1 Очистка бензина "Калоша"

Бензин "Калоша" - бытовое название растворителя "Нефрас С2-80/120". Его можно использовать для перекристаллизации 3,4,5-триметоксибензальдегида (см. главу I части II). В качестве нежелательной примеси технический бензин может содержать нелетучее масло, от которого следует освободиться с помощью перегонки.

В круглодонную колбу объемом 250 мл помещалось 99.3 г бензина "Калоша". Добавлялись кипятильники и производилась перегонка при нагреве на масляной бане (температура бани около 160°C). Максимальная температура паров была 97°C. В исходной колбе осталось желтоватое масло массой 1 г. Масса дистиллята 97.4 г. Плотность дистиллята 0.685.

1.2 Тoluол из смесевых растворителей

1.2.1 Общая информация

Толуол - важный реагент и растворитель в органическом синтезе. В рамках данного практикума он используется для очистки промежуточного вещества: 3,4-дигидрокси-5-метоксибензальдегида. Толуол доступен для покупки в некоторых не химических магазинах. Чтобы не затрудняться с поиском, в качестве источника толуола можно использовать ряд широкодоступных смесевых растворителей. Ориентируясь по предполагаемому составу, я выбрал для экспериментов три растворителя, продающихся под следующими торговыми марками:

- "Растворитель 646"
- "Растворитель 647"
- "Растворитель Р-4".

Растворители с такими наименованиями выпускались в Советском Союзе. И в то время состав их очевидно нормировался. Соблюдался или нет - это другой вопрос. Сейчас на это даже надеяться не приходится. Однако, главный компонент этих растворителей - толуол, собственно определяющий основные свойства растворителей этой группы, присутствовать должен, если конечно для производителя хоть сколько-нибудь важна репутация. В исследованных мною одном образце 646, одном 647 и двух Р-4 толуол содержался в количестве достаточном для практического извлечения.

Ориентировочный состав растворителей взят из [1] и представлен в Таблицах 1-3.

Таблица 1

Растворитель 646	%
Ацетон	7
Этилцеллозольв	8
Бутилацетат	10
Этанол	10
Бутанол	15
Толуол	50

Таблица 2

Растворитель 647	%
Бутанол	7.7
Этилацетат	21.2
Бутилацетат	29.8
Толуол	41.3

Таблица 3

Растворитель Р-4	%
Бутилацетат	12
Ацетон	26
Толуол	62

Для разделения этих смесей требуется знание некоторых физических параметров составляющих компонентов. В Таблице 4 представлены молекулярные массы (M_r), температуры кипения (T_k) и коэффициент распределения октанол-вода (коэффициент липофильности, $\log_{10}P$) возможных компонентов. Данные взяты из [2], если не указано иное.

Таблица 4

Компонент	M_r	$T_k, ^\circ C$	$\log_{10}P$
этилцеллозольв	90.12	135.1	- 0.43 ^a
этанол	46.07	78.39	- 0.30
ацетон	58.08	56.24	- 0.24
этилацетат	88.10	77.15	0.73
н-бутанол	74.12	117.25	0.84
бутилацетат	116.16	126.5	1.82
толуол	92.14	110.63	2.73

^a данные из [3]

В Таблице 5 представлены возможные бинарные азеотропные смеси между компонентами. Данные взяты из [4], если не указано иное. Здесь верхнее число - температура кипения азеотропной смеси, нижнее - процентное содержание компонента А в весовых процентах. Символ "н" означает, что компоненты при нормальных условиях азеотропной смеси не образуют.

Таблица 5

компонент В	компонент А						
	вода	этанол	ацетон	этилацетат	бутанол	этилцеллозольв	бутилацетат
этанол C_2H_6O	78.2°C 4.0%						
ацетон C_3H_6O	н	н					
этилацетат $C_4H_8O_2$	70.4°C 8.47%	71.8°C 30.98%	н				
бутанол $C_4H_{10}O$	92.7°C 42.5%	н ^a	н	н			
этилцеллозольв $C_4H_{10}O_2$	99.4°C 71.2%	н	н ^b	н ^a	н		
бутилацетат $C_6H_{12}O_2$	90.2°C 28.7%	н ^b	н ^a	н ^a	116.2°C 63.3%	125.8°C 35.7%	
толуол C_7H_8	84.1°C 13.5%	76.7°C 68%	н	н	105.5°C 32%	110.2°C 10.8%	н

^a данные из [5]

^b данные из [6]

Из представленных данных следуют первые два вывода:

- обычной экстракцией водой можно значительно снизить содержание компонентов с низкой липофильностью (этилцеллозольва, этанола, ацетона),

- однократная или двукратная перегонка на обычном перегонном аппарате без дополнительной очистки в общем случае не эффективна из-за близостей температур кипения разных компонентов и образования азеотропных смесей.

Исключением из второго вывода стал второй образец растворителя Р-4 (Р-4№2), который на поверку оказался по большей части смесью толуол-ацетон.

Растворители 646 и 647 давали при однократной перегонке фракции с содержанием сложноэфирных и спиртовых групп в пересчете на бутилацетат и бутанол в сумме более 20%.

Титрование спиртовых и сложноэфирных (см. соответственно *главы 4.1 и 4.2 части VI*) использованных образцов растворителей дало картину, представленную в Таблице 6.

Таблица 6

Растворитель	AcOR, ммоль/г		ROH, ммоль/г	
	по спецификации	измерено	по спецификации	измерено
растворитель 646	0.861	1.7	5.08	9.6
растворитель 647	4.97	1.3	1.04	10.3
растворитель Р-4№2	1.03	0.15	0	0

В образце растворителя 646 оказалось двукратное превышение сложноэфирных и спиртовых групп относительно спецификации. В растворителе 647 в 4 раза занижено содержание сложноэфирных групп и на порядок завышено содержание спиртовых. В растворителе Р-4 в 7 раз занижено содержание сложноэфирных групп.

1.2.2 Стандартная методика выделения толуола из смесевых растворителей

Чтобы минимально ориентироваться на реальный состав растворителей для выделения толуола можно предложить следующий универсальный метод:

- 1) промывка водой для уменьшения количества соединений с низкой липофильностью (этилцеллозольва, этанола, ацетона, частично этилацетата);
- 2) нагрев с твердым NaOH для расщепления сложных эфиров (этилацетата, бутилацетата);
- 3) сушка над безводным CaCl₂ для связывания воды и основного количества спиртов (этанола, бутанола);
- 4) перегонка со сбором фракции кипящей в диапазоне 108-112°C.

Более подробно методика выглядит следующим образом:

Стандартная методика

100 г смесевого растворителя интенсивно встряхивается в делительной воронке со 100 мл дистиллированной воды в течение примерно полуминуты¹. Смесь отстаивается до разделения слоев. Верхний слой отделяется. К нему добавляется 10 г NaOH². Смесь кипятится с обратным холодильником в течение 2-х часов. Каждые полчаса смесь нужно кратковременно перемешивать для предотвращения слипания гранул щелочи³. После охлаждения смеси добавляется 40 мл дистиллированной воды^{4, 5}. Смесь интенсивно встряхивается в течение примерно полуминуты. После расслоения верхний слой отделяется и оставляется на 24 часа над 8 г свежепрокаленного⁶ хорошо измельченного CaCl₂⁷. Смесь фильтруется через мелкопористый фильтр Шотта или на воронке Бюхнера^{8, 9}. Перегонка фильтрата производится на обычном перегонном аппарате при нагреве на масляной бане. Собирается фракция с тем-

пературой кипения 108-112°C¹⁰ (в конце глубину погружения колбы в нагревательную баню следует уменьшать для устранения перегрева паров).

При увеличении загрузки выход конечного продукта повышается.

Примечания

¹ 100 встряхиваний.

² Размер гранул NaOH должен быть около 1 мм в диаметре. В случае большего размера требуется предварительное измельчение. Измельчение до состояния пыли или мелкого порошка нежелательно.

³ Осторожно! В первый момент смесь может резко вскипеть, особенно, если щелочь скопалась.

⁴ Необходимо применение дистиллированной воды для предотвращения выпадения гидроксидов магния и кальция и образования трудно расслаивающейся смеси.

⁵ Осторожно! При растворении щелочи смесь может резко вскипеть.

⁶ Сушка при 250-300°C в течение 1 часа.

⁷ Первое время смесь нужно время от времени взбалтывать для предотвращения слеживания осушителя.

⁸ При фильтрации на воронке Бюхнера чтобы бумага не отходила, ее следует прижать тяжелым металлическим кольцом.

⁹ Фильтрация на конусной воронке не эффективна (большие потери из-за невозможности тщательно отжать разбухший осушитель) за исключением работы со смесями с низким содержанием эфиров и спиртов (потенциально это могут быть растворители под маркой "P-4").

¹⁰ В конце перегонки, когда в исходной колбе остается мало жидкой фазы, температура обычно начинает снижаться. В этом случае прекращать перегонку можно после снижения температуры паров на 1 градус ниже максимума, который обычно составляет 111-112°C.

Все исследованные растворители давали по этой методике продукт с остаточным содержанием сложных эфиров в пересчете на бутилацетат не более 0.3% и с содержанием спиртов в пересчете на бутанол не более 1.2%.

Уменьшить количество спиртов в случае необходимости можно с помощью дополнительного выдерживания над безводным CaCl₂ с последующей перегонкой и сбором фракции кипящей в диапазоне 108-112°C.

Так, например, продукт с содержанием спиртов 3.6% (в пересчете на бутанол) сушился в течение 24 часов над тонкоизмельченным безводным CaCl₂. После перегонки и сбора фракции кипящей в диапазоне 108.5-111°C получен продукт с остаточным содержанием спиртов 0.34% (в пересчете на бутанол).

Количество водорастворимых веществ можно оценить по массе остатка после однократной водной экстракции в пересчете на 100 г растворителя (масса воды для экстракции выбиралась равной массе растворителя):

Таблица 7

Образец	масса органической фазы после промывки водой, г
646	56
647	55
P-4№1	92
P-4№2	79

Выход толуола на 100 г исходного растворителя, а также весовые концентрации сложного эфира и спирта в полученном продукте (в пересчете на бутилацетат и бутанол соответственно) представлены в Таблице 8.

Таблица 8

Образец	AcO _{Bu} , %	BuOH, %	выход, г
646	0.24	1.13	34.3
647	0.11	1.18	29.8
P-4№1 (двойная перегонка)	-*	-*	15.5
P-4№1	0.00	0.19	51.6
P-4№2 (двойная перегонка)	0.15	0.09	26.3
P-4№2	0.30	0.20	22.3

* содержание сложного эфира и спирта не измерялось

В двух экспериментах с растворителями P-4 использовалась двойная перегонка. В остальных случаях использовалась стандартная методика. Два образца растворителя P-4 очевидно имели сильно отличающийся состав. Второй образец показал немного лучший выход при выделении толуола двойной перегонкой, однако на практике желательнее в любом случае использовать стандартную методику.

Все полученные образцы толуола с успехом использовались для перекристаллизации 3,4-дигидрокси-5-метоксибензальдегида.

1.2.3 Экспериментальная часть

Эксперимент 1. Выделение толуола из растворителя 646 по стандартной методике

400.89 г растворителя промывалось 400 мл дистиллированной воды¹. Органическая фаза отделялась (вес 225.90 г) и помещалась в круглодонную колбу на 250 мл. Добавлялось 40.0 г твердого NaOH и смесь кипятилась с обратным холодильником 2 часа. Каждые полчаса смесь перемешивалась стеклянной палочкой. После охлаждения до комнатной температуры добавлялось 150 мл дистиллированной воды, смесь сильно встряхивалась, органический слой (стал желтым) отделялся. Масса 193.19 г. Добавлялось 34.2 г тонкоизмельченного CaCl₂ и смесь оставлялась в закрытой колбе на отстаивание. Требуется следить, чтобы осушитель не слеживался и не образовывал комков. Для этого нужно периодически перемешивать или взбалтывать смесь. Через 24 часа смесь фильтровалась на мелкопористом фильтре Шотта. Масса фильтрата составила 146.88 г. Он перегонялся из колбы объемом 250 мл. Предгон с температурой кипения 106.5-108°C (масса 2.49 г) отбрасывался. Собиралась фракция с температурой кипения 108-111°C². Выход 137.6 г.

Титрование показало наличие в продукте сложноэфирных групп в концентрации 0.0207 ммоль/г (0.24% в пересчете на бутилацетат) и спиртовых групп в концентрации 0.153 ммоль/г (1.13% в пересчете на бутанол).

Примечания

¹ Для более тщательной промывки процедура разбивалась на 4 части. Каждые 100 г растворителя промывалась отдельно 100 мл воды.

² В конце перегонки температура начала снижаться. После снижения до 110°C перегонка прекращалась. Остаток в исходной колбе 4.03 г.

Эксперимент 2. Выделение толуола из растворителя 647 по стандартной методике

101.41 г растворителя промывалось 100 мл дистиллированной воды. Органическая фаза отделялась (вес 55.23 г). Добавлялось 10.1 г твердого NaOH и смесь кипятилась с обратным холодильником 2 часа 20 минут. Каждые полчаса смесь перемешивалась стеклянной палочкой. После охлаждения до комнатной температуры добавлялось 40 мл дистиллированной воды, смесь сильно встряхивалась, органический слой отделялся. Масса 48.12 г. Добавлялось 8.2 г тонкоизмельченного CaCl_2 и смесь оставлялась в закрытой колбе на отстаивание. Через 24 часа смесь, превратившаяся в гелеобразную массу, фильтровалась на мелкопористом фильтре Шотта. Масса фильтрата составила 33.49 г. Фильтрат перегонялся. Предгон с температурой кипения 106-108°C (масса 0.65 г) отбрасывался. Собиралась фракция с температурой кипения 108-111.5°C¹. Выход 30.19 г.

Титрование показало наличие в продукте сложноэфирных групп в концентрации 0.0098 ммоль/г (0.11% в пересчете на бутилацетат) и спиртовых групп в концентрации 0.160 ммоль/г (1.18% в пересчете на бутанол).

Примечания

¹ В конце перегонки температура начала снижаться. После снижения до 110.5°C перегонка прекращалась. Остаток в исходной колбе 1.39 г.

Эксперимент 3. Выделение толуола из первого образца растворителя P-4 по стандартной методике.

71.10 г растворителя промывалось 71 мл дистиллированной воды. Органическая фаза отделялась (масса 65.06 г). Добавлялось 6.0 г твердого NaOH и смесь кипятилась с обратным холодильником 2 часа. Добавлялась дистиллированная вода, органический слой отделялся. Масса 61.43 г. Добавлялось 2.5 г тонкоизмельченного CaCl_2 и смесь оставлялась в закрытой колбе на отстаивание. Через 24 часа смесь фильтровалась, масса фильтрата составила 55.32 г. Фильтрат перегонялся. Были собраны следующие фракции:

- | | | |
|----|-------------|---------|
| 1) | 60.5-101°C | 1.79 г |
| 2) | 101-105°C | 2.99 г |
| 3) | 105-108°C | 10.46 г |
| 4) | 108-111.5°C | 36.68 г |

Остаток в исходной колбе 1.40 г.

Первые три фракции отбрасывались. Четвертая - целевая фракция. Титрование показало практически полное отсутствие в продукте сложноэфирных групп, спиртовые группы содержались в концентрации 0.0253 ммоль/г (0.19% в пересчете на бутанол).

Эксперимент 4. Выделение толуола из второго образца растворителя P-4 по стандартной методике

100.13 г растворителя промывалось 100 мл дистиллированной воды. Органическая фаза отделялась (вес 79.52 г). Добавлялось 7.1 г твердого NaOH и смесь кипятилась с обратным холодильником 1.5 часа. Добавлялась 30 мл дистиллированной воды (осторожно, вскипание!), органический слой отделялся. Масса 76.72 г. Добавлялось 5.43 г тонкоизмельченного CaCl_2 и смесь

оставлялась в закрытой колбе на отстаивание. Через 24 часа смесь фильтровалась, масса фильтрата составила 69.88 г. Фильтрат перегонялся. Были собраны следующие фракции:

- 1) 56-108°C 27.02 г
- 2) 108-112°C 22.37 г
- 3) 112-120°C 15.84 г

Остаток в исходной колбе 1.40 г.

Первая и последняя фракции отбрасывались. Вторая - целевая фракция.

Титрование показало наличие в продукте сложноэфирных групп в концентрации 0.0133 ммоль/г (0.15% в пересчете на бутилацетат) и спиртовых групп в концентрации 0.0124 ммоль/г (0.092% в пересчете на бутанол).

Эксперимент 5. Выделение толуола из первого образца растворителя Р-4 двойной перегонкой

354.96 г растворителя перегонялось на обычном перегонном аппарате. Были собраны следующие фракции:

- 1) 40-53°C 31.19 г
- 2) 53-56.5°C 28.80 г
- 3) 56.5-70°C 122.64 г
- 4) 70-88.5°C 56.03 г
- 5) 88.5-100.5°C 12.17 г
- 6) 100.5-111.5°C 53.31 г
- 7) 111.5-115°C 12.90 г

Остаток в исходной колбе 6.13 г.

Фракции 6 и 7 объединялись и дополнительно перегонялась. Были собраны следующие фракции:

- 1) 56-108°C 4.44 г
- 2) 108-110°C 16.76 г
- 3) 110-112°C 36.00 г
- 4) 112-112.5°C 2.38 г

Остаток в исходной колбе 2.83 г

Первая фракция отбрасывалась. Фракции 2, 3 и 4 объединялись, давая целевой продукт.

Эксперимент 6. Выделение толуола из второго образца растворителя Р-4 двойной перегонкой

100.13 г растворителя перегонялось на обычном перегонном аппарате. Были собраны следующие фракции:

- 1) 51-72°C 27.97 г
- 2) 72-104°C 19.87 г
- 3) 104-116°C 38.27 г

Остаток в исходной колбе 12.05 г.

Первые две фракции отбрасывались, третья дополнительно перегонялась. Были собраны следующие фракции:

- 1) 101.5-107.5°C 3.24 г
- 2) 107.5-112°C 26.47 г

Остаток в исходной колбе 7.94 г.

Первая фракция отбрасывалась. Вторая - целевая фракция.

Титрование показало наличие в продукте сложноэфирных групп в концентрации 0.0259 ммоль/г (0.30% в пересчете на бутилацетат) и спиртовых групп в концентрации 0.0275 ммоль/г (0.20% в пересчете на бутанол).

1.3 Хлористый метилен

Также используются названия дихлорметан и метиленхлорид (в прописях используется сокращение "МХ"). Выделение хлористого метилена из смывки для краски представлено в практикуме "Розовый" [61, стр. 78-80].

В связи с развитием 3D печати дихлорметан стал доступен для покупки в нехимических магазинах. Продается обычно фасовкой 1 л. Такой дихлорметан желательно очистить перегонкой.

1.4 Этилацетат

Или этиловый эфир уксусной кислоты (в прописях используется сокращение "ЭА"). Об источниках этилацетата см. практикум "Розовый" [61, стр. 77-78].

Как и дихлорметан, этилацетат стал в настоящее время доступен для покупки под своим оригинальным названием в частности из-за развития 3D печати. Для очистки купленный этилацетат следует перегнать.

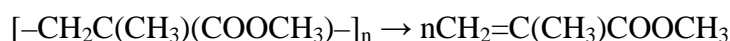
2. Органические полупродукты

2.1 Метанол

2.1.1 Метанол из оргстекла

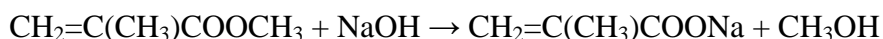
В данном практикуме в качестве источника метанола было использовано топливо для авиамodelей. Подробно методики выделения описаны в *главе 2.1.2*. Топливо для авиамodelей вполне доступно, однако в случае если достать его не получается, можно предложить альтернативный источник метанола - это полиметилметакрилат или обычное оргстекло, которое имеет еще ряд ходовых названий, например, плексиглас или акриловое стекло. Следует отличать оргстекло от других прозрачных пластиков, например, поликарбоната.

Оргстекло при нагреве до 100°C размягчается и при 250-300°C происходит почти полная его деполимеризация [7, стр. 299]:



В результате деполимеризации образуется мономер: метилметакрилат (метиловый эфир метакриловой кислоты). Выход при практической деполимеризации составляет 90-95% по неочищенному веществу [7, стр. 297]. Продукт содержит небольшую примесь олигомеров (димера и тримера), от которых легко отделяется перегонкой при 98-101°C.

При щелочном гидролизе метилметакрилата образуется соль метакриловой кислоты и метанол [7, стр. 300]:



Этот метод на 1 кг оргстекла теоретически дает 320 грамм или 400 мл метанола.

ЧАСТЬ VI. ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ

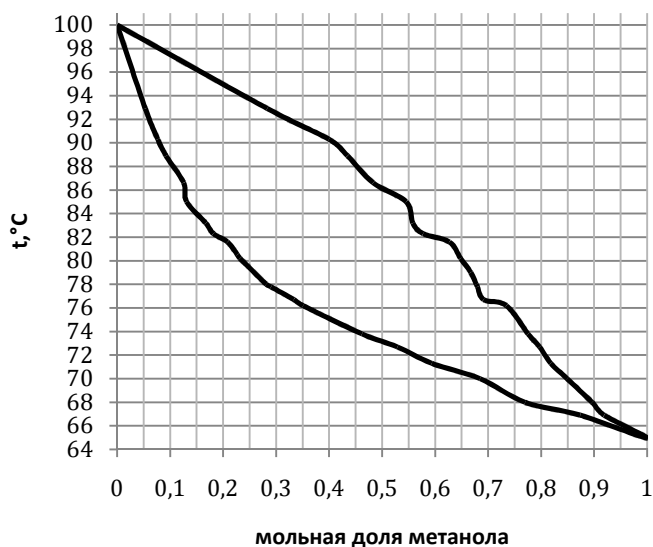
Из общих соображений предварительные рекомендации по технике эксперимента можно дать такие:

1) Перегонку оргстекла лучше всего вести из металлической кастрюли (скороварки), соединенной с хорошо охлаждаемым (лучше всего льдом) медным или алюминиевым змеевиком. Нагревать можно на электрической или газовой конфорке. Желательно не допускать перегрева, чтобы часть продукта не обуглилась.

