

**СОВРЕМЕННЫЕ
МЕТОДЫ
ЭКСПЕРИМЕНТА
В ОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ**

**ГОСХИМИЗДАТ
1960**

Редакторы *Д. П. Витковский, Ф. В. Рабинович*
Технический редактор *В. Ф. Зазумская*

Т11864 Подписано к печати 9/XII 1959 г.
Бумага 60×92¹/₁₆—19,63 бумажных—39,25 печатных листа.
Учетно-изд. л. 37,1. Тираж 8500 экз.
Цена 23 р. 75 к. Зак. 1730

Типография Госхимиздата. Москва, 88, Угрешская.

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО

Р. Н. СТЕРЛИНА

ПОД РЕДАКЦИЕЙ

акад. И. Л. КНУНЯНЦА



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

МОСКВА • 1960

В сборник включены переводы книг Л. Физера и Р. Линстеда и др. Обе книги посвящены описанию современных методов синтеза, разделения и анализа органических веществ. Рассмотрены физико-химические методы исследований и анализа: хроматография, полярография, потенциометрия, спектроскопия и др. Особое внимание уделяется работе с малыми количествами веществ.

К книге Физера дается приложение, представляющее собой перечень реактивов и препаратов, применяемых в органическом синтезе, для которых приводятся методы получения и области применения.

Издание предназначено для широкого круга химиков-лаборантов, студентов и начинающих исследователей, работающих в области органической и биологической химии.

СОДЕРЖАНИЕ

От издательства	5
Л. Физер. Эксперимент в органической химии	7
Р. Линстед и др. Современные методы и техника экспери- мента в органической химии	423

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
111	Таблица 8, графа 2 справа	2,4-динитрофенил-1 гидразона	2,4-динитрофенилгидра- зона
142	В формулах	$\begin{array}{c} \\ \text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}-\text{OH} \end{array}$
143	3 сверху	галактоз	галактоза
201	21 сверху	поглощения	погашения
203	1 сверху	α -дикетонбензил	α -дикетон—бензил
214	17 сверху	аниона помещен в скобки	аниона (показан в скобках)
227	В формуле	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{N}-\text{NR} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{RN}-\text{NR}' \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$
241	21 сверху	Cr ₂ O ₃	CrO ₃
305	На рис. 94	4 мм	0,4 мм
349	7 сверху	17-моноциангидрина	17-моноциангидринов
365	23 сверху	3,17-дикетостероида	3,17-дикетостероидов
402	в формуле	$\begin{array}{c} \text{R}_2\text{C} \quad \text{C}(\text{OAc})\text{CH}_3 \\ \\ \text{S}_2\text{O}_8 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}_2\text{C}=(\text{OAc})\text{CH}_3 \\ \\ \text{S}_2\text{O}_8 \end{array}$
407	3 снизу	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \\ \\ 15 \text{ см} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \\ \\ 15 \text{ мм} \end{array}$
480	22 снизу	пробирку	трубку
485	1 сверху		

ОТ ИЗДАТЕЛЬСТВА

Предлагаемые вниманию читателей книги Л. Физер «Эксперимент в органической химии» и Р. Линстед, Дж. Элвидж и М. Волли «Современные методы и техника эксперимента в органической химии» являются вполне современными учебными пособиями по органическому синтезу и основным методам исследования органических соединений.

Новая книга Л. Физера коренным образом переработана и значительно отличается от книг издания 1935 и 1941 годов. Подбор задач, рассчитанный на ознакомление учащихся с основными методами препаративной органической химии, приучает к работе с малыми количествами исходных и вспомогательных материалов и преследует цель привить самостоятельные навыки в работе.

Ограниченное число приведенных в книге синтетических работ находит свое объяснение в том, что при выполнении каждой из них учащемуся предлагается выделить все побочные продукты реакции, охарактеризовать их и проанализировать.

Время выполнения каждой задачи точно регламентируется, что дает возможность исполнителю правильно организовать рабочий день.