2) Полученный дистиллят можно еще раз перегнать, собирая фракцию, кипящую до 101°C. Однако для получения метанола, вероятно, эту стадию можно пропустить.

3) Реакцию гидролиза можно пробовать с концентрированным раствором щелочи. Избыток щелочи следует выбрать в пределах 50-100%. Возможно, следует добавлять метилакрилат порциями к раствору щелочи при перемешивании. Реакция очевидно сильно экзотермическая, смесь разогреется и начнется кипение образующегося метанола. Требуется эффективный обратный холодильник и возможность оперативного охлаждения исходной колбы. Смешивать большие количества концентрированной щелочи и метилметакрилата не рекомендуется, т.к. может произойти бурная реакция с выбросом смеси. Также не рекомендуется в процессе гидролиза сразу отгонять метанол: вместе с ним может частично отгоняться непрореагировавший метилметакрилат. Возможно, в процессе гидролиза будет выпадать метакрилат натрия и потребуются добавление некоторого количества воды для гомогенизации смеси. После того как смесь прореагирует, ее еще некоторое время следует прокипятить с обратным холодильником, после чего отогнать метанол, собирая дистиллят с температурой кипения до 90°C.

4) Эффективное разделение смеси метанол-вода в бытовых условиях - тема для отдельного исследования. Самый очевидный метод - это использование перегонного аппарата с эффективной колонкой. Фазовая диаграмма жидкость-пар для системы вода-метанол при нормальном давлении [20]:



Может быть, стоит минимизировать количество воды и попробовать реакцию гидролиза метилметакрилата не раствором, а немного влажной щелочью, сухой щелочью или, лучше, в метанольном растворе щелочи. В последнем случае потребуется небольшое количество исходного метанола.

5) Было проверено, что гидролизовать само оргстекло в концентрированной щелочи при нагревании с практическим выходом не получится (реакция идет слишком медленно). Однако, возможно, при сухой перегонке оргстекла с сухой натриевой щелочью сразу будет получен метанол, который для очистки нужно будет просто перегнать в присутствии щелочи (для разложения непрореагировавшего метилакрилата) на обычном перегонном аппарате. В целях безопасности проводить такой эксперимент не желательно. И тем более крайне не рекомендуется пробовать перегонять большие количества смеси оргстекла со щелочью: экзотермическая реакция в ограниченном

объеме, да еще в условиях внешнего нагрева может привести к весьма нежелательным последствиям (вплоть до взрыва).

б) При работе следует иметь в виду, что метилметакрилат - горючее токсичное вещество, вызывающее сильное раздражение слизистых оболочек глаз. Вещество летучее и хранить его не рекомендуется. Если банка (закрытая, разумеется) с ним находится не под тягой, через некоторое время все помещение, скорее всего, сильно провоняет. Соответственно все работы следует проводить под тягой.

2.1.2 Метанол из топлива для авиамodelей

Топливо не содержащее нитрометан

Метод очень удобный. Кроме метанола топливо содержит нелетучее масло, поэтому для выделения метанола требуется только однократная перегонка топлива на обычном перегонном аппарате. Уравнение Антуана для метанола [8]:

$$\log_{10} P_{mmHg} = 8.08404 - \frac{1580.4585}{239.096 + T[^\circ C]}$$

Эксперимент 1. Метанол из топлива, не содержащего нитрометан

В круглодонную колбу объемом 2 л помещалось 1180 г топлива для авиамodelей¹. Добавлялись кипятивники и производилась перегонка при нагреве на водяной бане. Предгон, кипевший при температуре 62-63.7°C (масса 17 г), отбрасывался. Собиралась фракция с температурой кипения 64-65.5°C. Масса бесцветного дистиллята составила 849 г (72% от исходной массы топлива). Время перегонки составило 2 часа. В исходной колбе осталось оранжевое вязкое масло массой 302 г.

Содержание воды в полученном метаноле составило 0.25% (результат теста по методике главы 4.1 части VII).

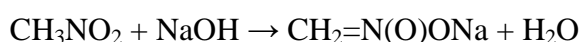
Примечания

¹ Состав указанный производителем: 81% метанола и 18% синтетического масла. Внешне топливо представляло собой невязкую жидкость светло-оранжевого цвета. Измеренная плотность 0.80 г/мл.

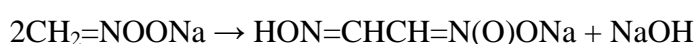
Топливо содержащее нитрометан

Отделение метанола от нитрометана обычной перегонкой практически не реализуемо из-за образования азеотропной смеси нитрометан-метанол, которая содержит 8% нитрометана и кипит при 64.5°C [4], т.е. весьма близко к температуре кипения самого метанола.

Для связывания нитрометана в метаноле можно использовать щелочь. При комнатной температуре нитрометан реагирует со щелочью с образованием соответствующей соли нитрометана:



При нагреве спиртового раствора нитрометана с избытком щелочи образуется соответствующая соль метазиновой кислоты [9, 10]:

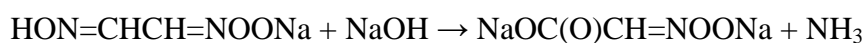


Технически наиболее просто к раствору нитрометана в метаноле добавить заведомый избыток твердого NaOH. Через некоторое время (зависит от того перемешивается или нет) смесь саморазогревается до кипения. В результате выпадает осадок, являющийся предположительно по большей части моонатриевой солью метазоновой кислоты.

Соль эта небезопасна. Если ее отфильтровать, промыть метанолом и высушить, то при поджигании на открытой поверхности она сгорает похоже на порошок. По литературным данным соли метазоновой кислоты, в том числе и щелочных металлов, взрывоопасны [10, 11].

Из полученной смеси при нагреве на водяной бане (!) отгоняется метанол. Дистиллят для контроля отсутствия нитрометана еще раз перегоняется с NaOH (см. методику оценки остаточного содержания нитрометана в метаноле в *главе 4.3 части VI*). Остаток должен быть бесцветным или светло-желтым. Темная окраска говорит о присутствии большого количества остаточного нитрометана, который частично мог попасть в дистиллят.

Полученный метанол содержит в качестве примеси аммиак, образующийся при частичном разложении метазоната натрия с образованием соли нитроуксусной кислоты [12]:



Обнаружить аммиак можно добавив к полученному дистилляту безводный CuSO_4 - практически сразу он становится насыщенного сирене-синего цвета. При действии дистиллята на универсальную индикаторную бумагу она становится зеленой.

Для удаления аммиака к дистилляту добавляется по каплям серная кислота до нейтральной или слабокислой реакции по универсальной индикаторной бумаге. При нейтрализации выпадает белая соль - плохо растворимый в метаноле сульфат аммония. Далее смесь снова перегоняется на водяной бане. Концентрация кислоты - чем больше, тем лучше. Если используется серная кислота с концентрацией 36%, то для нейтрализации ее требуется около 1 мл на 80 мл дистиллята. Полученный таким образом метанол содержит примерно 2% воды.

Для удаления воды можно использовать приготовленный *in situ* амальгамированный алюминий. Для этого измельченная алюминиевая фольга помещается в метанол, добавляется небольшое количество нитрата ртути (II) и смесь оставляется на перемешивание в течение 72 часов при защите содержимого от влаги воздуха с помощью хлоркальциевой трубки. Закрывать колбу плотно нельзя - выделяется водород:



За время перемешивания вся фольга переходит в серую суспензию. Полученная смесь перегоняется при нагреве на водяной бане. Для успешного осушения требуется примерно двукратный избыток алюминия относительно стехиометрии, однако очень большого избытка следует избегать, поскольку он будет расходоваться на связывание метанола в виде метилата:



Для выделения метанола следует использовать фракцию топлива кипящую до 68°C . Более высококипящие фракции содержат большое количество нитрометана, которое только нерационально усложнит обработку.

В целом, исходя из безопасности, данный метод не стоит использовать, если есть более доступные источники метанола.

Эксперимент 2. Метанол из топлива, содержащего нитрометан

Перегонялось 154.42 г топлива для авиамodelей с содержанием нитрометана 30%. Собиралась фракция с температурой кипения $64-68^\circ\text{C}$. Масса

фракции составила 54.11 г. К ней добавлялось 8.14 г твердого NaOH в виде гранул. Колба закрывалась обратным холодильником и оставлялась при периодическом взбалтывании. Смесь постепенно саморазогревалась и через 10 минут начала кипеть¹. Через 45 минут от начала добавления щелочи кипение практически закончилось². Осадок на дне перемешивался стеклянной палочкой, после чего кипение возобновлялось и продолжалось еще 10 минут. Полученная смесь оставлялась на отстаивание в закрытой колбе на 5 часов, после чего перегонялась на водяной бане³. В целях техники безопасности перед утилизацией остаток в колбе растворялся в воде³. Масса дистиллята составила 25.57 г. К нему добавлялось 0.5 г твердого NaOH. Смесь отстаивалась при периодическом взбалтывании до полного растворения щелочи (заяло около 30 минут) и снова перегонялась⁴. Масса дистиллята составила 23.19 г. Для нейтрализации аммиака по каплям добавлялась 36%-я серная кислота. Всего на нейтрализацию ушло 0.37 г. Смесь окончательно перегонялась, давая 18.23 г метанола с содержанием воды 2%⁵.

Примечания

¹ Пик кипения от 18-й до 33-й минуты. По мере прохождения реакции смесь меняла цвет до оранжевого и далее до темно-коричневого.

² При больших нагрузках для предотвращения выброса реакционной смеси может потребоваться внешнее охлаждение.

³ Остаток огне- и взрывоопасен [10, 11, 22]. Нагревать его выше 100°C крайне не рекомендуется. Утилизировать осадок нужно в виде водного раствора (желательно его подкислить). Делать это нужно сразу после отгонки. Не хранить.

⁴ Остаток в колбе практически бесцветный. Темный цвет указывает на большое остаточное количество нитрометана и, соответственно, на необходимость повторения перегонки с небольшим количеством щелочи.

⁵ Результат теста по методике *главы 4.1 части VI*.

Эксперимент 3. Обезвоживание метанола амальгамированным алюминием

К 12.71 г метанола с содержанием воды 2% добавлялось 213 мг алюминиевой фольги (предварительно порвана на мелкие кусочки) и около 20 мг нитрата ртути¹. Смесь отстаивалась полчаса, кипятилась с обратным холодильником 2 часа и оставлялась на перемешивание при комнатной температуре на 48 часов. За это время вся фольга переходила в серую суспензию. Смесь перегонялась непосредственно из реакционной колбы на водяной бане. Масса дистиллята 10.72 г. Содержание воды 0.4%.

Примечания

¹ Получение см. [61, стр.144-145].

2.2 Нитрометан из топлива для авиамodelей

Нас интересует топливо содержащее нитрометан. Кроме него в состав входит метанол и нелетучее масло. Обычной перегонкой можно полностью отделить масло, но эффективно разделить метанол и нитрометан не получится. В данной работе исследовались три метода отделения нитрометана от метанола.

2.2.1 Метод 1. Выделение высаливанием

Наиболее простой и, возможно, оптимальный метод выделения.

При смешивании метанольного раствора нитрометана с крепкими растворами нейтральных солей при определенных условиях происходит разделение смеси на органическую фазу, содержащую преимущественно нитрометан, и водную фазу, удерживающую основное количество метанола. В качестве солей в экспериментах были использованы NaCl и CaCl₂. Хлористый кальций показал заметно лучшую эффективность. Во всех экспериментах использовалось условие одинаковости масс исходного раствора и раствора для высаливания.

Использование NaCl

Топливо предварительно перегоняется, собирается фракция, кипящая начиная с 68°C. Для высаливания используется 18%-й раствор (22 г NaCl на 100 г воды). При увеличении концентрации происходит выпадение кристаллического NaCl в процессе высаливания. Для проведения высаливания одинаковые по массе количества метанольного и водного растворов смешиваются в делительной воронке, смесь тщательно встряхивается и оставляется до разделения слоев. Для четкого различения слоев раствор NaCl может быть подкрашен небольшим количеством медного купороса с добавлением 1-2 капель 36%-й H₂SO₄ для устранения мути. При использовании NaCl нитрометан находится в нижнем слое. Разделение слоев происходит, только если концентрация нитрометана выше определенной величины. В следующей таблице представлены экспериментальные данные по разделению смесей с различной концентрацией. Для каждого эксперимента использовалось 10 г 18%-й раствора NaCl и 10 г метанольного раствора нитрометана.

Таблица 9

Состав смеси		Концентрация нитрометана, %	Объем отделившегося нижнего слоя, мл
MeNO ₂ , г	MeOH, г		
4.0	6.0	40	0
4.5	5.5	45	1.85
5.0	5.0	50	3.35

Из таблицы видно, что высаливание начинается при концентрации нитрометана 45%. При работе с топливом требуемая концентрация нитрометана достигается предварительной перегонкой смеси. Для эффективного использования метода требуется топливо с исходным содержанием нитрометана не ниже 30%. Это связано с тем, что метанол образует с нитрометаном азеотропную смесь, которая содержит 8% нитрометана и кипит при 64.5°C [4, стр.26]. Таким образом, сконцентрировать топливо с низким содержанием нитрометана может и вовсе не получиться.

Остаточное количество метанола и воды удаляется сушкой над твердым CaCl₂, после чего следует еще одна перегонка. При проведении эксперимента выход продукта составил 9% от исходной массы топлива (использовалось топливо с "30%" нитрометана).

Эксперимент 1. Нитрометан из топлива для авиамodelей. Высаливание NaCl

В колбу объемом 250 мл помещалось 154.42 г топлива для авиамodelей с формальным содержанием нитрометана 30%. Добавлялись кипятивильники и смесь перегонялась на обычном перегонном аппарате. Собиралось две фракции:

- 1) температура кипения 64-68°C, масса 54.11 г**
- 2) температура кипения 68-104°C, масса 51.21 г**

Остаток в исходной колбе составил 48.03 г.

Фракция 1 отбрасывалась¹. К фракции 2 добавлялось 51 г 18%-го раствора NaCl². Смесь тщательно встряхивалась и оставлялась на отстаивание

на 30 минут. Нижний слой отделялся. Его масса составила 22.16 г. К нему добавлялось 2.0 г тонкоизмельченного CaCl_2 ³. Через 45 минут мутная жидкость декантировалась с расплывшегося осушителя, масса 19.99 г. Добавлялось еще 2.0 г CaCl_2 . Через 4 часа 30 минут жидкость декантировалась ⁴, масса 18.14 г. Добавлялось еще 1.0 г CaCl_2 и смесь оставлялась на отстаивание на 12 часов. Жидкость декантировалась и перегонялась. Предгон, кипящий при 63-99°C ⁵, отбрасывался. Далее собиралась целевая фракция (отгон практически досуха). Масса 14.36 г (9.3% относительно массы исходного топлива).

Примечания

¹ В случае необходимости может быть использована для выделения метанола (см. **Эксперимент 2 главы 2.1.2**).

² Готовился растворением 18 г NaCl в 72 г воды. Подкрашивался небольшим количеством медного купороса с добавлением двух капель 36%-й H_2SO_4 .

³ Свежепрокаленный.

⁴ Осушитель частично слипся. Жидкая фаза почти прозрачная.

⁵ Масса предгона 2.32 г.

Использование CaCl_2

Предварительно топливо перегоняется, собирается фракция, кипящая начиная с 66°C. Для высаливания используется насыщенный 41%-й раствор (70 г CaCl_2 + 100 г воды). Как и в предыдущем случае для проведения высаливания одинаковые по массе количества метанольного и водного растворов смешиваются в делительной воронке, смесь тщательно встряхивается и оставляется до разделения слоев. Подкрашивать водную фазу не нужно, т.к. водный слой мутный из-за гидролиза CaCl_2 и поэтому хорошо различим. В любом случае подкрашивать водную фазу медным купоросом нельзя, т.к. выпадает сульфат кальция. При использовании CaCl_2 нитрометан находится в верхнем слое. Аналогично предыдущему случаю разделение слоев происходит, только если концентрация нитрометана выше определенной величины. В следующей таблице представлены экспериментальные данные по разделению смесей с различной концентрацией. Для каждого эксперимента использовалось 10 г 41%-го раствора NaCl и 10 г метанольного раствора нитрометана.

Таблица 10

Состав смеси		Концентрация нитрометана, %	Объем отделившегося верхнего слоя, мл
MeNO_2 , г	MeOH , г		
2.0	8.0	20	0
3.0	7.0	30	0.5
4.0	6.0	40	1.5

Из таблицы видно, что высаливание начинается при концентрации нитрометана 30%. Для эффективного использования метода требуется топливо с содержанием нитрометана не ниже 30%. При проведении эксперимента выход продукта составил 14% от исходной массы топлива, что примерно в 1.5 раза выше, чем при использовании для высаливания поваренной соли.

Эксперимент 2. Нитрометан из топлива для авиамodelей. Высаливание CaCl_2

В колбу объемом 250 мл помещалось 237.40 г топлива для авиамodelей с формальным содержанием нитрометана 30%. Добавлялись кипятивники и смесь перегонялась на обычном перегонном аппарате. Собиралось две фракции:

1) температура кипения 62-66°C, масса 39.77 г

2) температура кипения 66-105°C, масса 123.49 г

Остаток в исходной колбе составил 72.71 г.

Фракция 1 отбрасывалась¹. К фракции 2 добавлялось 125 г 41%-го раствора CaCl_2 ². Смесь тщательно встряхивалась и оставлялась на отстаивание на 30 минут. Верхний слой отделялся³. Его масса составила 46.13 г. К нему добавлялось 3.0 г тонкоизмельченного CaCl_2 ⁴. Через 4 часа 30 минут жидкость декантировалась, масса 42.53 г. Добавлялось еще 2.0 г CaCl_2 . Через 7 часов 30 минут жидкость декантировалась, масса 40.70 г. Добавлялось еще 1.5 г CaCl_2 и смесь оставлялась на отстаивание на 12 часов. Жидкость декантировалась (масса 39.24 г) и перегонялась. Предгон, кипящий до 99°C⁵, отбрасывался. Далее собиралась целевая фракция с температурой кипения 99-101°C. Масса 33.95 г (14.3% относительно массы исходного топлива).

Примечания

¹ См. **примечание 1 к Эксперименту 1**

² Готовился растворением 56 г CaCl_2 в 80 г воды.

³ Нижний водный слой мутный, верхний прозрачный.

⁴ Свежепрокаленный.

⁵ Масса предгона 3.63 г.

2.2.2 Метод 2. Выделение экстракцией

Позволяет выделять нитрометан из метанольных растворов с концентрацией ниже 30%, т.е. когда предыдущий метод не работает. В качестве растворителя для экстракции используется хлористый метилен. В начальной стадии метод аналогичен предыдущему: метанольный раствор нитрометана смешивается с крепким солевым раствором. Полученная смесь экстрагируется хлористым метиленом. Чтобы понять, на что можно рассчитывать при проведении этого метода, приведу два контрольных эксперимента с использованием разных солей.

использование NaCl

Смешивались 40 г 10%-го раствора нитрометана в метаноле с 40 г 18%-го раствора NaCl . Экстракция проводилась тремя порциями МХ по 10 мл каждая (первая порция почти полностью уходит на насыщение раствора). Во всех экстракциях МХ слой снизу. Объединенные органические вытяжки промывались 40 г 18%-го раствора NaCl , сушились CaCl_2 в две порции: 2.0 г и 1.0 г. Растворитель отгонялся на кипящей водяной бане, остаток 1.80 г (45%).

использование CaCl_2

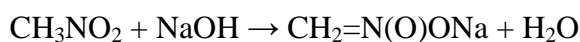
Аналогичная процедура с использованием 40 г 41%-го раствора CaCl_2 дала остаток 2.15 г (54%).

Экстракционный метод может дополнять метод высаливания особенно при работе с топливом с низким содержанием нитрометана. Даже в случае с высоким исходным содержанием нитрометана можно в случае необходимости получить дополнительный выход при экстракции предгонов.

2.2.3 Метод 3. Химическое выделение

Этот метод оказался нерабочим. Но для информации приведу основные выкладки.

При реакции со щелочью нитрометан образует соответствующую соль:



Однако выделить нитрометан из соли проблематично, т.к. в нормальных условиях при реакции с минеральными кислотами соли нитрометана разлагаются до формальдегида [21]:



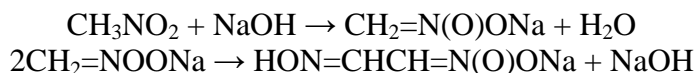
Проводя реакцию нейтрализации при охлаждении, хоть и с весьма малым выходом нитрометан все же может быть восстановлен из натриевой или калиевой соли [21]:



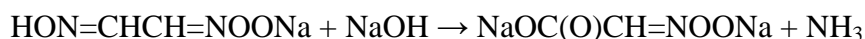
Эксперименты показали, что 10%-й раствор нитрометана в метаноле при обработке твердой щелочью (NaOH или KOH) при охлаждении не дает осадка, т.е. растворимость полученных солей достаточно велика и выделить их из 10%-го раствора простой фильтрацией не получится.

Упаривание же полученного раствора возможно только в вакууме, т.к. при нагревании происходит образование соли метаэтановой кислоты, что в целом ведет к неоправданному усложнению процесса, учитывая к тому же взрывоопасность солей нитрометана [22].

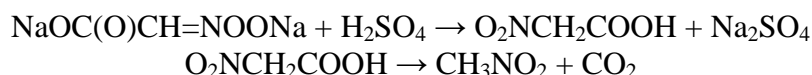
Еще одним вариантом мог бы стать метод перевода соли метаэтановой кислоты в соль нитроуксусной кислоты. Нитрометан при обработке щелочью переходит в соль нитрометана, которая, димеризуясь при спонтанном разогревании смеси, превращается в соль метаэтановой кислоты [10]:



Далее при нагревании соль метаэтановой кислоты разлагается до соли нитроуксусной кислоты [23, 12]:



В конце нитроуксусная кислота разлагается при нагревании [24]:



Попытки использовать для проведения этих реакций соль, получающуюся при отделении метанола от нитрометана (см. *Эксперимент 2 главы 2.1.2*), показали практическую непригодность данного метода.

Эксперимент 1. Попытка 1 выделения нитрометана через метаэтановую и нитроуксусную кислоты

Перегонялось 156.55 г топлива с "30%-м" содержанием нитрометана. Собиралась фракция с температурой кипения до 68°C. Масса 52.29 г. Она помещалась в колбу объемом 100 мл. Колба устанавливалась на магнитную мешалку, подключался обратный холодильник. При перемешивании добавлялось 7.84 г NaOH. Смесь становилась мутной желтой и саморазогревалась. Через 6 минут смесь закипела. Кипение бурное. Еще через 9 минут кипение практически прекратилось. Смесь отстаивалась 6 часов, после чего метанол отгонялся на кипящей водяной бане¹.

К остатку от перегонки (ориентировочно натриевая или динатриевая соль метаэтановой кислоты) добавлялось 15.5 г воды и 10.0 г NaOH. Смесь перемешивалась на магнитной мешалке 1 час до получения гомогенной смеси (черно-коричневая, вязкая). Далее смесь нагревалась на масляной бане (температура 170°C) в открытой колбе (на 100 мл) под тягой. После достижения температуры 100°C смесь сильно пенится. При 120°C требуется помешивание для сбивания пены. При 130°C смесь прекратила кипеть, масса стала полутвердой. После охлаждения добавлялось 44.6 г 96% этанола, смесь кипятилась с обратным холодильником 1 час, фильтровалась, комки раздавливались и промывались 13 г этанола. Остаток - темно-коричневое вещество. К нему добавлялось 42 г этанола и смесь кипятилась с обратным холодильником 5 минут, фильтровалась и промывалась 19 г этанола.

После сушки остаток остался нетвердым. Он дополнительно промывался 50 мл метанола и сушился. Масса 13.25 г (осадок так до конца и не затвердел).

Добавлялось 22.18 г воды. Смесь нагревалась на кипящей водяной бане - кипения смеси не было. По каплям добавлялось 29.0 г 36% H₂SO₄ при одновременной отгонке и нагреве на водяной бане. Выделялся газ. При сильном пенообразовании нагрев убирался. Выделение газа полностью прекращалось после добавление первых 25 г серной кислоты. Смесь сильноокислая по универсальной индикаторной бумаге. Смесь перегонялась на масляной бане, было собрано 18.36 г, после чего перегонка останавливалась. Дистиллят состоял из водной фазы с очень малым количеством тяжелого желтого масла, которое постепенно перешло в раствор. Высаливание NaCl не привело к выпадению масла.

Примечания

¹ Упаривать только на водяной бане, не доводить до сухого состояния: соли метаэтановой кислоты взрывоопасны (см. выделение метанола из топлива с нитрометаном в *главе 2.1.2* и лит. [10, 11, 22]).

Эксперимент 2. Попытка 2 выделения нитрометана через метаэтановую и нитроуксусную кислоты

Перегонялось 154 г топлива для авиамodelей с содержанием нитрометана "30%". Собиралась фракция с температурой кипения 64-68°C. Масса фракции составила 54 г. К ней добавлялось 8 г твердого NaOH в виде гранул. Смесь постепенно саморазогревалась и через 10 минут начала кипеть. Через 45 минут от начала добавления щелочи кипение практически закончилось. Смесь перемешивалась стеклянной палочкой и оставлялась на отстаивание на 5 часов, после чего метанол отгонялся на кипящей водяной бане¹.

К остатку от перегонки добавлялось 60.0 г воды и 60.0 г NaOH. Смесь отгонялась на масляной бане. По достижении температуры смеси 100°C началось кипение с пенообразованием. По достижении 140°C масса стала полутвердой. Добавлялось 40 мл воды, смесь охлаждалась и фильтровалась. Полученная полутвердая масса промывалась 45 мл метанола и оставлялась сушиться на воздухе на 12 часов. Коричневая масса подсохла, но все еще осталась влажной, масса 45 г. Она смешивалась с 30 мл воды и через полученную смесь пропускался углекислый газ, полученный из 50 г NaHCO₃.

Полученная смесь перегонялась на масляной бане. Дистиллят 26.69 г, бесцветный. Добавлялось 22 г CaCl_2 . Раствор без признаков расслоения.

К остатку в исходной колбе (черная масса) добавлялось 37 мл воды и 5 мл 36% H_2SO_4 .

Смесь перегонялась на масляной бане практически досуха. Дистиллят 59.94 г, бесцветный. Добавлялось 35 г CaCl_2 . Раствор без признаков расслоения.

К остатку в исходной колбе (коричневая масса) добавлялось 70 мл воды и 40 мл 36% H_2SO_4 (до сильноокислой реакции). Смесь перегонялась на масляной бане. Дистиллят желтоватый, масса 76.32 г. Добавлялось 44 г CaCl_2 . Раствор без признаков расслоения.

Примечания

¹ См. примечание 1 к Эксперименту 1.

2.2.4 Выводы

Суммируя полученные данные, можно отметить, что для выделения нитрометана рационально использовать метод высаливания. Из 1 литра топлива с содержанием нитрометана "30%" при высаливании хотя бы поваренной солью можно выделить 60-70 мл нитрометана, что с избытком достаточно для проведения экспериментов данного практикума.

Титрование полученного нитрометана (см. главу 4.5) показало чистоту не хуже 95%. Тем не менее проведение экспериментов по получению нитростирола показало, что реакции конденсации чувствительны к чистоте исходного нитрометана (см. главы 2.1.3 и 2.2.3), и поэтому желательно провести дополнительную очистку. Можно следовать общим указаниям, изложенным, например, в [19, стр.286]. Я пробовал доочистить нитрометан следующим образом:

Эксперимент 1. Дополнительная очистка нитрометана

В колбу Эрленмейера объемом 100 мл помещалось 60.71 г выделенного из топлива нитрометана и 8.2 г NaHCO_3 (в сухом виде). Колба закрывалась клапаном Бунзена и смесь перемешивалась на магнитной мешалке 12 часов. Далее смесь фильтровалась, фильтрат перегонялся. Предгон 93-100°C массой 1.55 г был отброшен. Собиралась основная фракция с температурой кипения 100-101°C массой 52.05 г. К ней добавлялось 9.0 г свежeproкаленного тонкоизмельченного CaCl_2 , смесь оставлялась на отстаивание в закрытой колбе на 24 часа. После фильтрации следовала еще одна перегонка. Предгон 99-100°C массой 1.49 г отбрасывался. Собиралась основная фракция с температурой кипения 100-101°C массой 41.90 г.

Эта доочистка позволила немного поднять выход в Эксперименте 3 главы 2.1.5 части II (с 35% до 41%). Однако вопрос о том, является ли чистота полученного таким образом нитрометана оптимальной для реакций синтеза нитростирола, остается открытым. В качестве развития темы доочистки можно предложить обработку насыщенным раствором перманганата с последующей промывкой разбавленной серной кислотой, раствором пищевой содой, сушкой (для сушки также подходит CaSO_4) и перегонкой.

2.3 Получение метил- и этилиодида

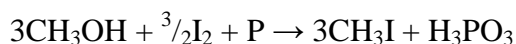
Техника безопасности

Низшие алкилиодиды - яды. Пары не вдыхать. При попадании на кожу немедленно смыть. Работать в перчатках. Работать под тягой.

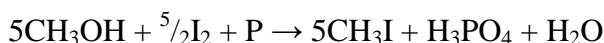
2.3.1 Методы синтеза

Стандартные лабораторные методы получения алкилиодидов включают в себя три основных метода:

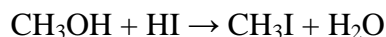
- 1) Взаимодействие спирта йода и красного фосфора [28, 29]:



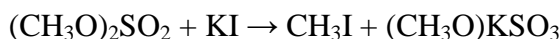
или



- 2) Взаимодействие спирта и крепкой йодоводородной кислоты [28, 31]:



- 3) Обменная реакция между диалкилсульфатами и иодидами [29, 30, 36]:



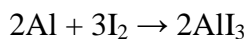
В бытовых условиях применение этих методов нерационально, хотя и не исключается. Фосфор принципиально получить можно, но это дополнительная довольно затратная процедура. Крепкий раствор йодоводородной кислоты можно получить концентрированием разбавленных растворов, полученных взаимодействием иодидов, скажем, с фосфорной кислотой. Или, если есть возможность, провести реакцию спирта иодида и крепкой фосфорной кислоты [28]. Третий метод в рамках данного практикума не актуален: диметилсульфат - прекрасное алкилирующее средство само по себе.

Одним из решений задачи поиска удобного синтеза алкилиодидов может быть применение в первом методе вместо фосфора других восстановителей. Такими восстановителями могут быть, например, железо [32, 35], алюминий [33, 34] и сероводород [37]. Также в качестве восстановителей могут быть использованы соединения 4-валентной серы: в своих экспериментах мне удалось получить практический выход метилиодида при использовании в качестве восстановителя метабисульфита натрия. И все же из доступных вариантов реакция с алюминием выглядела наиболее привлекательно, поэтому я сосредоточился именно на ней. Данные представленные в [32-35] были бесполезны с практической точки зрения: в этих исследованиях, очевидно, не ставилась задача удобного лабораторного синтеза. Это следует, например, из того, что оптимизация выхода в них велась по отношению к исходному спирту, а не к дорогому и наиболее критичному реагенту - йоду, который использовался в большом избытке. Выход также указывался по исходному спирту. Максимальный выход по йоду составлял для работ [32] и [35] 15 и 17% соответственно. Кроме этого, технические методики носили исследовательский характер и не были адаптированы для рутинного лабораторного проведения.

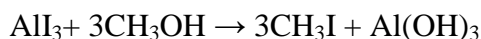
В своих исследованиях я ставил две основных задачи: добиться высокого выхода по исходному йоду и добиться технологической простоты и повторяемости методик.

2.3.2 Получение алкилиодидов из йода, спирта и алюминиевой фольги

Основная часть реакции, по-видимому, протекает в две стадии. На первой обрабатывается иодид алюминия:



Далее иодид алюминия реагирует со спиртом, давая алкилиодид:



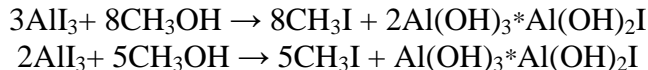
Возможный механизм реакции приводится в [38].

Объединив два предыдущих уравнения и посчитав тепловой баланс (стандартные энтальпии образования взяты из [45]), можем записать:



Реакция сильно экзотермичная. Проводить ее следует в условиях возможности контролируемого охлаждения в избытке спирта или в присутствии инертного разбавителя. Использование реагентов в стехиометрических количествах без разбавителя может привести к перегреву смеси с возможным возгоранием. Для обеспечения температурного контроля во всех проведенных экспериментах я использовал избыток спирта: масса спирта бралась примерно равной массе йода. Для метанола это соответствует 4-кратному избытку относительно стехиометрии.

Реакция замещения йода в иодиде алюминия не идет до конца. Часть йода остается связанной с алюминием, несмотря на избыток спирта. Вероятным остаточным продуктом частичного замещения является дигидроксиодид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_2\text{I}$. Процент йода, оставшийся в виде иодида, в моих экспериментах составлял 12-17% от общего количества йода вступившего в реакцию с алюминием. Т.е. реакция замещения йода шла где-то между двух следующих граничных уравнений:



Основной побочной реакцией является прямое взаимодействие алюминия с метанолом:



Эта реакция приводит к двум нежелательным последствиям. Во-первых, часть йода так и не успевает прореагировать из-за конкурентного расхода алюминия. Во-вторых, часть метилиодида уносится с выделяющимся водородом. Чем меньше применяется алюминия, тем больше остается не вступившего в реакцию с алюминием йода. С другой стороны, чем больше алюминия, тем больше выделяется водорода и, соответственно, тем больше потери метилиодида. Таким образом, для данного отношения масс йода и спирта существует некое оптимальное количество алюминия, при котором получается максимальный выход метилиодида. В моих экспериментах максимальный выход был получен при использовании 20%-го избытка алюминия относительно стехиометрии.

Еще одной побочной реакцией, приводящей к уменьшению выхода целевого продукта, является взаимодействие алюминия с водой, которая может содержаться в спирте и в недостаточно просушенном йоде:

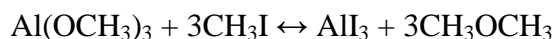


Наличие воды в спирте, очевидно, уменьшает выход, но если количество воды небольшое, проведение синтеза все еще остается целесообразным с практической точки зрения. Так в синтезе этилиодида использовался обычный пищевой 95%-й этанол. При использовании 8.4 г йода выход этилиодида составил 50%.

В качестве одной из побочных реакций возможна также реакция образования диметилового эфира. Он может получаться обменной реакцией между метилатом алюминия и метилиодидом, в ре-

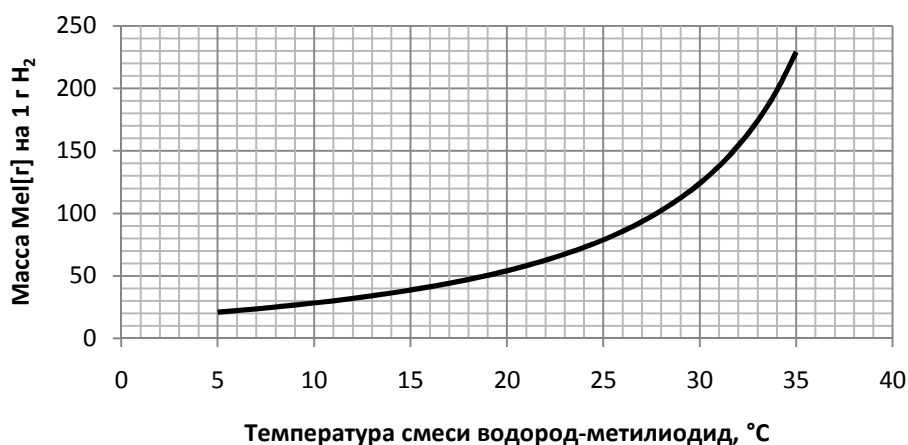
ЧАСТЬ VI. ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ

зультате термического разложения метилата алюминия [40] или каталитической дегидратации метанола на гидроксиде алюминия. Два последних варианта требуют повышенных температур и в рамках данной методики, скорее всего, могут дать лишь следовые количества диметилового эфира. Реакция образования диметилового эфира из метилата алюминия и метилиодида обратима:



Ее направление, вероятно, смещено в левую сторону [33]. На основании косвенных аналитических исследований можно предположить, что образование диметилового эфира если и происходит, то в незначительных количествах.

Для снижения потерь целевого продукта требуется применение эффективного обратного холодильника. Чем ниже температура уходящего водорода, тем меньше он уносит метилиодид. Для иллюстрации на следующей диаграмме представлена расчетная масса метилиодида, содержащаяся в виде насыщенных паров в 1 г водорода при давлении 760 мм. рт. ст., в зависимости от температуры газовой смеси:



Реакция проводится в круглодонной колбе. Если загрузка не превышает 20-25 г йода, можно использовать колбу объемом 100-150 мл. Для больших загрузок потребуются колбы большего размера: для 25-40 г йода - колба на 250 мл, для 40-80 г - 500 мл. Следует придерживаться правила: общий объем реакционной смеси должен составлять примерно четверть от объема колбы или занимать треть по высоте.

В качестве алюминия используется гранулированная в ножевой кофемолке [61, примечание 2 на стр. 52] алюминиевая фольга. Масса алюминия должна составлять 0.085 от массы йода. Если спирт содержит воду, массу фольги следует увеличить ориентировочно на 0.5-0.75 от предполагаемой массы воды. В колбу помещаются йод, спирт (масса спирта должна равняться массе йода) и далее фольга. Смешивать сухие фольгу и йод не рекомендуется: смесь может загореться, колба лопнуть и т.д. Перед добавлением фольги смесь йода и метанола желательно выдержать 5-10 минут.

После смешения компонентов немедленно устанавливается обратный холодильник. Оптимально применить два последовательно включенных шариковых холодильника. Холодная вода должна поступать вначале в верхний холодильник, затем в нижний или в оба одновременно. Желательно, чтобы температура воды для холодильника не превышала 10°C. Для загрузок йода 20-25 г диаметр минимального сужения внутренней трубки шарикового холодильника должен быть около 1 см. Для больших загрузок требуется применение холодильника с большим диаметром, иначе он будет захлебываться (см. *Эксперимент 2 главы 2.3.5*).

Смесь несильно взбалтывается для равномерного распределения твердой фазы по мере возможности. Реакция может начаться через несколько секунд. Если в течение минуты реакция не начинается, колбу следует подогреть на горячей водяной бане. В одном из экспериментов для запуска реакции мне потребовалось нагревать колбу около 5 минут в режиме слабого кипения смеси.

Начало реакции характеризуется возникновением интенсивного кипения смеси. Если колба подогревалась, нагрев необходимо незамедлительно убрать. Как только кипение станет достаточно бурным необходимо поместить колбу в баню с холодной водой. Температура бани 10-13°C. Для загрузки 20-25 г йода колба должна быть опущена в баню примерно на половину от высоты, занимаемой смесью. В большинстве случаев этого правила достаточно, и смесь ведет себя "спокойно", т.е. интенсивно кипит. Если нет, то высота погружения регулируется в зависимости от поведения смеси: при слишком бурном кипении (кипящая масса доходит по высоте до 2/3 колбы и выше) следует усилить охлаждение, при невыразительном кипении - уменьшить. Для больших загрузок может потребоваться более глубокое погружение колбы в охлаждающую баню.

Вначале кипения капли стекающей из обратного холодильника флегмы коричневые, но уже где-то через минуту становятся бесцветными. Интенсивное кипение смеси продолжается 1.5-3 минуты. Далее интенсивность спадает и необходимо убрать охлаждающую баню. Смесью продолжает самостоятельно кипеть еще 10-12 минут. После того как смесь прекратит кипеть, колба помещается в горячую водяную баню и принудительное кипячение (несильное) проводится еще 15 минут. Для загрузок превышающих 20 г йода указанные временные интервалы будут больше.

Далее колбу необходимо охладить холодной водой и подключить к ней аппаратуру для перегонки (термометр в насадке не нужен). Температура воды для холодильника должна быть по возможности низкой. При получении метилиодида начинать отгонку смеси следует на водяной бане при несильном нагреве. После того как вода в бане дойдет до кипения и перегонка практически прекратится, перегонка продолжается уже при нагреве на масляной (силиконовой) бане. Если сразу начать перегонку на горячей масляной бане, смесь сильно вспенивается с опасностью выброса из колбы. Перегонка идет весьма медленно. При нагреве на водяной бане скорость отгонки вначале примерно 1 капля за 5 секунд (для загрузки 20 г йода). Отгон продолжается до тех пор, пока скорость отгона не упадет ниже 1 капли **в минуту**. Температура масла в бане по мере перегонки должна плавно увеличиваться со 100 до 180°C, скажем, в течение получаса. На практике это условие, как правило, выполняется автоматически, без дополнительных усилий по регулировке. Основная часть перегонки должна проходить при температуре масла 170-180°C. Всего перегонка может занять от 1.5 до 3-х часов (для загрузки 20 г йода). Все время во время перегонки в колбе находится неподвижная темно-бурая масса. Дистиллят вначале бесцветный, к концу перегонки становится коричневым из-за захвата паров не вошедшего в реакцию йода. Частично возгоняющийся йод оседает сверху насадки. Поскольку перегонка длится долго, приемную колбу для уменьшения потерь продукта следует также охлаждать в бане с холодной водой.

В конце перегонки в исходной колбе остается почти черная хрупкая масса с включениями неоднородностей. Масса легко крошится при несильном встряхивании колбы. Из нее можно извлечь оставшийся в свободной и связанной форме йод. Полученный дистиллят представляет собой жидкость от оранжевого до коричневого цвета. Ее нужно перегнать, используя эффективный нисходящий холодильник для уменьшения потерь целевого продукта. Также для уменьшения потерь перегонка должна вестись достаточно медленно. Нагрев осуществляется на водяной бане. Собирается фракция, кипящая до 62°C. Она содержит по массе примерно 80% метилиодида и 20% метанола. Цвет светло желтый из-за незначительной примеси йода.

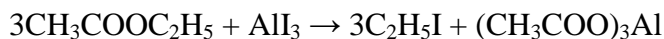
Учитывая сравнительно высокую растворимость метилиодида в воде (см. Таблицу 11) и его высокую летучесть, дополнительную очистку следует проводить, только если требуется чистый препарат (например, для реакции Гриньяра) и потери при очистке оправданны. Для целей практикума, т.е. для алкилирования фенолов, полученный метилиодид дополнительной очистки не требует. Хранить метилиодид следует в плотно закрытой стеклянной банке в морозильнике. Банку желательно обернуть фольгой: на свету метилиодид быстро желтеет. Выход метилиодида при загрузке 20 г йода составляет 69% (по йоду).

При синтезе этилиодида сырой продукт следует промыть водой, высушить хлористым кальцием и перегнать. Чистота полученного продукта приближается к 100%.

Измерить концентрацию полученного алкилиодида можно с помощью методики титрования, представленной в *главе 4.7*.

2.3.3 Замена спирта сложным эфиром

В качестве альтернативного синтеза вместо спирта можно попробовать использовать сложный эфир этого спирта и карбоновой кислоты [34]. Например, для этилацетата реакция выглядит следующим образом:



В условиях данного подхода не выделяется водород, и следовательно не будет потерь от сопутствующего улетучивания алкилиодида. Реакция требует отдельной проработки.

2.3.4 Выборочные физические характеристики алкилиодидов и спутствующих реагентов

Для общей информации приведу выборочные характеристики исходных спиртов и соответствующих алкилиодидов.