В книге Л. Физера значительное внимание уделено овладению различными методами выделения и идентификации органических веществ, а также новым методам органической химии, таким, как разделение смеси веществ на хроматографической колонке, бумажная хроматография, энзиматический синтез, определение строения органических веществ с помощью инфракрасных и ультрафиолетовых спектров поглощения и др.

Специальный раздел посвящен указаниям по пользованию литературой и справочниками. Очень полезной является также глава, посвященная работе со стеклом.

Большой раздел книги посвящен подробному описанию наиболее важных реактивов, их физическим и химическим свойствам и областям применения; так, при описании дегидратирующих, дегидрогалогенизирующих и других агентов приводятся сведения об их специфичности и границах использования. Этот раздел имеет ценность как самостоятельный справочный

материал. Реактивы расположены в алфавитном порядке, причем в большинстве случаев имеются ссылки на оригинальную литературу.

Методически книга построена хорошо (особенно интересны указания преподавателю), написана достаточно ясно и содержит очень большое количество весьма ценных для химика «мелких» указаний.

Весьма удачным дополнением к книге Л. Физера является книга Р. Линстеда и др., посвященная наиболее важным современным методам исследования органических веществ. В 30 главах книги (адсорбционная, разделительная и бумажная хроматография, фракционная экстракция, каталитическое гидрирование, препаративный электролиз, элементарный анализ, потенциометрическое титрование, полярографический и колориметрический анализ, спектрометрия и т. д.) освещены именно те методы исследования, идентификации и анализа веществ, без знания которых в настоящее время химик работать не может. Ценным является также включение описаний сравнительно простых операций, таких, как окончательная очистка и осушка веществ для анализа, реакции в трубке Кариуса, фракционная перегонка и др., овладение которыми является совершенно необходимым. Очень полезным справочным пособием может служить иллюстративный материал.

В каждой главе описан общий метод, а на конкретных примерах с детальным описанием эксперимента показаны возможности метода. Как справедливо указывают авторы, выбранные ими примеры действительно являются вполне надежными и исчерпывающе характеризуют тот или иной метод. В конце каждой главы приведена основная литература. Как и в книге Л. Физера, особое внимание уделено работе с малыми количествами веществ.

Настоящий сборник является, несомненно, ценным учебным и научно-методическим пособием для студентов вузов, аспирантов, лаборантов и начинающих научных работников.

Л. ФИЗЕР

ЭКСПЕРИМЕНТ
В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

L. F. FIESER

EXPERIMENTS
IN ORGANIC CHEMISTRY

BOSTON, 1955

От автора	17
---------------------	----

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

Глава 1. Введение	16
Глава 2. Перегонка	23
Практические работы	25
1. Калибровка термометров	25
2. Прибор для перегонки	26
3. Перегонка бензола и смеси бензола с водой	26
4. Перегонка смеси четыреххлористый углерод—толуол	28
5. Перегонка азеотропных смесей	28
Вопросы	29
Глава 3. Фракционная перегонка	30
Практические работы	33
1. Прибор для фракционной перегонки	33
2. Метиловый спирт—вода	34
3. Четыреххлористый углерод—толуол	35
4. Разгонка неизвестной смеси	35
Вопросы	36
Глава 4. Температура плавления	37
Практические работы	39
1. Прибор для определения температуры плавления	39
2. Определение температуры плавления	40
3. Определение температуры плавления известного вещества	41
4. Определение температуры плавления смеси	41
5. Определение температуры плавления неизвестного вещества	42
6. Определение молекулярного веса по Раути	42
Глава 5. Взвешивание и измерение объемов	47
Практические работы	48
1. Определение веса	48
2. Измерение объемов	50
3. Титрование	51
4. Применение калиброванных пробирок и пипеток	51
5. Хранение калиброванных пробирок и пипеток	52
Глава 6. Кристаллизация	53
Практические работы	57
1. Оборудование	57
2. Испытание на растворимость	63
3. Обесцвечивание растворов норитом	65
4. Разделение смесей	68
5. Очистка неизвестного вещества	70

Глава 7. Экстракция	72
Практические работы	75
1. Посуда и реактивы	75
2. Разделение веществ кислотного и нейтрального характера	75
3. Выделение красителя желтого Марциуса	78
4. Разделение смеси веществ	80
Глава 8. Перегонка с паром	81
Практические работы	83
1. Регенерация растворенного вещества	83
2. Выделение природного продукта	84
Вопросы	85
Глава 9. Циклогексен	86
Практическая работа	87
Получение циклогексена	87
Глава 10. Алканы и алкены	89
Практические работы	89
1. Бромная вода	89
2. Бром в неводном растворителе	89
3. Проба с подкисленным раствором перманганата калия	90
4. Серная кислота	90
5. Бромирование пербромидом пиридинийбромидом	90
6. Образование бромгидрина	91
7. Проба на ненасыщенность (кратная связь)	91
Глава 11. Холестерин	92
Практические работы	93
1. Холестерин из желчных камней	93
2. Цветная проба Либермана-Бурхарда	94
3. Проба с двуокисью селена	96
4. Проба с тетранитрометаном	96
Глава 12. Бромистый <i>n</i> -бутил	98
Практическая работа	100
Получение бромистого <i>n</i> -бутила	100
Вопросы	101
Глава 13. Трифенилкарбинол	102
Практические работы	103
1. Метилбензоат	103
2. Магнийбромфенил	104
3. Трифенилкарбинол	105
4. Реакции трифенилкарбинола	106
5. Идентификация трифенилкарбинола	107
Глава 14. Альдегиды и кетоны	108
Практические работы	109
1. Фенилгидразоны	109
2. 2,4-Динитрофенилгидразоны	110
3. Семикарбазоны	111
4. Образование бисульфитных соединений	112
5. Иодоформная реакция	112
6. Исследование неизвестного вещества	113
7. Цитраль	113
8. Разделение смеси флуорен-флуоренон по Жирану	113

Глава 15. Распределительная хроматография	117
Практические работы	118
1. Подготовка колонки для хроматографирования	118
2. Ацетилирование холестерина	119
3. Разделение флуорена и флуоренона	120
4. Исследование маточного раствора после отделения трифенилкарбинола	120
Глава 16. Адипиновая кислота	122
Практические работы	122
1. Циклогексанон	122
2. Адипиновая кислота	124
Глава 17. Миндальная кислота	126
Практическая работа	126
1. Миндальная кислота	126
Глава 18. Пинакон и пинаколин	129
Практические работы	130
1. Гидрат пинакона	130
2. Пинаколин	131
3. Оксим пинаколина	132
Глава 19. Ангидрид янтарной кислоты	133
Практические работы	134
1. Ангидрид янтарной кислоты	134
2. Сукцинаниловая кислота	134
3. Сукцинанилид	135
Вопросы	135
Глава 20. Амины	136
Практические работы	136
1. Основность	136
2. Проба Хинсберга	137
3. Твердые производные аминов	138
4. Незвестные вещества	139
Вопросы	139
Глава 21. Сахара	140
Практические работы	142
1. Проба с жидкостью Фелинга	142
2. Проба с реактивом Толленса	144
3. Проба с тетразоловым красным	144
4. Фенилозоны	145
5. Гидролиз дисахарида	145
6. Трифенилметилацетаты	146
7. Незвестные вещества	147
Глава 22. Энзиматическое расщепление <i>d,l</i> -аланина	148
Практическая работа	149
Получение <i>N</i> -ацетил- <i>d,l</i> -аланина	149
Энзиматическое расщепление ацетил- <i>d,l</i> -аланина	150
Глава 23. Нингидрин	152
Практические работы	154
1. Натрий-2-карбметоксииндандион-1,3	154
2. Индандион-1,3	156
3. 2-Нитроиндандион-1,3	157