Растворимости в воде [41] при нормальных условиях:

Таблица 11

RI	моль/л	г/л
Метилиодид	0.0960	13.6
Этилиодид	0.0251	3.91
н-Пропилиодид	0.0051	0.867
н-Бутилиодид	0.0011	0.202

Уравнения Антуана [8]:

- метанол:

$$\log_{10} P_{mmHg} = 8.08404 - \frac{1580.4585}{239.096 + T[^\circ\text{C}]}$$

- метилиодид:

$$\log_{10} P_{mmHg} = 7.32759 - \frac{1315.1641}{253.207 + T[^\circ\text{C}]}$$

- этанол:

$$\log_{10} P_{mmHg} = 8.12875 - \frac{1660.8713}{238.131 + T[^\circ\text{C}]}$$

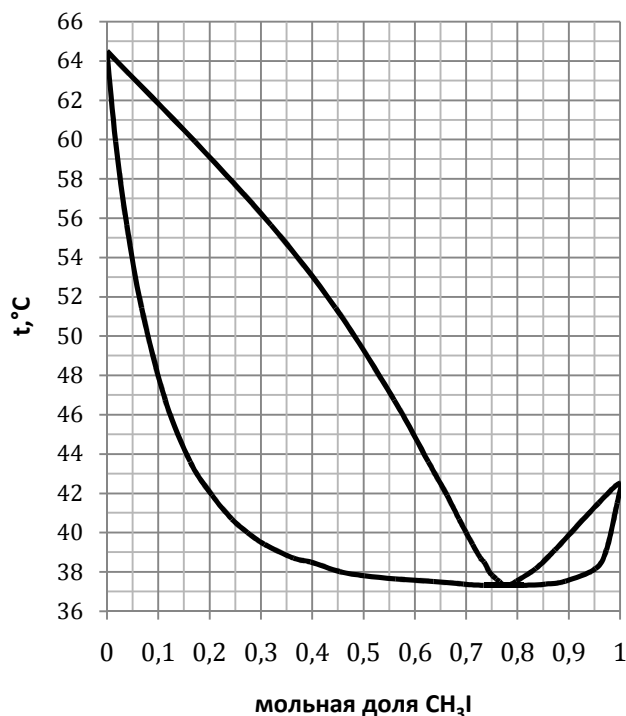
- этилиодид:

$$\log_{10} P_{mmHg} = 7.19600 - \frac{1336.7770}{237.434 + T[^\circ\text{C}]}$$

Азеотропы [4]:

- метилиодид : метанол, кипит при 37.8°C, содержит 95.9% по массе метилиодида,
- этилиодид : вода, кипит при 66°C, содержит по объему 3-4% воды,
- этилиодид : этанол, кипит при 63°C, содержит 86% по массе этилиодида,
- вода : этилиодид : этанол, кипит при 61°C, состав 5:86:9.

Фазовая диаграмма жидкость-пар для системы метилиодид-метанол при нормальном давлении [39]:



2.3.5 Экспериментальная часть

Эксперимент 1. Получение метилиодида

В круглодонную колбу объемом 150 мл помещалось 20.64 г йода¹ и 20.75 г метанола². Смесь оставлялась на 10 минут. Добавлялось 1.762 г гранулированной алюминиевой фольги³. Колба закрывалась шариковым обратным холодильником длиной 25 см^{4, 5, 6}. Через 2 минуты смесь закипела. Еще через 1 минуту кипение стало достаточно бурным и смесь помещалась в баню с холодной водой. Глубина погружения примерно на половину высоты смеси. Через 1.5 минуты интенсивность кипения снизилась и охлаждающая баня была убрана. Смесь продолжала самостоятельно кипеть еще 9 минут. Далее смесь нагревалась на водяной бане при несильном кипении еще 15 минут. Колба охлаждалась в бане с холодной водой, шариковый холодильник заменялся на нисходящий и начинался отгон при нагреве на водяной бане⁷. Через 10 минут пузырение внутри колбы прекратилось. Еще через 20 минут водяная баня заменялась масляной. Через 10 минут температура масла была 136 °C и скорость отгона 1 капля в 3 секунды. Еще через полчаса температура масла достигла 170 °C, скорость отгона 1 капля в 5 секунд. Еще через 2 часа скорость сбора дистиллята снизилась до 1 капли в 70 секунд, после чего перегонка прекращалась. Температура бани все это время была в пределах 170-180 °C. Дистиллят - красно-коричневая жидкость массой 31.32 г. Масса остатка в исходной колбе 9.59 г.

Производилась перегонка полученного дистиллята на водяной бане. Собиралась фракция, кипящая до 62 °C⁸. Было получено 19.81 г светло желтой жидкости⁹. Перегонка продолжалась полчаса. Титрование показало концентрацию метилиодида 80.6%. Таким образом, выход метилиодида составил 15.96 г (69.1% по йоду) в пересчете на чистый продукт.

Аналитические исследования

Газ, получающийся при проведении реакции, отводился через верх обратного холодильника и пропускался промывную склянку, заполненную спиртом, для контроля динамики газообразования. В течение первых 6.5 минут кипения исходной смеси шло равномерное выделение газа из обратного холодильника.

Спирт из промывной склянки имел нейтральную реакцию и содержал небольшое количество метилиодида.

Твердый остаток от реакции (9.59 г) растворялся в соляной кислоте и исследовался на содержание йода. Было обнаружено 1.533 г свободного йода и 2.418 г связанного (в виде иодид-аниона).

Йод, осевший на насадке от первой перегонки, вымывался спиртом. Масса йода на насадке составила 0.116 г.

Дистиллят после второй перегонки весил 19.81 г и содержал 15.96 г метилиодида.

Остаток в исходной колбе после второй перегонки весил 10.98 г и содержал 0.072 г свободного йода и 0.075 г метилиодида.

Таким образом, общее количество свободного йода составило $1.533 + 0.116 + 0.072 = 1.721$ г (8.3% от исходного количества).

Примечания

¹ Из йодной настойки. Выделение см. *Эксперименты 1-3 главы 3.5.7.*

² Из топлива. Выделение см. *Эксперимент 1 главы 2.1.2.*

³ Использовалась алюминиевая фольга толщиной 9 мкм. Гранулирование производилось в кофемолке (см. [61, примечание 2 на стр. 52]).

⁴ Был составлен из двух последовательно соединенных холодильников длиной по 12-13 см каждый. Диаметр минимального сужения внутренней трубки шарикового холодильника 1 см.

⁵ Температура воды на входе холодильника 11°C. Ток воды должен быть достаточно сильным.

⁶ Для исключения утечки стыки были основательно смазаны силиконовым маслом.

⁷ Начальная скорость отгона была 1 капля в 5 секунд.

⁸ Смесь начинала кипеть при 25°C. Возможно, из-за примеси диметилового эфира.

⁹ В исходной колбе осталось 10.98 г красно-коричневой жидкости.

Эксперимент 2. Получение этилиодида

В круглодонную колбу объемом 500 мл помещалось 63.88 г йода¹ и 63.84 г 95%-го этанола². Добавлялось 8.71 г гранулированной алюминиевой фольги^{3, 4}. Колба закрывалась шариковым обратным холодильником длиной 25 см^{5, 6}. Смесь помещалась в баню с нагретой до кипения водой. Через полминуты началось бурное кипение смеси. Смесь помещалась в холодную воду, однако кипение было настолько бурным, что обратный холодильник захлебывался⁶. Захлебывание продолжалось 5 минут. Баня убиралась. Самостоятельное кипение смеси продолжалось еще 30 минут, после чего смесь нагревалась на водяной бане при несильном кипении 30 минут. Далее производился отгон при нагреве на масляной бане. Температура бани постепенно повышалась до 180°C, после чего отгон продолжался при этой температуре. Всего потребовалось 4 часа, чтобы скорость сбора дистиллята упала ниже одной капли в минуту. Было собрано 81.5 г дистиллята. Дистиллят промывался двумя порциями дистиллированной воды по 30 мл каждая⁷. К

первой порции было добавлено на кончике шпателя аскорбиновой кислоты, и после первой промывки слой этилиодида полностью обесцветился. После промывки органическая фаза весила 51.36 г. Она оставялась сушиться на 12 часов над 4 г свежепрокаленного тонкоизмельченного CaCl_2 . За время отстаивания жидкость приобрела розовый цвет. Смесь фильтровалась от осушителя и фильтрат перегонялся при нагреве на водяной бане. Собиралось две фракции. Первая фракция с температурой кипения $38-70^\circ\text{C}$ и массой 7.29 г. Вторая - с температурой кипения $70-72^\circ\text{C}$ ⁸ и массой 34.25 г. Остаток в исходной колбе 2.08 г. Первая фракция промывалась 50 мл воды, сушилась 0.5 г CaCl_2 и перегонялась - собиралась фракция с температурой кипения $70-72^\circ\text{C}$ (масса 2.38 г). Она объединялась со второй фракцией от предыдущей перегонки. В сумме получилось 36.63 г продукта с содержанием этилиодида 99%. Выход по йоду 46.5%⁹.

Примечания

¹ См. **примечание 1 к Эксперименту 1**.

² Использовался питьевой спирт.

³ См. **примечание 3 к Эксперименту 1**.

⁴ Использовался избыток фольги для компенсации воды, содержащейся в спирте.

⁵ См. **примечания 4, 5 и 6 к Эксперименту 1**.

⁶ Чтобы этого не происходило, диаметр минимального сужения внутренней трубки шарикового холодильника должен был быть около 1.5 см.

⁷ Органический слой внизу.

⁸ Уравнения Антуана для температуры кипения этилиодида в зависимости от атмосферного давления см. **главу 2.3.4**.

⁹ Выход может быть увеличен, если реакцию проводить с подходящим обратным холодильником (см. **примечание 6**). Так при загрузке 8.4 г йода выход этилиодида был 50%.

3. Неорганические полупродукты

3.1 Серная кислота

В дополнение к информации, данной в [61].

При покупке разбавленной серной кислоты в виде электролита для автомобильных аккумуляторов следует обращать внимание на указанную плотность. В практикуме используется электролит с плотностью 1.27, что соответствует концентрации кислоты примерно 36%. В продаже также можно встретить электролит с плотностью 1.34. Это соответствует кислоте с концентрацией 44%. При использовании кислоты с отличной от указанной в методиках концентрацией в ряде случаев потребуются сделать соответствующий перерасчет.

3.2 Ацетат аммония

В рамках подготовки данного практикума ацетат аммония использовался как один из катализаторов конденсации нитрометана с ароматическими альдегидами. Эксперименты показали, что он может быть с успехом заменен смесью аммиачной селитры и ацетата натрия (см. **главу 2.1.2 части II**). Тем не менее в иллюстративных целях приведу методику, по которой он синтезировался.

Собирался генератор аммиака. Для него использовалась 3-горлая колба объемом 250 мл. Один боковой отвод закрывался пробкой, во второй устанавливался обратный холодильник, в центральный отвод устанавливалась

капельная воронка с водой. Верх обратного холодильника подключался к полиэтиленовой газоотводной трубке, второй конец которой крепился к стеклянной трубке.

В колбу объемом 50 мл помещалось 5 г 100%-й уксусной кислоты и якорь магнитной мешалки. Газоводная трубка крепилась так, чтобы ее край находился над уровнем жидкости на высоте примерно на 5 мм. Включалась магнитная мешалка.

В колбу генератора аммиака помещалось 30 г аммиачной селитры (в виде гранул) и 20 г NaOH (также в виде гранул). Сразу собиралась установка, содержимое встряхивалось круговыми движениями - уже в этих условиях начинал выделяться аммиак. Постепенно по несколько капель добавлялась вода из воронки. Из реакционной колбы выходил белый пар. Ориентируясь по нему, определялась интенсивности выделения аммиака и соответственно добавлялись новые порции воды в случае снижения газовыделения. Также для того чтобы оценить степень газовыделения, можно опускать газоводную трубку в стакан с ацетоном.

Приемная колба сильно разогревалась. В конце получалось белое кристаллическое вещество со слабым запахом уксусной кислоты. Все последующие процедуры делались как можно быстро для уменьшения впитывания влаги из воздуха. Комки раздавливались по мере возможности шпателем. Вещество суспензировалось в 10 мл сухого ацетона, отфильтровывалось, промывалось 5 мл ацетона, высушивалось (можно использовать фен) и помещалось в плотно закрывающуюся банку.

Вещество очень гигроскопично: кристаллики быстро превращаются в капельки на открытом воздухе.

При проведении реакции следует не допускать погружение газоводной трубки под слой кислоты, иначе она сразу забивается (особенно, если у трубки узкий диаметр), при этом в генераторе аммиака может выбить пробку, обратный холодильник или капельную воронку. На такой случай неплохо предусмотреть клапан давления и иметь под рукой твердую проволоку для прочистки трубки в случае необходимости.

3.3 Литий из батареек

Удобным источником лития в бытовых условиях являются литиевые батарейки. Литиевые аккумуляторы для этой цели не подходят. В качестве отрицательного электрода в литиевых батарейках используется литиевая фольга. Для извлечения лития следует использовать только свежие батарейки.

Для разборки у батарейки аккуратно развальцовывается место расположения положительного контакта, контакт осторожно удаляется. Теперь следует извлечь из металлического стаканчика его содержимое, свернутое в рулон. Для этого от края стаканчика отрываются небольшие кусочки до тех пор, когда рулон можно будет вытащить без усилий. Ни на одной из стадий разбора батарейки недопустимо даже кратковременное замыкание положительного и отрицательного электрода или обкладок. Ни в коем случае нельзя вытаскивать свернутый рулон обкладок через силу. Вынутый рулон разворачивается, литиевая фольга, находящаяся в виде единой полоски, отделяется, как можно быстрее складывается до нужного размера и помещается в хорошо закрывающуюся банку, заполненную бензином "Калоша" (бензин не должен содержать реагирующие с литием вещества, например, воду или спирт!). Сверху фольгу нужно придавить подходящим по размеру куском стекла, иначе литий всплывет на поверхность. Вся поверхность лития должна быть под слоем бензина. Изначально цвет литиевой фольги светло серый (в отличие от черной обкладки положительного электрода). На воздухе поверхность лития постепенно чернеет.

Всю работу требуется проводить в перчатках и прозрачной маске, закрывающей все лицо.

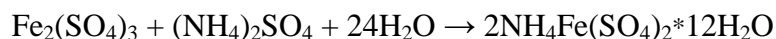
Разбиралась батарейка "Energizer" Ultimate Lithium AA 1.5V. Количество извлеченной литиевой фольги составило 0.93 г. Площадь литиевой фольги составила примерно 100 см². Фольга хранилась под слоем бензина "Калоша", придавленная ко дну тяжелой стеклянной пробкой.

Обкладка положительного электрода имела неприятный сероводородный запах.

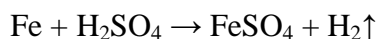
3.4 Железа(III)-аммония сульфат

Другие названия: железоаммониевые квасцы, железоаммонийные квасцы, Iron alum, Ferric alum.

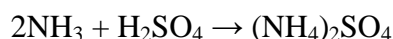
Получается при смешивании растворов сульфата железа (III) и сульфата аммония:



Сульфат железа (III) можно получить, растворяя железо в серной кислоте и далее окисляя полученный сульфат железа (II) перекисью водорода:



Сульфат аммония получается нейтрализацией серной кислоты нашатырным спиртом:



10.13 г железных строительных гвоздей¹ (181 ммоль) промывались бензином "Калоша", высушивались и помещались в стакан объемом 250 мл. Добавлялось 74.9 г 36%-й серной кислоты (274 ммоль) и воды до общего объема 100 мл. Смесь нагревалась на электрической конфорке² под тягой³ до полного растворения железа. Это заняло около 10 часов. В процессе доливалась вода, не допуская уменьшения объема смеси менее 100 мл и не допуская выпадения соли. Начиная после первых пяти часов объем смеси поддерживался на уровне 130-150 мл, иначе смесь становилась концентрированной и реакция сильно замедлялась. Полученный горячий раствор фильтровался от небольшого количества черного осадка через воронку Бюхнера. Фильтрат светло-бирюзового цвета весил около 150 г. После охлаждения до комнатной температуры к нему при перемешивании порциями добавлялось 100 мл аптечной 3%-й перекиси водорода. В процессе добавления смесь несильно пенилась, разогревалась до 45-50°C и становилась темно-красной. Полученный раствор упаривался при несильном нагреве под тягой до объема 150 мл.

Отдельно 25.20 г 36%-й серной кислоты нейтрализовалось аптечным⁴ 10%-м нашатырным спиртом до слабощелочной реакции⁵, после чего дополнительно добавлялся еще 1 г нашатырного спирта. Полученный раствор упаривался под тягой до объема 30 мл. Оба полученных раствора объединялись и упаривались до объема 100 мл. Смесь оставлялась под тягой на двое суток. К полученной полужидкой кристаллической массе белого цвета добавлялось 50 мл спирта. Цвет смеси стал рыжим⁶. Смесь фильтровалась на крупнопор-

ристом фильтре Шотта, осадок отжимался, промывался 30 мл спирта, снова отжимался, ресуспензировался в 50 мл спирта, после чего фильтрация и промывка повторялись. Остаток сушился при комнатной температуре. Выход: 71.45 г порошка горчичного цвета.

Титрование показало содержание в 1.000 г полученного вещества 1.90 ммоль Fe^{3+} и 0.18 ммоль Fe^{2+} . Т.е. полученное вещество содержит в качестве примеси 8.6% двухвалентного железа (по отношению к общему содержанию железа).

Примечания

¹ Использовались гвозди размером 1.2 мм x 20 мм.

² Регулятор в положении "1" (из шести возможных). Температура смеси 80-90°C.

³ Выделяется едкий пар.

⁴ Следует иметь в виду, что технический "10%-й" нашатырный спирт (из строительных магазинов) может быть сильно разбавлен. См. **примечание 9 к Эксперименту 1 главы 1 части II.**

⁵ В моем случае потребовалось 31.7 г нашатырного спирта.

⁶ Вероятно, связано с окислением спирта. Возможно, лучше промывать ацетоном.

3.5 Йод

Из доступных в бытовом отношении источников йода можно выделить следующие:

- аптечная йодная настойка,
- антисептическая термовозгонная смесь ("диксам"),
- стоматологический антисептик иодоформ,
- антисептик "Йод однохлористый" в виде 3% раствора.

Рассмотрим их подробно.

3.5.1 Аптечная йодная настойка

Бытовым источником йодной настойки в первую очередь являются аптеки. Покупать ее в обычных аптеках не рационально: как правило, там продаются флаконы с маленьким объемом (до 25 мл) и по большой цене. В большинстве случаев выгоднее приобретать йодную настойку в ветеринарных аптеках и зоомагазинах.

Стандартная 5% аптечная йодная настойка согласно справочнику [43, стр. 376] должна иметь следующий состав:

Йода	50 г
Калия иодида	20 г
Воды и спирта 95% поровну	до 1 л

Учитывая, что мера жидкого компонента определена в литрах и концентрация спирта приводится в объемных процентах [43, стр. 644], наиболее вероятно, что речь идет о смешивании равных объемов (а не масс) воды и спирта.

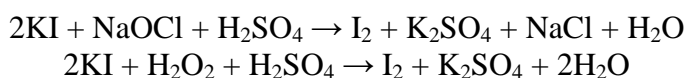
Оцениваем плотность раствора с таким составом, используя данные по плотностям водно-спиртовых растворов [44] и плотностям твердых компонентов [45]. Она составляет около 0.99 г/мл при 20°C. Номинальное содержание йода, учитывая иодид калия, составляет 65.29 г/л или 6.60% по массе.

Для йодирования ванилина йодная настойка используется как есть, но для получения алкилиодидов требуется кристаллический йод.

Йод - дорогой препарат, поэтому желательно выделить его как можно полнее. Учитывая, что йод плохо растворяется в воде и хорошо в спирте, для выделения следует сильно уменьшить концентрацию спирта в растворе. Выпаривать спирт нельзя: йод возгоняется при перегонке, и большая его часть выпарится вместе со спиртом. Можно разбавить настойку водой, однако простое разбавление не эффективно, поскольку присутствующий иодид калия увеличивает растворимость йода и к тому же сам является источником йода, который неразумно терять.

3.5.1.1 Окисление до йода гипохлоритом натрия

Можно разбавить йодную настойку и окислить иодид калия до йода, например, используя в качестве окислителя гипохлорит натрия (из отбеливателя "Белизна" или "АСЕ") или перекись водорода:



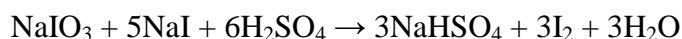
Методика с использованием отбеливателя "АСЕ" представлена в **Эксперименте 1**. Количественные соотношения следующие. Из йодной настойки массой 312.4 г удалось получить 19.09 г йода, причем 0.48 г йода - потери при сушке. Таким образом, общий выход составил 18.61 г йода или 5.96% от исходной массы настойки.

3.5.1.2 Взаимодействие со щелочью, окисление перекисью

В качестве второго метода можно предложить перевод йода в смесь иодида с иодатом при помощи кипячения с избытком щелочи:



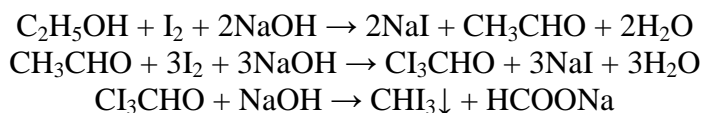
Далее спирт упаривается, а остаток разлагается кислотой:



Оставшийся иодид-анион переводится в йод обработкой перекисью водорода:



При практической реализации данного метода происходит ряд побочных реакций. Во-первых, происходят реакции, ведущие к появлению иодоформа:



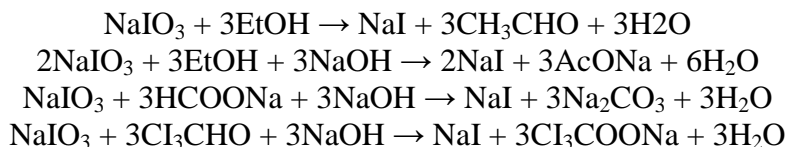
Или в суммарном виде:



Иодоформ почти не растворяется в воде и мало в спирте, поэтому выпадает в виде желтого осадка. При продолжении кипячения иодоформ гидролизуется:



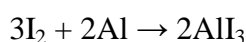
Также весь или большая часть получающегося иодата идет на окисление спирта и промежуточных продуктов:



Детали методики представлены в **Эксперименте 2**. Из йодной настойки массой 336 г было получено 20.00 г йода. Потери при сушке составили 0.58 г. Таким образом, общий выход составил 19.42 г йода или 5.78% от исходной массы настойки.