4. 2-Бром-2-витроиндандион-1,3	158
5. Индантрион-1,2,3	158
6. Нингидрин	159
Глава 24. Хроматография аминокислот на бумаге	160
Практические работы	165
1. Техника хроматографии	165
2. Хроматограммы, оставляемые на ночь	168
3. Выделение свободных кислот	169
4. Хроматографирование смеси известных веществ	169
5. Обнаружение свободных аминокислот	169
6. Капельная проба с нингидрином	169
7. Капельная проба с перманганатом калия	170
8. Отличие тирозина от серосодержащих аминокислот	170
9. Белковый гидролизат	171
10. Неизвестные вещества	171
11. Выделение пролина, лейцина и глицина	172
12. Выделение пролина из белкового гидролизата	174
Глава 25. Натриевая соль <i>n</i> -толуолсульфокислоты	175
Практические работы	176
1. Получение натриевой соли <i>n</i> -толуолсульфокислоты	176
2. Идентификация продукта	177
Вопросы	177
Глава 26. Получение сульфаниламида (<i>n</i> -аминобензолсульфамида, стрептоцида) из бензола	178
Практические работы	179
1. Нитробензол	179
2. Анилин	181
3. Ацетанилид	182
4. Сульфаниламид	183
Глава 27. Дифенилметан	185
Практическая работа	185
Получение дифенилметана	185
Глава 28. Синтез и восстановление антрахинона	187
Практические работы	188
1. <i>o</i> -Бензоилбензойная кислота	188
2. Антрахинон	190
3. Антрон	190
4. Восстановление антрона до антрацена по Мартину	191
Глава 29. Бензофенон и бензпинакон	193
Практические работы	194
1. Бензофенон	194
2. Бензпинакон	195
3. Щелочное разложение	196
4. Пинаколиновая перегруппировка	196
Глава 30. Производные 1,2-дифенилэтана	198
Практические работы	199
1. Бензоин	199
Абсорбционная спектроскопия	200
Получение бензоина	201
2. Бензил и 2,3-дифенилхиноксалин	202
Получение бензила	203
Получение 2,3-бензилхиноксалина	204

3. мезо-Гидробензоин	204
Получение мезо-гидробензоина	205
4. Восстановительное ацелирование бензила	205
Получение <i>цис</i> - и <i>транс</i> -стильбен- α,β -диолдиацетатов	206
5. <i>транс</i> -Стильбен	208
Получение <i>транс</i> -стильбена	210
6. мезо-Стильбендибромид	211
7. Дифенилацетилен (толан)	211
Получение дифенилацетилен	212
8. <i>цис</i> - и <i>транс</i> - α -Фенилкоричные кислоты	213
Получение изомерных α -фенилкоричных кислот	215
9. <i>цис</i> -Стильбен и <i>d,l</i> -стильбендибромид	216
Получение <i>цис</i> -стильбена и его дибромид	217
Глава 31. <i>d,l</i> -Гидробензоин	219
Практическая работа	220
Получение <i>d,l</i> -гидробензоина	220
Глава 32. Азокрасители	223
Практические работы	224
1. Диазотирование	224
2. Оранжевый II (натриевая соль 1- <i>n</i> -сульфобензолазонафта- ла-2)	224
3. Метиловый оранжевый (натриевая соль <i>n</i> -сульфобензолазо- 4-диметиланилина)	225
Испытание красителей	226
Растворимость и окраска	226
Восстановление	226
Присоединение бисульфита	227
Глава 33. <i>n</i> -Хлортолуол	228
Практические работы	228
1. Получение хлорида меди (I)	228
2. Диазотирование	229
3. Реакция Зандмейера	229
Глава 34. Люминол	231
Практическая работа	232
Получение люминола	232
Глава 35. Бензойная кислота и фенилглиоксиловая кислота	234
Практические работы	234
1. Бензойная кислота (окисление в кислой среде)	234
2. Бензамид	235
3. Фенилглиоксиловая кислота (окисление в щелочной среде)	236
Глава 36. Ацетилсалициловая кислота (аспирин)	237
Практическая работа	237
Получение ацетилсалициловой кислоты	237
Глава 37. Хиноны	239
Практические работы	240
1. 1,2-Нафтохинон	240
2. 2-Метил-1,4-нафтохинон	241
3. 2-Метил-1,4-нафтогидрохинон	242
4. Витамин K ₁ (2-метил-3-фитил-1,4-нафтохинон)	242
5. Фтиокол (2-метил-3-окси-1,4-нафтохинон)	244