3.5.1.3 Восстановление алюминием, окисление перекисью

На мой взгляд, наиболее удобной методикой выделения йода является обработка йодной настойки алюминиевой фольгой, что ведет к образованию йодида алюминия:



После упаривания спирта и большей части воды раствор обрабатывается серной кислотой и перекисью водорода:



Методика описана в **Эксперименте 3**. Из йодной настойки массой 307.72 г с общей концентрацией йода 6.95% было получено с учетом потерь при сушке 20.67 г йода или 96.7% от исходного количества (6.72% от исходной массы настойки).

Общие данные по трем экспериментам представлены в следующей таблице:

Таблица 12

Эксперимент	№1	№2	№3
Реагенты	АСЕ	NaOH/H ₂ O ₂	Al/H ₂ O ₂
Исходная масса настойки, г	312.4	336	307.7
Выход йода, г	18.61	19.42	20.67
Выход йода, % от массы настойки	6.0%	5.8%	6.7%

3.5.2 "Диксам"

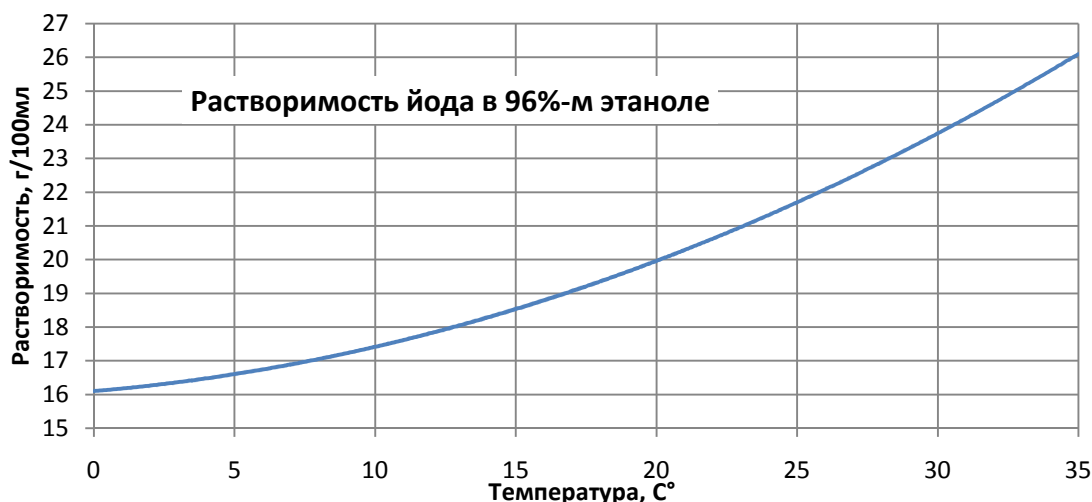
"Диксам" - это ветеринарное средство для лечения и профилактики респираторных болезней животных. Представляет собой порошок или таблетки с серо-черного цвета. При поджигании "Диксам" сгорает, обеспечивая обработку помещения парами йода. В состав, согласно декларации производителей, входит йод в количестве 38%, а также вспомогательные вещества, обеспечивающие сохранение препарата (калиевая селитра, крахмал и др.).

Продается "Диксам" в ветеринарных аптеках и зоомагазинах. Выгоднее покупать его в фасовках не менее 125 г.

Для выделения йода из "Диксама" удобно использовать спиртовую экстракцию. Полученный экстракт обрабатывается аналогично процедуре, описанной в **Эксперименте 3**.

Технически проще всего применить двухстадийную экстракцию. Использовать экстрактор Сокслета не рекомендуется: сливная трубка может забиваться кристаллизующимся йодом.

Для определения количества этанола для экстракции используем данные по растворимости йода в этаноле [18, стр 629]. Эти данные можно представить в виде следующего графика:



Если экстракцию и фильтрацию проводить при температуре выше 50°C, то экстраполируя данные по растворимости, можно выбрать следующее соотношение: 3 мл этанола на 1 г йода.

Работая с одним и той же партией "Диксама", используя разные методики экстракции, выход йода оказался примерно на одном и том же уровне: 26% от исходной массы "Диксама". Несмотря на заниженный относительно указанного производителем выход, применение "Диксама" выгоднее с экономической точки зрения, чем применение йодной настойки.

Методика экстракции йода из "Диксама" представлена в **Эксперименте 4**.

3.5.3 Иодоформ

Можно приобрести в магазинах стоматологических товаров. В общем случае экономически не выгоднее йода из аптечной настойки.

Для выделения йода иодоформ можно гидролизовать в присутствии щелочи:



Иодоформ плохо растворяется в воде, поэтому гидролиз удобно проводить в этаноле. Растворимость иодоформа в воде 0.01% при 25°C. В спирте 1.3г/100мл при 18°C и 7.8г/100 мл при 78°C [45].

Например, в [46] описана следующая методика гидролиза иодоформа:

К 1 л 95% этанола добавляется 340 г КОН. Смесь нагревается, недолго выдерживается при температуре кипения, после чего к горячему раствору небольшими порциями добавляется 400 г иодоформа. Добавление каждой порции вызывает бурную реакцию. Остаток щелочи постепенно растворяется и выпадает обильный кристаллический осадок. Смесь кипятится 3 часа, добавляется 1 л воды и из смеси отгоняется примерно 1 л спирта. Остаток охлаждается, подкисляется разбавленной серной кислотой и отфильтровывается от значительного количества твердого вещества, которое промывается холодной водой. Фильтрат, объединенный с промывочными фракциями, используется далее.

Несколько замечаний по методике. В результате гидролиза образуется иодистый калий, который плохо растворяется в спирте и выпадает в осадок, возможно связывая часть иодоформа. По внешнему виду забитой осадком смеси трудно судить о полноте протекания реакции.

Для изменения методики будем исходить из следующих количественных характеристик. Полный гидролиз 25.0 г CHI_3 требует 10.2 г NaOH или 14.3 г KOH .

Растворимость NaOH в этаноле составляет 14 г/100мл при 28°C [18, стр.651]. Растворимость КОН в этаноле: 31 г/100мл при 28°C [18, стр.678].

При гидролизе образуется 28.6 г NaI или 31.6 г KI и 4.3 г HCOONa или 5.3 г HCOOK соответственно.

Согласно [47] растворимость NaI в спирте составляет 35-36 г на 100 мл в интересующем нас диапазоне температур 30-80°C. Растворимость KI при 40°C 2.5 г/100 мл в 100%-м спирте и 39.5 г/100мл в 70%-м (по объему) спирте [48]. Для HCOONa, интерполируя данные [49, стр. стр.123-124], получаем растворимость при 30°C порядка 6.3г/100мл в 85%-м (по объему) спирте.

Грубую оценку растворимости иодоформа в водно-спиртовой смеси сделаем на основании работы [50] по формуле:

$$\log S_m = f \log S_c + (1 - f) \log S_w$$

f - объемная доля этанола в водно-спиртовой смеси

S_w - растворимость вещества в воде [г/100мл]

S_c - растворимость вещества в спирте [г/100мл]

S_m - растворимость вещества в смеси [г/100мл]

Для иодоформа $S_w = 0.01$ г/100 мл при 25°C и $S_c = 6.24$ г/100 мл (7.8 г/100 г) при температуре кипения [45]. Для записи формулы нужна величина растворимости в воде при рабочей температуре (около 80°C). В [51, стр. 22] указывается, что для глицерина (диэлектрическая проницаемость которого гораздо ближе к воде, чем к неполярным растворителям) растворимость иодоформа не изменялась при повышении температуры. Примем, что растворимость иодоформа в воде не зависит от температуры. Это также удобно тем, что дает возможность сделать оценку снизу.

Получаем следующую оценку растворимости:

$$\log S_m [\text{г/100мл}] = 2.795f - 2$$

Таким образом, для 85% спирта получаем примерно 2 г/100 мл и для 70% спирта примерно 1 г/100 мл.

Исходя из собранных данных, можно предложить следующие методики получения йода из иодоформа:

Использование NaOH

В смеси 90 мл 95%-го спирта и 10 мл воды растворяется 13 г NaOH (25% избыток), осторожно добавляется 25 г иодоформа. Смесь кипятится, пока весь иодоформ не растворится и далее еще 3 часа (или до обесцвечивания смеси). Полученный раствор разбавляется 200 мл воды, упаривается до 100 мл, охлаждается, добавляется расчетное количество серной кислоты, смесь отстаивается и фильтруется. В полученный фильтрат добавляется перекись водорода, после чего следует стандартная обработка.

Использование КОН

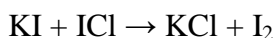
Используется смесь 75 мл 95%-го спирта и 25 мл воды, в которой растворяется 18 г 85%-го КОН (25% избыток).

3.5.4 Йод однохлористый

Антисептик. Также как и "Диксам" используется ветеринарии. Согласно информации производителей выпускается в виде 3%-го раствора в 30% соляной кислоте. Продается, в частности, 3-литровыми канистрами.

Жидкость с таким составом из-за своей агрессивности неудобна в обращении. Сильно парит, пары очень раздражающие. При работе требуется хорошая тяга.

Перед основной фазой работы нужно провести количественный анализ содержания хлорида йода. Для этого аликвотную часть исследуемой жидкости следует разбавить водой, добавить заранее избыточное количество раствора иодида калия:



Выделившийся йод можно оттитровать аскорбиновой кислотой. Количественно на оттитрование 1 моль хлорида йода требуется 1 моль аскорбиновой кислоты.

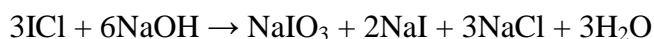
3.5.4.1 Выделение экстракцией

Первый рассматриваемый метод - это экстракция хлорида йода органическими растворителями.

Количественные данные по растворимости мне не попадались. Однако в продаже имеется 1М раствор хлористого йода в МХ (162 г/л), а в работе [54] для синтеза используется смесь 24.5 г ICl и 5 мл МХ. Так что для экстракции МХ, вероятно, вполне подходит. Также можно ожидать, что диэтиловый эфир и толуол должны неплохо растворять хлористый йод.

Экстракцию следует проводить небольшими порциями: примерно 50-100 мл на 1 л исходного раствора. После первой экстракции нужно провести титрование остаточного содержания хлорида йода в исходном растворе и сделать вывод о целесообразности использования выбранного метода экстракции.

К полученному экстракту при охлаждении и перемешивании (возможно, потребуется обратный холодильник) небольшими порциями добавляется водный раствор достаточного количества щелочи. Смесь перемешивается до заметного уменьшения (или исчезновения) первоначального цвета. Разложение проходит по следующему пути [52, стр.144]:



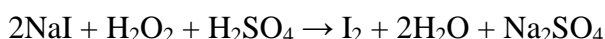
Органическая фаза отделяется. Восстановление иодат-аниона можно провести, например, метабисульфитом (или сульфитом) натрия. Для этого к водной фазе добавляется серная кислота в количестве, соответствующем теоретической нейтрализации введенной в реакцию щелочи, и далее избыток насыщенного водного раствора метабисульфита:



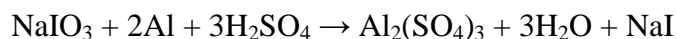
После добавления кислоты смесь темнеет из-за выпадения йода и далее после добавления метабисульфита должна стать практически бесцветной. Добавляется избыток серной кислоты и смесь нагревается для разложения избытка метабисульфита и удаления диоксида серы:



После охлаждения йод выделяется, как описано выше, обработкой смеси перекисью водорода:

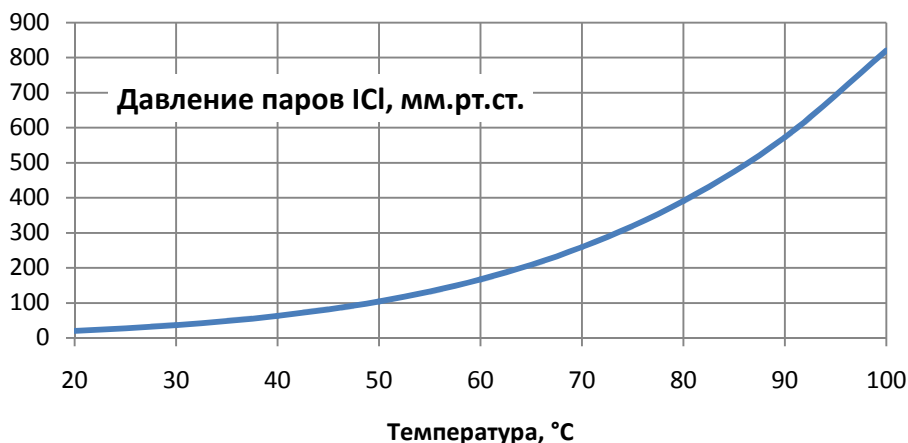


Можно также попробовать восстановить иодат алюминием:



Для этого после подкисления нужно добавить алюминиевой фольги и дождаться обесцвечивания смеси. Сильнокислой среды следует избегать, чтобы уменьшить расход алюминия на образование газообразного водорода.

Предварительный отгон растворителя перед обработкой щелочью не рекомендуется, т.к. хлорид йода довольно летуч: давление его паров в зависимости от температуры представлено на следующей диаграмме [8]:



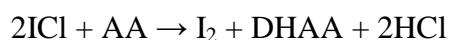
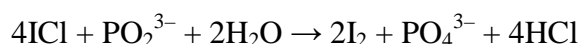
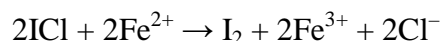
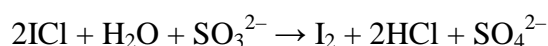
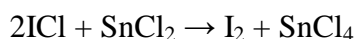
В целом этот метод довольно неудобен из-за сильной едкости и летучести хлорида йода. Всю обработку до нейтрализации щелочью следует проводить под исключительно хорошо работающей мощной тягой. На лицо маску. Одежда должна закрывать все тело. Руки в плотных резиновых перчатках. При попадании агрессивной смеси на перчатки ее следует немедленно смыть водой, т.к. хлористый йод резину разрушает. Особенно требуется внимание при экстракции, когда возможен выброс агрессивного раствора при сбросе давления в делительной воронке.

3.5.4.2 Восстановление до йода

В качестве второго метода можно предложить восстановить хлорид йода в йод непосредственно в исходном растворе.

Для этого к раствору хлорида йода в соляной кислоте добавляется точно рассчитанное количество (определяется по результатам титрования) подходящего восстановителя. Список подходящих водорастворимых восстановителей можно взять, например, из [52, стр. 367].

Это могут быть хлорид олова (II), метабисульфиты или сульфиты, хлорид или сульфат 2-валентного железа, гипохосфиты и аскорбиновая кислота:



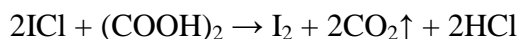
Хлорид олова можно получить из олова и соляной кислоты [61, стр. 176-77]. Однако это слишком трудозатратно. Метабисульфит калия продается в магазинах, посвященных домашнему виноделию. Сульфат железа несложно получается из железных гвоздей и серной кислоты (см.

главу 3.4). Гипофосфит кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ используется при изготовлении печатных плат и доступен для приобретения в магазинах электроники. Аскорбиновая кислота - аптечный препарат.

При проведении реакции требуется точное соблюдение стехиометрии: при избытке восстановителя соответствующая часть йода перейдет в иодид-анион. Исключение можно сделать для солей железа: двухвалентное железо йод восстанавливать не будет. Добавлять восстановитель желательно в виде насыщенного водного раствора. Возможно, не лишне будет выдержать полученную смесь при нагреве (не выше 80°C , чтобы не создавать сильное парение соляной кислоты). При использовании сульфитов может возникнуть сложность, связанная с газообразованием и потерей SO_2 , что ведет к невозможности точно выдержать стехиометрию.

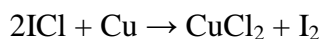
Из перечисленных восстановителей только, пожалуй, сульфат железа, полученный из точно известного количества железа, и аптечная аскорбиновая кислота могут использоваться без дополнительно титрования. Сульфиты, гипофосфиты желательно предварительно протитровать.

В качестве дополнения можно предложить еще два потенциальных восстановителя. Первый - это щавелевая кислота, доступная для покупки в магазинах бытовой химии (чистящее средство). Предполагаемая реакция восстановления:



Кинетика похожей реакции (окисление оксалатов йодом в водном растворе) приводится в [55]. Для проведения реакции может потребоваться подогреть раствор, однако нагрев следует строго контролировать, чтобы не допустить экзотермический выброс смеси. Прохождение реакции можно также контролировать по выделению углекислого газа. Продажная щавелевая кислота, как правило, находится в форме дигидрата.

Еще один восстановитель - это медь. Большинство доступных металлов либо реагируют с соляной кислотой (алюминий, олово, железо и цинк), либо образуют труднорастворимые соли (свинец). Медь в обычных условиях не реагирует с соляной кислотой. Поэтому расход меди будет только на восстановление хлорида йода и образование хорошо растворимого хлорида меди (II):



Медь лучше всего применять в виде тонкой медной проволоки (или, если доступно, фольги). Недостатком реакции является сложность контроля полноты ее протекания, поскольку выпадающий йод ухудшит возможность наблюдения за полнотой растворения меди. Если подобная проблема возникнет, лучше всего оставить смесь на несколько дней при перемешивании.

Выпавший в результате реакции йод нужно отфильтровать и промыть водой. Следует иметь в виду, что йод значительно лучше растворяется в соляной кислоте, чем в воде. Интерполируя данные [53] можно получить оценку растворимости йода в соляной кислоте при 25°C :

$$y = -0.00143x^2 + 0.18445x + 0.26719$$

y - растворимость йода в граммах на 1 л кислоты

x - концентрация кислоты в весовых процентах в диапазоне от 2 до 22%

Предполагая, что формула справедлива для более высоких концентраций, получаем растворимость йода в 30%-й соляной кислоте при 25°C около 4.5 г/л.

Считаем, что в 1л раствора ICl содержится 30 г ICl . При восстановлении это количество даст 23.4 г йода, из которых 18.9 г выпадут в осадок и 4.5 г останутся в растворе.

Извлечь оставшийся в растворе йод можно экстракцией растворителем. Для выбора растворителя желательно оценить коэффициент распределения йода в системе растворитель - соляная ки-

слота. Эксперименты с системой сероуглерод - соляная кислота [56] показали, что коэффициент распределения йода практически пропорционален отношению растворимости йода в сероуглероде к растворимости йода в соляной кислоте. Будем предполагать, что с другими неполярными растворителями картина похожая. Растворимость йода в доступных несмешивающихся с водой растворителях взята из [18] и представлена Таблице 13. Величина растворимости приведена в граммах на литр.

Таблица 13

Растворитель	8°C	11°C	16.6°C	21°C	25°C
хлороформ				39.5	45.2
МХ				51.3	58.6
эфир			206.3		
ЭА	112	127			

Оценим объемы этих растворителей, чтобы, например, из 1 л насыщенного раствора йода в 30%-й соляной кислоте экстрагировать за две экстракции 90% йода. Тогда на одну экстракцию потребуется следующие количества растворителей:

Таблица 14

Растворитель	11°C	16.6°C	25°C
хлороформ			215 мл
МХ			166 мл
эфир		47 мл	
ЭА	77 мл		

Очевидно, хлоросодержащие растворители применять не выгодно. Оптимально применять эфир. Применение этилацетата под сомнением. Константа скорости реакции омыления ЭА в 9.06 мольной соляной кислоте при 25°C составляет $k_1 = 2.17 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ [57]. Учитывая, что реакция первого порядка, получаем, что за 30 секунд экстракции гидролиз ЭА составит: $1 - \exp(-k_1 \cdot 30) \approx 0.063$, т.е. гидролизуется около 6% от исходного этилацетата. Для снижения степени гидролиза при применении этилацетата желательнее будет охладить исходный раствор и этилацетат до температуры около 0°C.

Если экстракция проводилась эфиром, то большую часть эфира следует отогнать на водяной бане, остаток эфира упарить в вакууме, остаток йода промыть водой. Если экстракция проводилась ЭА, то перегонка экстракта при нормальном давлении может привести к ощутимым потерям йода с дистиллятом. Предполагая, что мы имеем дело с идеальным (и соответственно подчиняющемся закону Рауля) раствором, можно оценить степень этих потерь. Количественно получается, что упаривание 200 мл 2%-го раствора йода в ЭА до концентрации 50% приведет к потере примерно половины исходного йода. Для уменьшения потери йода упаривание желательнее проводить при уменьшенном давлении (не выше 50-100 мм.рт.ст.) или разбавить экстракт таким же объемом смеси 1:1 спирта с водой (взаимную смешиваемость воды этилацетат и спирта см. [58]) и выделить йод с помощью алюминия, как описано выше.

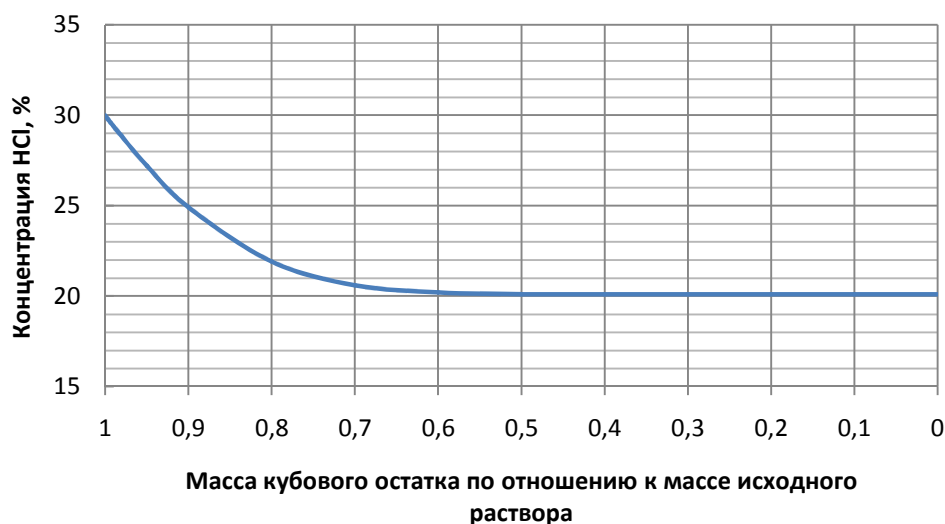
3.5.4.3 Восстановление до иодоводородной кислоты

Третьим методом может быть полное восстановление хлорида йода до иодоводородной кислоты с последующим концентрированием последней.

Попробуем оценить, как будет меняться в процессе перегонки состав смеси и таким образом оценить целесообразность метода.

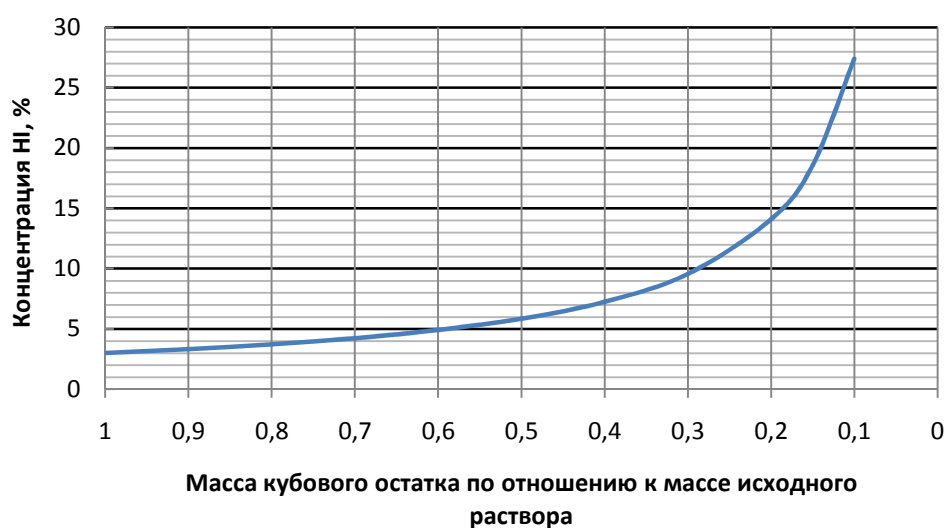
Будем исходить из следующего состава исходной смеси: 30% соляная кислота + 3% хлорида йода. Считаем, что указана массовая концентрация ICl, тогда в 1 л исходного раствора содержится 30 г хлорида йода, который после полного восстановления даст 23.6 г иодоводорода. Поскольку иодоводорода сравнительно мало, то температурную кривую перегонки будет определять преимущественно соляная кислота. Измерение точек изобарных температурных кривых кипения и конденса-

ции водных растворов соляной кислоты представлены в [59]. Начало кипения 30% соляной кислоты около 90°C, при этой температуре в составе паровой фазы около 90% хлороводорода (можно использовать для практических целей, например для получения концентрированной соляной кислоты). Далее по мере перегонки температура кипения повышается, концентрация хлороводорода в водной и паровой фазах падает, пока не достигнет азеотропной точки: 20.2% при 110°C. Расчетная концентрация соляной кислоты в кубовом остатке в зависимости от относительной массы остатка представлена на следующей диаграмме:

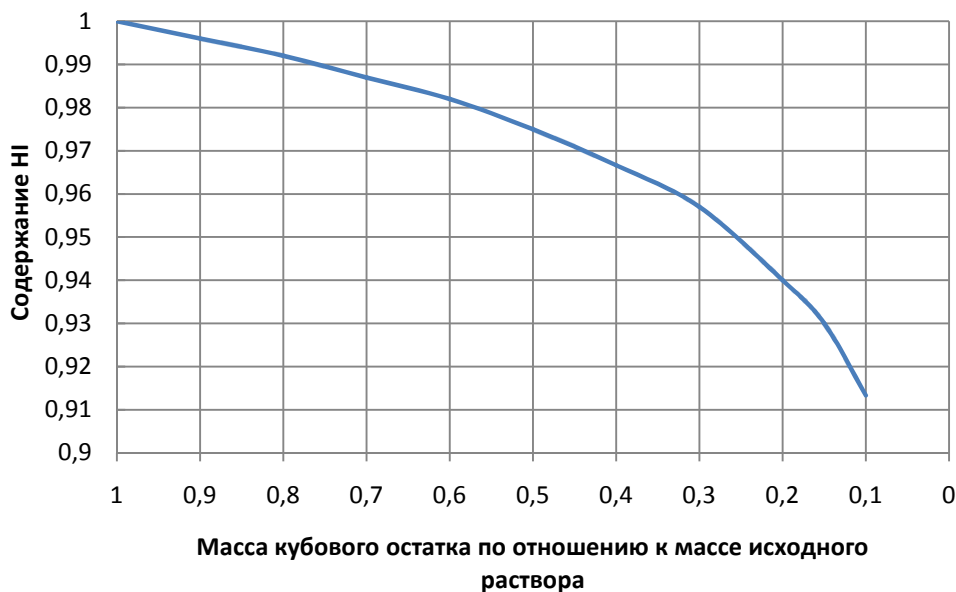


Похожую картину при перегонке можно наблюдать при проведении методики получения соляной кислоты из аккумуляторного электролита и поваренной соли [61, стр.137-138].

Измерение точек кривых кипения и конденсации водных растворов иодоводорода представлены в [60]. Из представленных данных следует, что при кипении в пределах 102-118°C и концентрациях до 50% отношение мольной доли HI в паровой фазе к мольной доле HI в водной фазе остается практически неизменным на уровне 0.035 (среднеквадратическое отклонение 0.0053). При исходной концентрации 3% HI расчетная концентрация HI в кубовом остатке в зависимости от относительно остаточной массы остатка представлена на следующей диаграмме:



Пересчитывая эти данные, можно получить содержание HI в остатке по отношению к исходной массе HI:

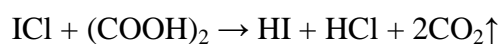
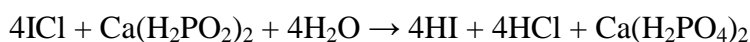
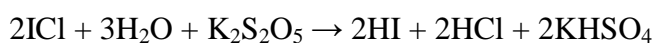


Общая потеря йода складывается из потери HI с дистиллятом и потери йода в виде раствора в кубовом остатке. Растворимость йода в соляной кислоте оцениваем по формуле представленной выше. При этом минимум функции потерь йода находится примерно при остатке 0,3 от исходной массы. Таким образом, если мы упарим 1 л реакционного раствора до 300 мл, то теоретически 1 г йода уйдет в виде иодоводорода при перегонке и еще 1,1 г йода останется в растворе после окисления иодоводородной кислоты перекисью. Выход йода около 91% от исходного. Эта цифра не сильно меняется при изменении массы остатка в диапазоне 0,15-0,4 от исходной массы раствора.

Разумеется, теоретические результаты могут отличаться от практических, особенно с учетом того, что реальная перегоняемая система трехкомпонентная. Однако представленная оценка говорит о том, что метод стоит попробовать.

Восстановители

Йод с высокой степенью вероятности не будет окислять двухвалентное железо. Также, вероятно, из-за низкого редокс-потенциала йод не будет окислять медь или процесс окисления будет неполным. Под вопросом устойчивость дегидроаскорбиновой кислоты в условиях кипячения с двумя сильными кислотами в высоких концентрациях. Таким образом, из хорошо доступных остается три из вышеперечисленных типа восстановителей: сульфиты, гипофосфиты и щавелевая кислота.



Чтобы при отгонке иодоводородная кислота не окислялась воздухом, в реакции следует использовать некоторый избыток восстановителя (скажем 10%). Этот избыток следует точно контролировать, т.к. он будет разрушать эквивалентное количество перекиси при дальнейшем окислении иодид-аниона. Исключение можно сделать при применении сульфитов: избыток сернистого газа будет удаляться во время отгонки смеси.

Порядок проведения реакции таков:

К 1 литру исходного раствора ICl при перемешивании добавляется восстановитель. Вначале должен выпадать йод, который по мере прохождения реакции растворяется. В конце должен быть получен прозрачный, бесцветный или желтоватый раствор. От него отгоняется 700 мл. К остатку по-

сле охлаждения добавляется небольшой избыток относительно расчетного количества 3%-й перекиси водорода. Далее смесь обрабатывается, как показано в экспериментах.

Для восстановления 30 г ICl до иодоводорода можно использовать следующие количества восстановителей:

- 9 г (15% избыток) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ в виде раствора в 60 мл воды или в кристаллическом виде,
- 26 г (12% избыток) дигидрата щавелевой кислоты,
- минимум 21 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ в виде раствора в 50 мл воды (добавляется по каплям).

Замечание по технике безопасности. При работе с хлористым йодом и свободным йодом не рекомендуется использовать в качестве реагентов аммонийные соли или нашатырный спирт из-за потенциальной возможности образования взрывчатого иодистого азота.

3.5.5 Выделение и сушка йода

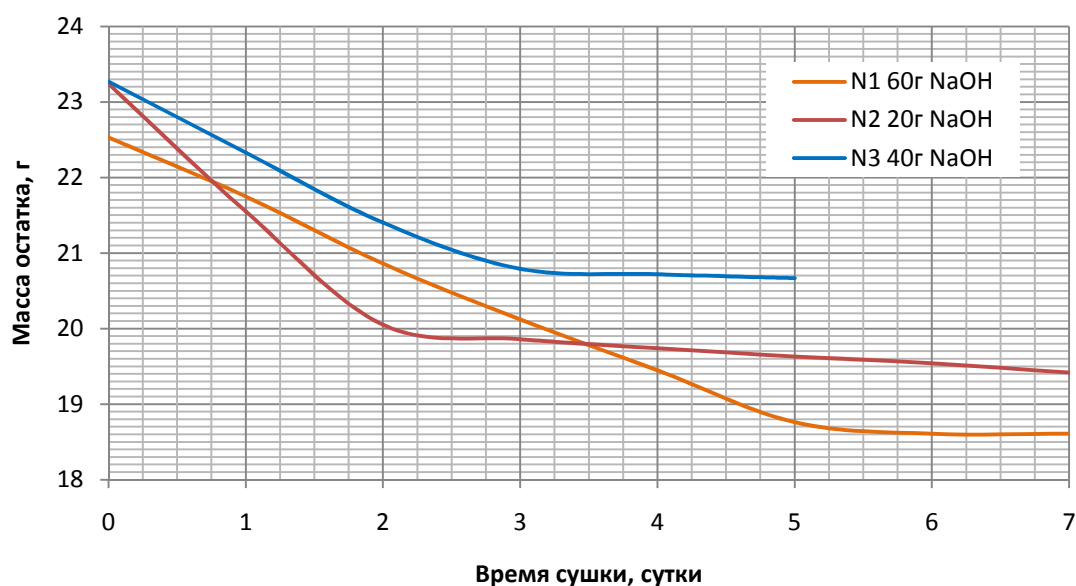
Выпавший в осадок в результате той или иной обработки йод требуется отфильтровать и промыть водой. Фильтрацию следует проводить с помощью бумажного фильтра на воронке Бюхнера. Фильтры Шотта, особенно крупнопористые, менее пригодны: забиваются мелкодисперсным осадком йода, в результате чего фильтрация очень медленная.

Влажный йод нужно тщательно отжать между двумя листами фильтровальной бумаги, с внешней стороны обложенными несколькими слоями кухонных салфеток (как вариант туалетной или газетной бумаги) для впитывания основной массы воды.

Сушку йода следует проводить в закрытом сосуде (эксикаторе) над осушителем. В качестве осушителей хорошо подходят твердые щелочи (NaOH , KOH). Для сушки йод помещается в стакан подходящего объема, выполненный из стекла или пластика. Пластик должен быть устойчив к щелочи, например, полиэтилен. Недопустимо использование сложноэфирных пластиков, например, ПЭТ (лавсан). В банку подходящего размера помещается осушитель слоем толщиной 0.5-1 см, сверху ставится стакан с йодом и банка закрывается плотной крышкой. Перед помещением в банку стакан с йодом взвешивается.

Через сутки стакан с йодом снова взвешивается. Вычисляется изменение массы. Сушка продолжается до тех пор, пока суточное изменение массы остатка резко уменьшится относительно начального.

Время сушки в первую очередь зависит массы йода, от концентрации влаги в исходном йоде и геометрии эксикатора. Динамика сушки йода, полученного в **Экспериментах 1-3**, представлена на следующей диаграмме:

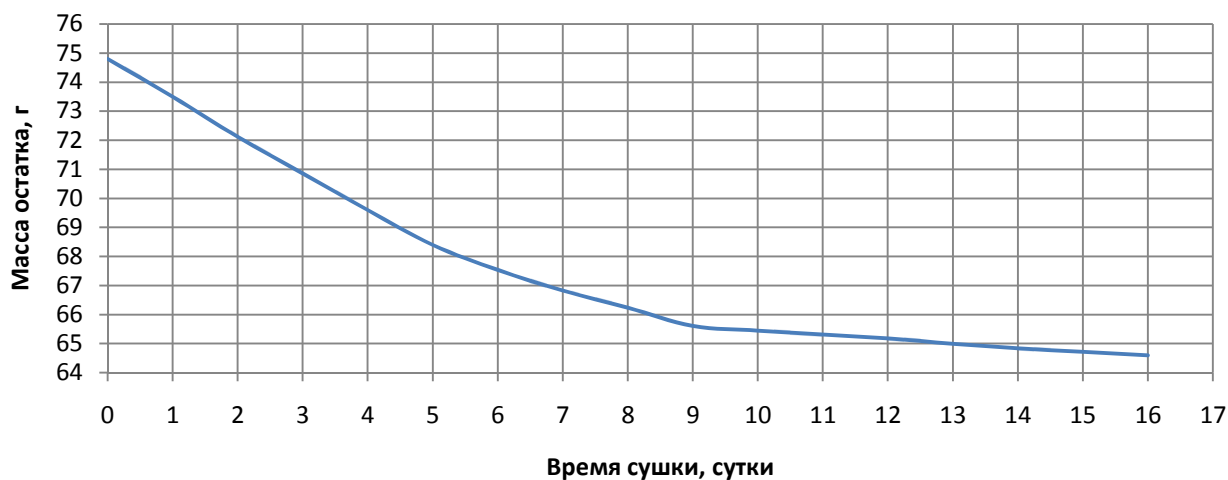
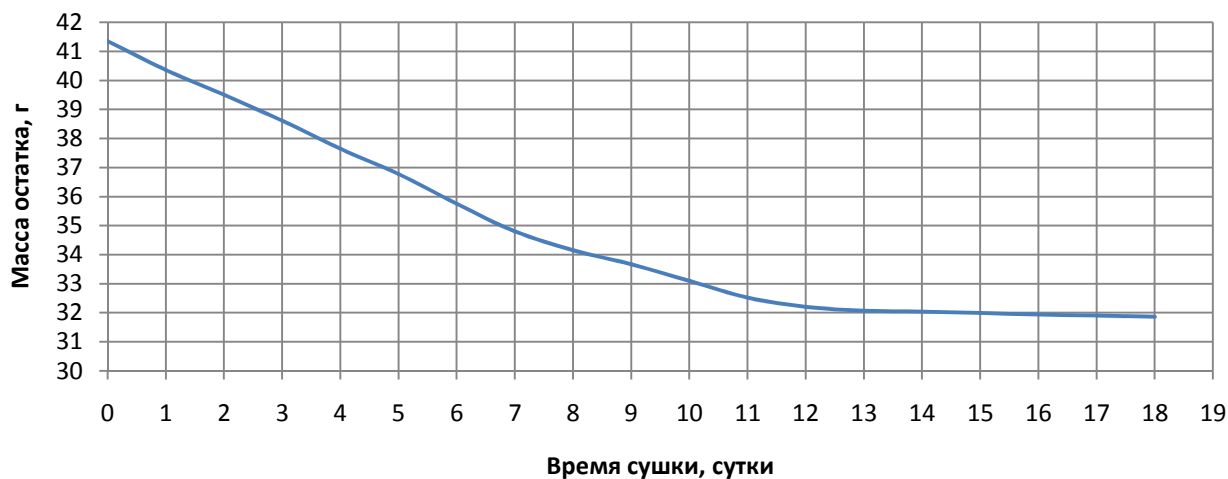


ЧАСТЬ VI. ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ

Видно, что при похожих исходных количествах время сушки имело довольно большой разброс: от 3 до 5 суток.

Определение момента окончания сушки производится на основании суточного изменения массы остатка. Например, при сушке продукта Эксперимента 3 начальное изменение массы было около 1 г в сутки, которое через трое суток резко снизилось до 50 мг в сутки. После резкого снижения скорости изменение массы остатка сушку можно прекращать.

Для примера также приводится изменение массы остатка в двух экспериментах по получении йода из "Диксама":



Дальнейшее уменьшения массы остатка после поглощения осушителем воды объясняется адсорбцией паров йода щелочью с протеканием следующей реакции:



3.5.6 Регенерация йода из побочных продуктов

Большая часть использованного в синтезах йода может быть регенерирована. Йод может быть регенерирован после получения 5-иодованилина, 3,4-дигидрокси-5-метоксибензальдегида, после реакций алкилирования с использованием алкилиодидов, а также из остатка после получения алкилиодидов.

Метод извлечения не вошедшего в реакцию йода после получения 5-иодованилина продемонстрирован в *примечании 7 к Эксперименту 1 главы 1 части I*. Пример регенерации йода после получения 3,4-дигидрокси-5-метоксибензальдегида дан в *примечании 21 к Эксперименту 1 главы 2*

части I. Методика регенерации йода после реакций алкилирования рассмотрена в *главе 1.3 части II.*

Также при получении алкилиодидов из йода, спирта и алюминия (см. *главу 2.3*) в качестве побочного продукта образуется твердый остаток, содержащий непрореагировавший йод (в состав осадка входят гидроксид, гидроксоидид и метоксилат алюминия, а также свободный йод). Этот остаток можно растворить в серной кислоте и выделить йод обработкой перекисью водорода. Пример приводится в **Эксперименте 5.**

3.5.7 Экспериментальная часть

Эксперимент 1. Йод из йодной настойки. Отбеливатель АСЕ

Отбеливатель АСЕ титровался по гипохлориту и по щелочи. Содержание гипохлорита составило 0.3842 ммоль/г (2.86% в пересчете на NaOCl), содержание щелочи 1.5 ммоль/г.

В круглодонную колбу объемом 1 л помещалось 312.4 г йодной настойки. Последовательно добавлялось 400 мл воды, 21.44 г 36% серной кислоты (аккумуляторного электролита 1.27) и 54.38 г АСЕ. Смесь взбалтывалась и оставлялась на отстаивание в закрытой колбе на ночь. Смесь фильтровалась на крупнопористом фильтре Шотта¹, осадок промывался холодной водой, хорошо отжимался и помещался в стеклянный стакан диаметром 40 мм и высотой 60 мм. Отдельно в полиэтиленовую банку диаметром 75 мм и высотой 100 мм помещалось 60 г NaOH (в виде гранул). Сверху устанавливался стакан с йодом, банка закрывалась крышкой. В течение первых пяти суток масса йода уменьшалась примерно на 1 г в сутки, на шестые сутки изменение массы резко снизилось. Всего сушка продолжалась 7 суток. Масса полученного йода 18.61 г².

Маточный фильтрат был обработан алюминием по методике **Эксперимента 3.** В результате дополнительно было выделено 0.78 г йода³.

Примечания

¹ Фильтрация медленная, следует использовать бумажный фильтр на воронке Бюхнера или мелкопористый фильтр Шотта.

² Исследование осушителя показало, что за время сушки им было адсорбировано 0.48 г йода.

³ Из которых 0.06 г было адсорбировано осушителем при сушке.

Эксперимент 2. Йод из йодной настойки. Метод с использованием NaOH

В стеклянный стакан объемом 600 мл помещалось 336 г йодной настойки (содержимое 14 пузырьков объемом 25 мл каждый). При перемешивании на магнитной мешалке добавлялся раствор 8.21 г NaOH в 31 г воды. Получился ярко-желтый раствор с небольшим количеством желтого осадка и с характерным запахом иодоформа¹. Полученная смесь упаривалась на конфорке под тягой до остатка объемом около 100 мл. При этом цвет раствор значительно бледнел (стал бледно-желтым), осадок практически полностью растворялся (осталось незначительное количество взвеси). Полученный раствор почти без запаха. После охлаждения до комнатной температуры добавлялось 51.22 г 36% серной кислоты. Раствор становился темно-красного цвета. После отстаивания в течение ночи осадок не выпал, что говорило о разложении большей части иодата. Добавлялось 27.49 г 36% серной кислоты

и 152.4 г аптечной 3%-й перекиси водорода. После отстаивания в течение 4-х часов смесь фильтровалась на воронке Бюхнера. Осадок промывался при тщательном перемешивании 100 мл воды в три порции, хорошо отжимался на фильтровальной бумаге и оставлялся сушиться над 20 г NaOH ². Поглощение воды прекратилось через 2 суток. Всего сушка продолжалась 7 суток. После сушки выход йода составил 19.42 г ³.

Примечания

¹ Раздражает дыхательные пути. Тяга!

² Детали см. в **Эксперименте 1**.

³ На осушителе за время сушки было адсорбировано 0.58 г йода.