Глава 38. Перегонка в вакууме	245
1. Перегонные аппараты	245
2. Вакуумные насосы	250
3. Зависимость температуры кипения от давления	250
4. Перегонка твердых веществ	252
Глава 39. Красители и крашение	255
Практические работы	255
Крашение	255
1. Пикриновая кислота (прямой краситель для шелка и шерсти)	255
2. Конго-красный (бензидиновый краситель)	256
3. Оранжевый II	256
4. Эозин (прямой краситель для шелка и шерсти)	256
5. Трифенилметановые красители	256
6. Примулин (проявляющийся краситель)	257
7. Паранитроанилиновый красный (ледяной краситель)	257
8. Кубовые красители (индиго, индантеновый бриллиантовый фиолетовый, индантеновый желтый)	257
Синтезы красителей	258
1. Фенолфталеин	258
2. Флуоресцеин	258
3. Кристаллический фиолетовый (краситель трифенилметанового ряда)	258
Глава 40. Желтый Марциуса	259
Практические работы	260
1. 2,4-Динитро-1-нафтол (I)	260
2. 2,4-Диамино-1-нафтол	261
3. Хлоргидрат 2-амино-1,4-нафтохинонимина (II)	262
4. Диацетат 2-амино-1,4-нафтохинонимина (III)	262
5. 2,4-Диацетиламино-1-нафтол (IV)	263
6. 2-Ацетиламино-1,4-нафтохинон (V)	263
7. 2-Амино-1,4-нафтохинон (VI)	263
8. 4-Амино-1,2-нафтохинон (VII)	264
Глава 41. Качественный органический анализ	265
Методы исследований	266
1. Физическое состояние	266
2. Элементарный анализ	266
3. Исследование растворимости	269
4. Специфические пробы для установления класса соединения	274
5. Окончательная идентификация вещества	274
Глава 42. Справочная литература	275

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

Глава 43. Температура	279
1. Температура и продолжительность реакции	279
2. Температура воздуха лабораторного помещения	280
3. Ориентировочное определение температуры	280
4. Обогревающие бани	281
5. Охлаждающие бани	282
6. Проведение реакций при повышенном давлении	283
7. Приборы для определения температуры плавления	285
8. Блоки для определения температуры плавления	287
9. Определение температуры плавления микрометодом	288

Глава 44. Перегонка, фильтрование, выпаривание	290
1. Перегонка в вакууме	290
2. Перегонка с паром	292
3. Фильтрование	294
4. Микрофильтрование	295
5. Выпаривание растворителей	299
Глава 45. Посуда и различные приспособления для синтетических работ	301
1. Мешалки	301
2. Затворы для мешалок	302
3. Приспособления для добавления реагентов	303
4. Ловушки для газов	304
5. Приборы для проведения реакций Гриньяра	306
6. Приборы для получения органических соединений лития	310
Глава 46. Стеклодувные работы	313
Различные типы стекла	313
Резка стеклянных трубок	314
Развертывание концов трубок	315
Сгибание трубок	315
Запайвание трубок	316
Спаивание трубок	317
Выдувание колб	318
Внутренние спаи	318
Изгибание кольца	320
Шлифовка стекла	320
Глава 47. Некоторые растворители, осушители и газообразные реагенты	323
Растворители	323
Ацетон	323
Ацетонитрил	323
Бензол, свободный от тиофена	323
Диметилформамид	324
1,4-Диоксан	324
o-Дихлорбензол	326
Дихлорэтан	326
Диэтиленгликоля эфиры	326
Лигроин и петролейный эфир	326
Метилен хлористый	327
Метиловый спирт	327
Метилциклогексан	328
Метилэтилкетон	328
Нитроалканы	328
Нитробензол	328
Пиридин	329
Сероуглерод	329
Тетрагидрофуран	329
с.м.м.-Тетрахлорэтан	330
Толуол, свободный от серосодержащих соединений	330
1,2,4-Трихлорбензол	330
Триэтиленгликоль (триглицоль)	331
Уксусная кислота	331
Хинолин	331
Хлорбензол	331
α -Х. орнафталин	332