Эксперимент 3. Йод из йодной настойки. Метод с использованием алюминиевой фольги

В колбу Эрленмейера объемом 500 мл помещалось 317.13 г йодной настойки (содержимое 14 пузырьков объемом 25 мл каждый). Добавлялось 72 г водопроводной воды и 3.17 г алюминиевой фольги¹. Колба закрывалась и оставлялась на отстаивание при взбалтывании время от времени. Через 40 часов смесь стала бесцветной. Оставшиеся крупные куски фольги удалялись². Смесь упаривалась в стакане под тягой до объема 150 мл, добавлялось 50 мл воды, снова упаривалась до 150 мл, добавлялось 150 мл воды и смесь еще раз упаривалась до 100 мл. После охлаждения добавлялось 35.12 г 36% серной кислоты и 161.23 г аптечной 3%-й перекиси водорода. Смесь оставлялась на отстаивание в закрытой колбе на ночь, фильтровалась на мелкопористом фильтре Шотта. Осадок промывался 100 мл воды в несколько порций, хорошо отжимался на фильтровальной бумаге³ и оставлялся сушиться над 40 г NaOH ⁴. Поглощение воды прекратилось через трое суток. Всего сушка продолжалась 5 суток. После сушки выход йода составил 20.67 г. По результатам титрования остаточное содержание йода в фильтрате⁵ составило около 63 мг.

Примечания

¹ Использовалась пищевая фольга толщиной 9 мкм, порванная на листочки.

² Их следует промыть водой и отжать, промывочную фракцию объединить с основным раствором.

³ Влажный йод нужно тщательно отжать между двумя листами фильтровальной бумаги, с внешней стороны обложенными несколькими слоями кухонных салфеток (как вариант туалетной или газетной бумаги) для впитывания основной массы воды.

⁴ Детали см. в **Эксперименте 1**.

⁵ Масса фильтрата составила 400 г.

Эксперимент 4. Йод из "Диксама"

В круглодонную колбу объемом 250 мл помещалось 122.65 г "Диксама" и 150 мл спирта. Колба взбалтывалась. Устанавливался обратный холодильник и смесь нагревалась на водяной бане при несильном кипении в течение 30 минут. Далее смесь фильтровалась на воронке Бюхнера. Осадок отжимался, снова помещался в колбу, добавлялось 150 мл спирта и смесь нагревалась при несильном кипении еще 1 час. После фильтрации осадок промывался 50 мл спирта¹ и отбрасывался. Объединенные фильтраты и промывочные фракции² помещались в стакан на 1000 мл, разбавлялись во-

дой до объема 1 л. Смесь отстаивалась 5 часов и фильтровалась на воронке Бюхнера. Осадок промывался 120 мл воды, давая первый кроп сырого йода массой 32.18 г.

К объединенным фильтратам добавлялось 3.73 г алюминиевой фольги³ и смесь оставлялась в водяной бане с температурой 45°C. Через 36 часов смесь стала светло-желтой. Оставшиеся крупные куски фольги удалялись⁴. Смесь упаривалась до объема 300 мл и фильтровалась на воронке Бюхнера от выпавшей взвеси⁵. Фильтрат упаривался до 110 мл, охлаждался. К нему последовательно добавлялось 30 мл 36% серной кислоты и 80 мл аптечной 3%-й перекиси водорода. Смесь отстаивалась 1 час в холодильнике, осадок отфильтровывался, хорошо промывался водой и отжимался на фильтровальной бумаге⁶, давая второй кроп сырого йода массой 8.8 г. Объединенные кропы оставались сушиться над NaOH⁷. Поглощение воды прекратилось через 13 суток. Всего сушка продолжалась 18 суток. После сушки⁸ выход йода составил 31.87 г.

Примечания

¹ После сушки - порошок черного цвета с массой 76.52 г.

² Общий объем составил 360 мл.

³ Использовалась пищевая фольга толщиной 9 мкм, порванная на листочки.

⁴ См. **примечание 2 в Эксперименте 3**.

⁵ Перед фильтрацией надо дать взвеси осесть, в обратном случае она сразу забьет фильтр и фильтрование будет медленным.

⁶ См. **примечание 3 в Эксперименте 3**.

⁷ Детали см. в **Эксперименте 1**.

⁸ В среднем поглощение йода осушителем составило величину 40 мг в сутки.

Эксперимент 5. Регенерация йода из остатка после получения алкилиодидов

Твердый остаток от реакции получения этилиодида¹ помещался в стакан, добавлялось 150 г 36%-й серной кислоты и 100 мл воды. Смесь оставлялась на ночь, фильтровалась на воронке Бюхнера². Объем фильтрата доводился водой до 300 мл и добавлялось 100 мл аптечной 3%-й перекиси водорода. Через несколько часов смесь фильтровалась, осадок промывался водой, отжимался на фильтровальной бумаге и оставлялся на сушку над NaOH³. Через двое суток осадок высох. Масса полученного йода составила 9.88 г.

Примечания

¹ См. **Эксперимент 2 главы 2.3.5**.

² При фильтрации следить, чтобы фильтр все время оставался под слоем жидкости, иначе его забивает осадок и фильтрация практически прекращается.

³ Детали см. в **Эксперименте 1**.

4. Аналитические исследования

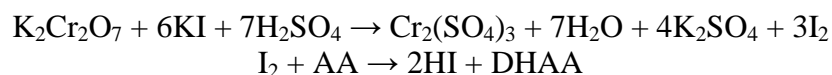
4.1 Количественное титрование первичных спиртов (начиная с этилового и выше) в среде толуола

Первичный спирт окисляется в присутствии избытка бихромата до соответствующей карбоновой кислоты:



Массовое отношение для бутанола: $\gamma(\text{BuOH}/K_2Cr_2O_7) = 0.3779$.

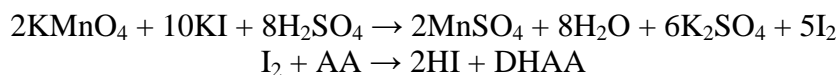
Количество оставшегося бихромата определяется иодометрически:



$$\gamma(K_2Cr_2O_7/aa) = 0.5567$$

Подготовительные процедуры.

- 1) Готовится раствор титранта (2.5 г аскорбиновой кислоты в 100 г воды).
- 2) Производится установка титра по перекристаллизованному $KMnO_4$ (см. [61, стр. 184])

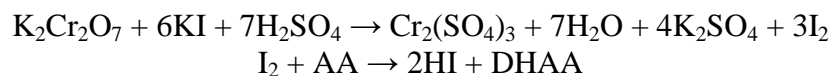


$$\gamma(KMnO_4/aa) = 0.3589$$

- 3) Готовится раствор $K_2Cr_2O_7$ в разбавленной серной кислоте:

20 г $K_2Cr_2O_7$ (приготовление см. [61, стр. 149-150]) растворяется при нагреве в 100 г воды, смесь охлаждается до температуры примерно 35°C (ниже может начаться кристаллизация). Осторожно при перемешивании (чтобы исключить локальный перегрев с разбрызгиванием смеси) добавляется 30 г концентрированной H_2SO_4 . Раствор следует хранить при температуре ~ 40°C, при более низкой температуре начинается кристаллизация. Если нет концентрированной серной кислоты, можно попробовать растворить 20 г бихромата в смеси 50 мл воды и 80 мл 36%-й серной кислоты при нагревании.

- 4) Иодометрически устанавливается концентрация раствора бихромата:



$$\gamma(K_2Cr_2O_7/aa) = 0.5567$$

В стакан объемом 100 мл помещается 1 г раствора $K_2Cr_2O_7$ и 3 мл 36%-й H_2SO_4 . Смесь разбавляется водой до объема 50 мл. При перемешивании добавляется раствор 0.7-1.0 г KI в 10 мл воды. Смесь перемешивается 20-30 се-

кунд, после чего избыток йода оттитровывается раствором аскорбиновой кислоты (требуется около 10 мл).

Изменение окраски: коричневый → светло-коричневый → грязно-желтый → зелено-голубой → свинцово-голубой. Конечная точка титрования: исчезновение зеленого оттенка и переход цвета в голубой (свинцово-голубой) - очень четкая на белом фоне.

5) В рамках данного практикума титрование спиртов используется для исследования состава смесевых растворителей (см. главу 1.2). Поскольку базовым растворителем, в котором растворен спирт в этом случае является толуол, для проведения окисления требуется разбавитель для улучшения гомогенизации смеси. Для этой цели предлагается использовать ацетон. Ацетон может содержать примеси, взаимодействующие с окислителем. Технический ацетон требует очистки с помощью перманганата (см. [61, стр. 76-77]). И в любом случае необходимо провести холостой опыт по исследованию затрат окислителя при взаимодействии с ацетоном. В моих экспериментах это количество составляло 2.5 мг $K_2Cr_2O_7$ на 1 г ацетона.

Методика титрования

На точные весы устанавливается колба объемом 3 мл, добавляется исследуемый раствор, содержащий первичный спирт^{1, 2}. Если базовый растворитель, в котором растворен спирт плохо смешивается с водой (например, толуол), то его масса по возможности не должна превышать 0.4 г. Добавляется 1.5 г ацетона и 0.6 г раствора $K_2Cr_2O_7$. Смесь взбалтывается и оставляется на отстаивание в течение 10 минут при комнатной температуре (20°C) при несильном взбалтывании время от времени. Смесь переливается в стакан объемом 100 мл, колба ополаскивается 3 мл 36%-й H_2SO_4 . Промывные фракции выливаются в тот же стакан. Содержимое стакана взбалтывается. Добавляется вода до общего объема 50 мл. При перемешивании добавляется раствор 0.4-0.5 г KI в 10 мл воды. Смесь перемешивается 20-30 секунд (йод выделяется не сразу - постепенно), после чего избыток йода оттитровывается раствором аскорбиновой кислоты при перемешивании³. Переход цвета - как показано выше.

По задействованному количеству титранта вычисляется остаточное количество бихромата. Вычисляется количество бихромата, ушедшее на окисление, оно корректируется с учетом окисления ацетона, и далее рассчитывается эквивалентное затраченному окислителю количество спирта.

Примечания

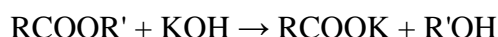
¹ Для вторичных спиртов другое стехиометрическое соотношение. Метанол окисляется далее вплоть до диоксида углерода, эффективность метода для окисления метанола не изучалась.

² Содержание спирта не должно превышать количества, требуемого для расхода половины окислителя - для бутанола это около 20 мг. Если в результате предварительного эксперимента выяснится, что содержание спирта завышено, нужно будет повторить эксперимент с меньшим количеством тестируемого раствора.

³ Требуется интенсивное перемешивание, если смесь содержит несмешиваемый с водой растворитель, например толуол.

4.2 Количественное титрование сложных эфиров

Осуществляется с помощью щелочного гидролиза сложного эфира с последующим оттитрованием остатка щелочи.



Титрант: раствор HCl с точно известной концентрацией в районе 0.5 ммоль/мл.

Реагент: 4.0-4.5 ммоль/г спиртовой раствор KOH (принципиально можно NaOH, но его растворимость в спирте меньшая).

1) Приготовление реагента

Готовится раствор 15 г KOH в 50 мл спирта. Раствор следует использовать свежим. Обычный пищевой спирт, как правило, содержит небольшие количества альдегида и при хранении постепенно желтеет, становясь со временем коричневым.

2) Титрование реагента

Производится титрование реагента для установления точной концентрации щелочи.

3) Процедура титрования сложных эфиров

К 1 г реагента добавляется исследуемая смесь (мольное количество эфира не должно превышать 90% от количества щелочи в реагенте) и 12 мл этанола. Смесь кипятится с обратным холодильником 1 час и разбавляется 100 мл дистиллированной воды. Остаток щелочи оттитровывается по фенолфталеину¹ при интенсивном перемешивании (для суспензирования органической фазы).

Примечания

¹ Фенолфталеин доступен для покупки в общедоступных магазинах. Например, в виде порошка или 1% раствора в изопропанол для контроля качества отмывки медицинских изделий.

4.3 Методика оценки остаточного содержания нитрометана в метаноле

Для простой оценки остатка нитрометана в метаноле можно использовать реакцию со щелочью, в результате которой смесь окрашивается в желтый цвет. Метод применим для концентраций нитрометана выше 1%.

К 2.5 мл тестируемого метанола добавляется 0.2 г твердого NaOH (измельченный или в виде гранул небольшого размера). Смесь оставляется на отстаивание в открытой колбочке на 2 часа при периодическом взбалтывании. Для сравнения цвета можно использовать тестовый раствор в чистом метаноле. При концентрации, начиная с 0.75-1% нитрометана, цвет однозначно отличим тестового раствора. Для уверенности можно упарить полученную смесь на водяной бане, разбавить минимальным количеством воды для растворения осадка и проанализировать цвет полученного раствора.

4.4 Исследование содержания воды в метаноле

Метанол, используемый в данном практикуме, не критичен к небольшим количествам содержащейся в нем воды. Успешное получение этилиодида из спирта-ректификата (см. *Эксперимент 2*

главы 2.3.5) позволяет надеяться, что и в случае с метанолом допустимое содержание воды может быть на грани 2-3%.

Тем не менее для увеличения выхода желательно использовать метанол с невысоким содержанием воды (оценочно до 0.5%).

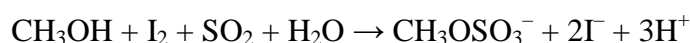
Первичную оценку содержания воды в метаноле можно произвести с помощью безводного сульфата меди. Для этого к 3 г исследуемого спирта добавляется 30 мг тонкоизмельченного безводного сульфата меди (II). Смесь следует оставить на 24 часа в закрытой колбочке. Безводный метанол окрашивает бесцветный сульфат меди в светло-зеленый цвет после суточной экспозиции. Если в метаноле больше 1.5% воды, то в окраске медного купороса появляется явно различимый голубой оттенок.

Следует добавить, что тестируемый спирт не должен содержать в виде примесей другие, кроме воды, вещества образующие комплексы с медью, например, аммиак или амины.

Для применения в качестве цветового индикатора технический медный купорос желательно очистить от примеси сульфата железа. Делал я это по методике [13], которую приведу без принципиальных изменений.

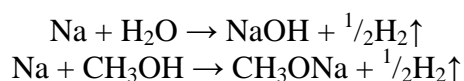
К раствору 50 г технического медного купороса в 250 мл горячей дистиллированной воды добавлялось 6 мл аптечной перекиси водорода и раствор 1 г NaOH в небольшом количестве воды. Смесь фильтровалась на воронке Бюхнера (фильтрация медленная из-за мутного осадка). Фильтрат упаривался до появления кристаллической пленки на поверхности. Смесь отстаивалась на ночь, кристаллический осадок отфильтровывался, промывался однократно спиртом и сушился на воздухе. Полученное вещество измельчалось в ступке и сушилось 1 час при 100°C и еще 1 час при 230°C при периодическом перемешивании, давая бесцветный порошок (при перегреве порошок становится серым). Хранить безводный сульфат меди следует при защите от влаги воздуха в хорошо закрывающейся банке.

Более точно измерить содержание воды можно с помощью специальных титриметрических методов. Обычно в этом случае используют реактив Фишера или йод-ацетатный реактив. В состав реактива Фишера входят метанол, йод, сернистый ангидрид и пиридин (или некоторые другие азотистые основания) [14]. В йод-ацетатном реактиве вместо пиридина используется смесь иодида натрия (или калия) и ацетата натрия [15]. Реактив реагирует с водой следующим образом:

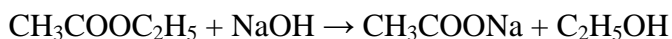


Т.е. йод окисляет 4-валентную серу в 6-валентную. При этом происходит обесцвечивание реактива. При титровании реактив добавляется к тестируемому раствору до появления устойчивого коричневого окрашивания. По количеству задействованного реактива определяется масса воды в тестируемом растворе. Для поддержания близкой к нейтральной кислотности среды в реактив вводят основание: пиридин или ацетат натрия.

В своих исследованиях я решил попробовать альтернативный метод определения воды, описанный в [16]. Здесь в качестве реактива выступает раствор алкоголята щелочного металла в исследуемом спирте в присутствии этилацетата. На первой стадии к исследуемому спирту добавляется щелочной металл. Часть металла реагирует с водой с высвобождением эквимолярного количества щелочи и оставшаяся часть реагирует со спиртом с образованием алкоголята:



Далее щелочь омыляет этилацетат с образованием ацетата натрия и этанола:



Оставшийся алкоголь оттитровывается раствором кислоты. Методика строится следующим образом. В определенном количестве тестируемого спирта при защите от влаги воздуха растворяется определенное количество щелочного металла (хорошо очищенного от окисла). Аликвотная часть полученного раствора титруется по фенолфталеину. Получаем суммарное количество гидроксид- и алкогольат-аниона. К остатку добавляем этилацетат и раствор кипятится с обратным холодильником при защите от влаги воздуха в течение двух часов. Полученный раствор титруется по фенолфталеину раствором уксусной кислоты в спирте, давая количество алкогольат-аниона. Если проводить титрование разбавленной соляной кислотой, то в процессе титрования наблюдается гидролиз этилацетата и результат получается с чувствительной погрешностью, т.е. следует использовать безводный титрант или титрант с достаточно низким содержанием воды.

По разнице двух титрований вычисляем исходное количество гидроксид аниона и соответственно исходное количество воды в тестируемом спирте.

В своих экспериментах я использовал алкогольат калия. В бытовых условиях удобнее использовать литий. Литий содержится в виде фольги в литиевых батарейках (не аккумуляторах!). В одной 1.5В батарейке размера AA содержится около 0.9 г металлического лития (извлечение см. главу 3.3). Со спиртами литий реагирует достаточно спокойно. Для ускорения реакции смесь нужно будет подогреть на водяной бане.

При использовании лития для определения воды в других, кроме метанола, спиртах следует иметь ввиду растворимость образующегося гидроксида лития. Данные по растворимости представлены в [17]. В метаноле растворимость составляет 8.64 г на 100 г при 20°C, в этаноле 1.17 г, в 1-пропаноле 0.54 г и в изопропаноле 0 г. Таким образом, для анализа содержания воды в изопропаноле метод, скорее всего, не подходит: скорость разложения этилацетата твердой щелочью в безводной среде может оказаться неприемлемо низкой.

Рассмотрим, как может потенциально выглядеть методика определения воды в метаноле с использованием лития.

Готовим раствор 1 г 100%-й уксусной кислоты в 25 мл безводного метанола или изопропанола. Концентрация полученного раствора точно устанавливается титрованием щелочью по фенолфталеину^{1, 2}.

К образцу 15 г исследуемого метанола, в котором содержание воды не превышает 1%, добавляется 0.11-0.12 г лития. Колба закрывается обратным холодильником. Смесь перемешивается при хорошей защите от влаги воздуха. Для ускорения реакции смесь можно подогреть на водяной бане. После полного растворения лития смесь охлаждается до комнатной температуры. Примерно 5 г аликвотной части полученного раствора титруется раствором уксусной кислоты³. В результате получаем суммарное количество гидроксид и алкогольат аниона. К остатку тестируемого раствора добавляется 1.0 г этилацетата⁴, добавляются кипятыльники и смесь кипятится на водяной бане с обратным холодильником 2 часа⁵ при тщательной защите от влаги воздуха. После охлаждения полученный раствор титруется раствором уксусной кислоты³, давая количество алкогольат аниона. Из полученных по двум титрованиям данных вычисляем исходное содержание воды в метаноле⁶.

Примечания

¹ См. **примечание 1 к главе 4.2.**

² Если предполагается использовать раствор многократно, хранить его следует в хорошо закрывающейся банке. В любом случае, если после последнего титрования прошло более 12 часов, перед новым титрованием следует заново измерить концентрацию уксусной кислоты.

³ При титровании метанольным раствором уксусной кислоты по фенолфталеину граница перехода цвета не такая четкая, как при использовании минеральных кислот - цвет исчезает постепенно и здесь возможно возникновение дополнительной погрешности измерения.

⁴ Этилацетат при нормальных условиях может содержать в растворенном виде до 3% воды по массе [18, стр. 401-402]. Использование такого этилацетата в рамках данной методики даст положительную ошибку около 0.2%. Чтобы ее избежать следует предварительно высушить и перегнать этилацетат. Сушку проще всего выполнить карбонатом калия или сульфатом магния [19, стр. 210-211].

⁵ Гидролиз протекает постепенно. При использовании калия кипячение в течение 2-х часов было достаточно для получения приемлемого по точности результата (погрешность в пределах нескольких процентов).

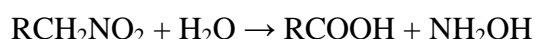
⁶ Если тестируемый метанол содержит более 1% воды, титрование следует повторить, изменив количество реагентов так, чтобы молярное количество воды было не выше половины молярного количества лития, взятого для реакции. Например, это можно сделать, разбавив исходный раствор алкоголята безводным метанолом или изопропанолом.

Методика с использованием лития не тестировалась.

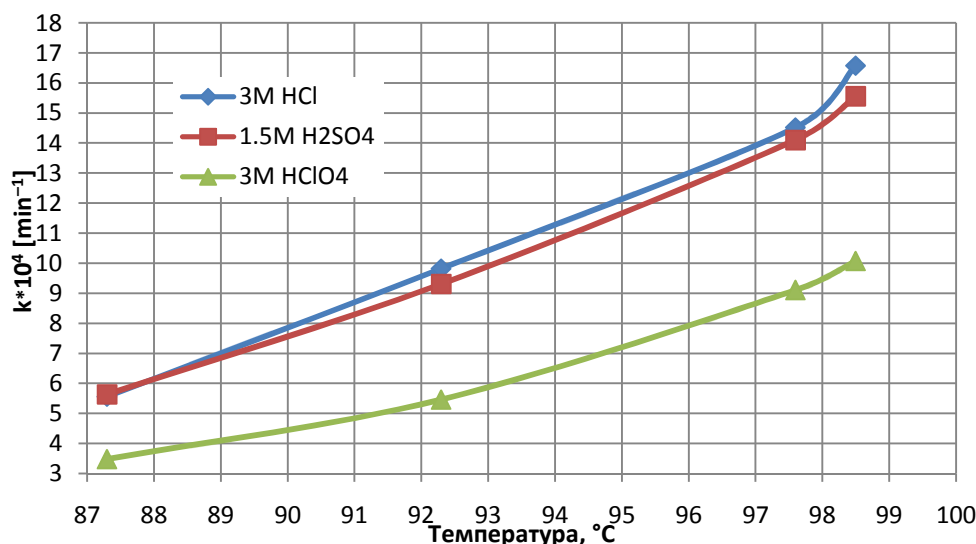
В качестве развития представленной методики можно предложить попробовать использовать вместо уксусной кислоты концентрированную соляную кислоту, т.е. использовать в качестве титранта смесь 1.5-2.0 г концентрированной соляной кислоты и 25 мл безводного изопропанола. Это даст возможность получения более четкой границы перехода цвета. Однако здесь требуется проведение исследования, чтобы понять, будет ли титрант с таким содержанием воды приводить к заметному гидролизу этилацетата в процессе титрования.

4.5 Количественное титрование первичных нитроалканов.

Для количественного определения нитроалканов в условиях ограниченного доступа к реактивам выбрана методика гидролиза в кислой среде, ведущая к образованию гидроксиламина:



После проведения гидролиза гидроксиламин оттитровывается. Кинетика реакции исследована в [25]. Из важных деталей, описанных в статье, можно выделить следующие. Реакция первого порядка, ведущая при достаточно длительном проведении к образованию 100% гидроксиламина. В качестве катализаторов можно с успехом использовать серную или соляную кислоту. Концентрация кислоты, начиная с 2М, мало влияет на скорость реакции. Гидролиз нитроэтана и 1-нитропропана проходит легче гидролиза нитрометана. Основным недостатком является низкая скорость реакции. На следующей диаграмме представлены температурные зависимости констант скоростей реакции к гидролизу нитрометана (концентрация 0.3М) в разных кислотах:



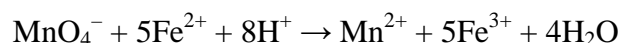
Из этих данных можно предположить, что для полного гидролиза необходимо многочасовое кипячение нитроалкана в сильноокислой среде. При проведении в рамках данного практикума титрования коммерческого образца нитрометана с заявленной концентрацией не ниже 97% было получено значение концентрации 92.6% после 24-часового кипячения в 36%-й серной кислоте. Таким образом, для относительно точного измерения можно выбрать продолжительность гидролиза порядка 48 часов.

При проведении гидролиза следует учитывать возможность потерь из-за летучести нитроалканов, т.е. внимание должно быть уделено герметичности соединений, эффективности обратного холодильника, а также минимизации контакта реакционной смеси с воздухом для уменьшения вероятности окисления образующегося гидросиламина.

Из простых методик титрования гидросиламина с использованием легкодоступных веществ можно выделить методику с использованием солей 3-валентного железа. При этом гидросиламин количественно окисляется до закиси азота [26, 27]:



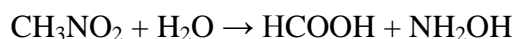
Количество образовавшегося 2-валентного железа определяют, например, титрованием перманганатом [26]:



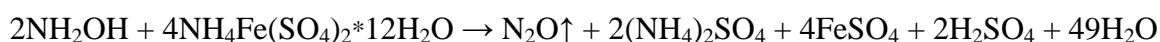
Для ускорения реакции окисления гидросиламина можно использовать соли 2-х валентной меди. В [27] приводится удобная методика окисления с использованием железомонийных квасцов (железа(III)-аммония сульфат, получение см. главу 3.4) в присутствии медного купороса, которая и была взята за основу для данного практикума.

Суммарные уравнения реакции при титровании нитрометана можно записать следующим образом:

1) гидролиз:



2) окисление гидросиламина:



3) титрование выделившегося 2-валентного железа перманганатом:



Стехиометрическое отношение:

$$\gamma(\text{CH}_3\text{NO}_2/\text{KMnO}_4) = 0.9656$$

Титрование перманганатом подразумевает, что в исходном нитрометане не должно быть заметных количеств легкоокисляемых примесей, например, спиртов. Так при тестовом титровании 100 мг коммерческого образца гидроксиламин сульфата с добавкой 0.3 мл метанола положительная ошибка составила 9%. Также следует иметь в виду, что исходная соль 3-валентного железа, скорее всего, будет содержать некоторое количество 2-валентного железа, которое нужно окислить перманганатом до добавления раствора гидроксиламина.

Методика

В круглодонную колбу объемом 100 мл помещается навеска нитросоединения массой 1 г (для нитрометана) и 50 мл 36%-й серной кислоты. Добавляются кипятивильники и смесь кипятится с обратным холодильником при несильном нагреве в течение 48 часов. После охлаждения смесь разбавляется 50 г воды¹. Для анализа отбирается 1.5 г полученного раствора. Это количество нейтрализуется 15%-м раствором NaOH до нейтральной или слабобокислой реакции по универсальной индикаторной бумаге.

В стакан объемом 150 мл помещается 0.50 г железоаммонийных квасцов², 0.18 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 80 мл воды. Смесь перемешивается на магнитной мешалке до растворения солей, после чего добавляется 0.3%-й раствор KMnO_4 до появления устойчивого покраснения смеси³. Добавляется исследуемый образец, после чего смесь интенсивно перемешивается 12 минут. Добавляется 1-2 мл 36%-й серной кислотой и полученная смесь титруется 0.3%-м раствором KMnO_4 до появления устойчивого фиолетового оттенка⁴.

Примечания

¹ Если для анализа использовался раствор нитрометана в метаноле, то после добавления воды требуется упарить раствор на 50 мл для освобождения смеси от большей части метанола, после чего снова разбавить раствор.

² Получение см. **главу 3.4**.

³ Т.е. до точки перехода присутствующего в качестве примеси двухвалентного железа в трехвалентное. Требуется внимательность: покраснение выражено несильно, а избыток раствора перманганата соответственно ухудшит точность измерений.

⁴ Не сильно выражен. Цвет постепенно пропадает (в течение 5-15 минут) из-за окисления 2-валентного марганца до MnO_2 .

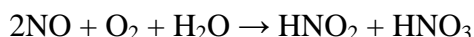
В целом представленный метод достаточно мало проработан. Для работы может потребоваться ряд предварительных холостых экспериментов. Метод не дает четкого перехода цвета в конечных точках титрования и возможный вариант развития - работа с большими концентрациями. Также возможна положительная ошибка при наличии в смеси примеси метанола, что требует дополнительных усилий по освобождению от него тестируемого нитрометана. Достоинством метода является некритичный набор исходных реактивов: 36%-я серная кислота, NaOH, марганцовка, медный купорос, железные опилки или гвозди, 3%-я аптечная перекись водорода, 10%-й аптечный раствор аммиака и спирт. При аккуратном проведении титрования можно рассчитывать на погрешность в пределах нескольких процентов.

4.6 Титриметрическое определение иодид-аниона

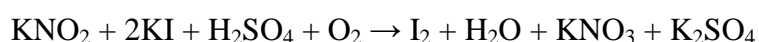
Для определения иодид-аниона используется реакция окисления нитритом в кислой среде [42]:



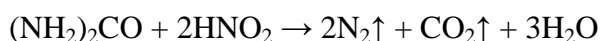
В присутствии кислорода воздуха оксид азота (II) переходит в оксид азота (IV), который при реакции с водой образует азотистую и азотную кислоты:



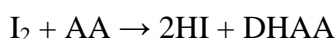
Таким образом, в присутствии воздуха реакция окисления идет по схеме:



Избыток азотистой кислоты разрушается мочевиной:



После чего выделившийся йод оттитровывается аскорбиновой кислотой (см. [61, глава 4.3]):



Массовое отношение иодид калия/аскорбиновая кислота: $\gamma(\text{KI/aa}) = 1.8849$

Реакция окисления проходит быстрее реакции разложения нитрита мочевиной, поэтому мочевина может содержаться в исходном растворе изначально.

Методика

В колбу Эрленмейера объемом 100 мл помещается 1.3 г мочевины¹, 0.4 г исследуемого соединения², 30 мл воды и 0.3 г нитрита калия или натрия. После растворения компонентов при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке добавляется смесь 3 мл 36%-й H_2SO_4 и 3 мл воды³. Смесь перемешивается в открытой колбе 10 минут. Через 5 минут после начала перемешивания и в конце колбу следует продувать воздухом (без фанатизма). Добавляется раствор 0.5 г KI или NaI ⁴ в 10 мл воды. Объем смеси доводится водой до 70-80 мл. Титрование производится 2.5%-м раствором аскорбиновой кислоты до перехода в бесцветное состояние.

Примечания

¹ Можно использовать удобрение "Карбамид".

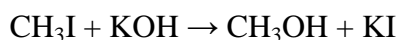
² Можно добавлять в виде раствора в минимальном количестве воды.

³ Добавление ведется порциями по 1 мл пока идет пенообразование.

⁴ Для улучшения растворения выпавшего йода и ускорения процесса титрования.

4.7 Количественное титрование алкилиодидов

Алкилиодиды взаимодействуют со щелочью, количественно давая соответствующий спирт и иодид:



Оптимально проводить реакцию в среде обеспечивающей растворение обоих компонентов реакции, например, в этаноле или метаноле. Образующийся иодид титруется по методике *главы 4.6*. После гидролиза следует удалить избыток спирта: избыток спирта мешает титрованию (приводит к пожелтению после достижения точки титрования). Для реакции можно использовать натриевую или калиевую щелочь. Калиевая щелочь лучше растворяется в спирте, поэтому с ней работать несколько удобнее.

Массовое отношение иодид калия/аскорбиновая кислота: $\gamma(\text{MeI/aa}) = 1.6117$

Методика

В грушевидную колбу объемом 10 мл помещается 1.0 г KOH и 4.0 г этанола¹. Колба закрывается и смесь оставляется до растворения щелочи². Добавляется раствор 0.4 г исследуемого алкилиодида в 1.5 г этанола. Смесь оставляется в закрытой колбе на 3 часа при комнатной температуре. При отстаивании постепенно происходит выпадение белого кристаллического осадка KI³. Далее смесь кипятится на водяной бане с обратным холодильником 30 минут. Содержимое следует перелить в круглодонную колбу объемом 100 мл, исходную колбу ополоснуть этанолом и добавить промывку к основной смеси. Спирт нужно отогнать в вакууме водоструйного насоса^{4, 5} до остатка около 1-2 мл. Этот остаток вымывается 50 мл воды в колбу Эрленмейера объемом 100 мл. Добавляется 1.3 г мочевины⁶ и 0.3 г нитрита калия или натрия. После растворения компонентов при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке добавляется смесь 5 мл 36%-й H₂SO₄ и 5 мл воды⁷. Смесь перемешивается в открытой колбе 10 минут. Через 5 минут после начала перемешивания и в конце колбу следует продуть воздухом. Добавляется раствор 0.5 г KI или NaI⁸ в 10 мл воды. Титрование производится 2.5%-м раствором аскорбиновой кислоты до перехода в бесцветное состояние.

Примечания

¹ Питьевой спирт. Можно использовать метанол.

² Для ускорения растворения смесь можно перемешивать или периодически взбалтывать.

³ Если в качестве щелочи используется NaOH или в качестве спирта метанол, то осадка, скорее всего, не будет.

⁴ Часть смеси можно отогнать при атмосферном давлении, остаток - в вакууме при нагреве на водяной бане.

⁵ Избыток спирта мешает титрованию (приводит к пожелтению после достижения точки титрования).

⁶ Можно использовать удобрение "Карбамид".

⁷ Добавление ведется порциями по 1 мл пока идет пенообразование.

⁸ См. *примечание 4 к главе 4.6* ("Титриметрическое определение иодид-аниона").

5. Литература

1. Дринберг С.А., Ицко Э.Ф., "Растворители для лакокрасочных материалов: Справочное пособие", Л.: "Химия", 1986, стр. 66-69
2. James Sangster, J. Phys. Chem. Ref. Data, **18**, 1111-1229 (1989), pp. 1126, 1150, 1151, 1165, 1177
3. European Union Risk Assessment Report "2-Ethoxyethanol", **2008**, p.9
4. Lee H. Horsley, "Azeotropic Data", Advances in Chemistry Volume 6, American Chemical Society, 1952
5. Lee H. Horsley, "Azeotropic Data-II", Advances in Chemistry Volume 35, American Chemical Society, 1962
6. Лазуткина Ю.С. и др., "Изучение физико-химических свойств смеси органических растворителей при переработке отходов толуола", Ползуновский вестник № 3, стр.251-253 (2014)
7. В. В. Некрасов, "Руководство к малому практикуму по органической химии", изд. 5 доп., М.: "Химия", 1975
8. Carl L. Yaws, "The Yaws Handbook of Vapor Pressure. Antoine Coefficients", 2nd edition, Elsevier, 2015
9. Lecco M. T., Ber., **9**, 705–707 (1876)
10. Schultze O. W., Ber., **29**, 2287–2290 (1896)
11. Friese P., Ber., **9**, 394–395 (1876)
12. Steinkopf W., Ber., **42**, 3925–3929 (1909)
13. Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов, "Чистые химические вещества", изд. 4, М.: "Химия", 1974, стр. 238
14. ГОСТ 14870-77
15. "Практикум по агрохимии: Учебное пособие", 2-е изд., под ред. В. Г. Минеева, М.: Изд-во МГУ, 2001, стр.485
16. E.L.Smith, J. Chem. Soc., **1927**, 1284-1288
17. Khosravi J., "Production of Lithium Peroxide and Lithium Oxide in an Alcohol Medium", Theses, Department of Mining, Metals and Materials Engineering McGill University, Montreal, Canada (March 2007), p.81
18. H. Stephen, T. Stephen "Solubilities of inorganic and organic compounds Volume 1, Binary Systems, Part 1", Pergamon Press, 1979
19. W. L. F Armarego and D. D Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", Fourth Edition, Butterworth-Heinemann, 1996
20. Bredig G. and Bayer R., Z. Phys. Chem., **130U**, 1-28 (1927)
21. J. U. Nef, Proc. Am. Acad. Arts Sci., **30**, 124-150 (May, 1894 -May, 1895)
22. a) J. F. Coetzee and T.-H. Chang, Pure & Appl. Chem., **58**, 1541—1545 (1986); b) Kurt B. G. Torssell and Kurt. V. Gothelf "Nitromethane" in Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, John Wiley & Sons, 2001; c) "Nitromethane", ANGUS Technical Data Sheet; d) Meyer V., Liebigs Ann. Chem., **171**, 1–56 (1874), p.34
23. a) Feuer H., et al, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3078–3079 (1949); b) Matthews V. and Kubler D., J. Org. Chem., **25**, 266–268 (1960); c) S. Zen et al, Org. Synth., **55**, p.77 (1976)
24. F. C. Whitmore and Marion G. Whitmore, Org. Synth., **3**, p.83 (1923)
25. R. B. Cundall and A. W. Locke, J. Chem. Soc. (B), **1968**, 98-103
26. Bray W. C. et al, J. Am. Chem. Soc., **41**, 1363–1378 (1919)
27. Rao K. B. and Rao G. G., Z. Anal. Chem., **157**, 100–104 (1957)
28. Parrott, Ernest Milford, "The preparation of alkyl iodides", Masters Theses, Massachusetts State College (1932)
29. King, H. S., Org. Synth., **13**, p. 60 (1933)
30. Патент US3053910

31. a) *Norris J. F. et al*, J. Am. Chem. Soc., **38**, 1071–1079 (1916); *Norris*, Am. Chem. J. **38**, 639 (1907)
32. *Dangyan M. T.*, Chem. Abstr. **34**, 4052.8 (1940)
33. *Dangyan M. T.*, Chem. Abstr. **35**, 5857.9 (1941)
34. *Dangyan M. T.*, Chem. Abstr. **35**, 4358.7 (1941)
35. *Garza-Suárez M.-M. et al*, Ind. Eng. Chem., **40**, 5675–5679 (2001)
36. Патент US2899471
37. Патент US3649197
38. *Abdugadar Amani Atiyalla*, "Activation of Alcohols Toward Nucleophilic Substitution: Conversion of Alcohols to Alkyl Halides", Theses. Paper 22, University of Northern Colorado, 2012, p.23
39. *Hu Wen-li*, Journal of Chemical Industry and Engineering (China), №4, 353-364 (1980)
40. *Heiba E.*, J. Catal., **3**, 471–476 (1964)
41. *Merckel J. H. C.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **56**, 811–814 (2010)
42. *Abeledo C. A. and Kolthoff I. M.*, J. Am. Chem. Soc., **53**, 2893–2897 (1931)
43. "Государственная фармакопея СССР", десятое издание, М.: "Медицина", 1968
44. "Таблицы для определения содержания этилового спирта в водно-спиртовых растворах", Том 1, М.: "ИПК Издательство стандартов", 1999
45. *В. А. Рабинович, З. Я. Хавин*, "Краткий химический справочник", Л.: «Химия», 1978
46. *R. H. Kimball*, J. Chem. Educ., **1933**, p.747
47. *Tyrer D.*, J. Chem. Soc., Trans., **97**, 621–632 (1910)
48. *Pawar R. R. et al*, J. Chem. Eng. Data, **54**, 1935–1937 (2009)
- (Примечание: в "Table 1" присутствует ошибочный сдвиг на один десятичный разряд вправо значения z в строках 308.15К, $w=0.0$; 313.15К, $w=0.0, 0.1, 0.2$)
49. *Balarew C. et al*, J. Phys. Chem. Ref. Data, **30**, 1-163 (2001)
50. a) *Morris K. R. et al*, Chemosphere, **17**, 285–298 (1988); b) *Li A. and Yalkowsky S. H.*, J. Pharm. Sci., **83**, 1735–1740 (1994)
51. *A. Seidell*, "Solubilities of Organic Compounds", volume II, New York, 1941
52. *Фялков Я. А.*, "Межгалоидные соединения", К., Изд. АН УССР, 1958
53. a) *Carter J. S.*, J. Chem. Soc., Trans., **127**, 2861–2866 (1925); b) *Carter J. S. and Hoskins C. R.*, J. Chem. Soc., **1929**, 580–585
54. *I. L. Knunyants, G. G. Yakobson*, "Syntheses of Fluoroorganic Compounds", Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 1985, p.64
55. *Griffith R. O. and McKeown A.*, Trans. Faraday Soc., **28**, 752 (1932)
56. *Rây P. and Sarkar P. V.*, J. Chem. Soc., Trans., **121**, 1449–1455 (1922)
57. *Bell R. P. et al*, J. Chem. Soc., **1955**, 3106-3110
58. *Trofimova M. et al*, Fluid Ph. Equilib., **313**, 46–51 (2012)
59. *E. Carrière and Arnaud*, C. R. Acad. Sci., **179**, 1265-1267 (1924)
60. *E. Carrière and Ducasse*, C. R. Acad. Sci., **183**, 1281-1282 (1926)
61. *Л. Иванов*, "Лабораторный практикум по химии красителей восприятия. Розовый", 2020

Приложение. Пример оценки затрат на синтез

Рассмотрим пример затрат на синтез Фенетиламинового синего. Предположим, что мы будем очищать альдегид перегонкой с водяным паром, синтезировать нитростирол методом Тиле и проводить восстановление нитростирола цинком. Тогда для синтеза 2 г Синего можно использовать следующие количества исходных продуктов:

- 10 г ванилина**
- 700 г 5%-й йодной настойки** (семь упаковок по 100 мл)
- 100 мл 95% этилового спирта** (одна бутылка водки 0.5 л)
- 1 литр дихлорметана** (одна упаковка объемом 1 литр)
- 300 мл этилацетата** (одна упаковка объемом 1 литр)
- 200 мл технического ацетона** (одна упаковка объемом 0.5 л)
- 350 мл растворителя 646** (одна упаковка объемом 1 литр)
- 350 мл изопропанола** (одна упаковка объемом 1 литр)
- 100 мл топлива для авиамodelей: метанол-масло (без нитрометана)** (одна упаковка объемом 1 литр)
- 100 мл топлива для авиамodelей с содержанием нитрометана 30%** (одна упаковка объемом 1 литр)
- 600 мл электролита для автомобильного аккумулятора** (одна упаковка объемом 1 литр)
- 600 мл дистиллированной воды** (одна упаковка объемом 1 литр)
- 50 мл аптечного 10%-го нашатырного спирта** (одна упаковка объемом 100 мл)
- 350 мл аптечной 3%-й перекиси водорода** (четыре упаковки объемом по 100 мл)
- 1500 г поваренной соли NaCl** (две стандартных упаковки по 1 кг)
- 10 г пищевой соды NaHCO₃** (одна стандартная упаковка 0.5 кг),
- 70 мл пищевой уксусной эссенции** (одна стандартная упаковка 180 мл)
- 50 г хлористого кальция CaCl₂** (500 мл 10%-го аптечного раствора)
- 10 г сульфата магния MgSO₄** (две стандартных аптечных упаковки по 20 г или одна упаковка удобрения массой 0.5 кг)
- 25 г алюминиевой фольги толщиной 9 мкм** (одна стандартная упаковка 70 грамм)
- 300 г гидроксида натрия NaOH** (одна упаковка весом 1 кг или пять упаковок соответствующего средства для чистки труб по 70 грамм)
- 250 г поташа K₂CO₃** (одна упаковка на 250 грамм)
- 10 г медного купороса CuSO₄*5H₂O** (одна упаковка удобрения массой 1 кг)
- Три угольно-цинковые батарейки типоразмера D**

Проведение восстановления амальгамированным алюминием позволит примерно в полтора раза поднять выход, но при этом потребует дополнительные исходные продукты: ртуть из медицинского термометра и калиевую селитру.

Синтез 0.8 г Зелёно-оранжевого потребует примерно такого же состава исходных продуктов.

Синтез Бежевого и Бирюзового требует применения нитроэтана и катализатора метиламина (также возможно использование ацетата аммония). Это приводит к дополнительным исходным продуктам: селитре, свинцу, сухому горючему (уротропину). Однако при этом исключается нитрометан. В случае с Бежевым дополнительным веществом также становится аптечный "Димексид", но при этом полностью исключается работа с топливом для авиамodelей и необходимость получения алкилиодидов, т.е. заметно снижается требуемое количество йодной настойки.