

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА «ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

*Методические указания
к лабораторным работам по органической химии*



Волгоград
2012

УДК 547(075)

Рецензент

д-р хим. наук, профессор *В. Е. Шишкин*

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Синтез сложных эфиров: метод. указания / сост. В. В. Чапуркин;
ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – 20 с.

Представлены методики получения алифатических и ароматических сложных эфиров с использованием методов ацилирования. Методические указания направлены на закрепление и расширение теоретического материала по теме: «Сложные эфиры», а также практических навыков по реализации изученного материала.

Предназначены для студентов, изучающих курс «Органическая химия» по направлениям 240100 «Химическая технология», 260100.62 «Технология продуктов питания».

© Волгоградский государственный
технический университет, 2012

ВВЕДЕНИЕ

Методические указания предназначены для студентов, изучающих курс «Органическая химия», направлений 240100 «Химическая технология» и 260100 «Продукты питания животного происхождения».

Целью данных методических указаний является формирование у студентов представлений о химии сложных эфиров, а также практическое освоение теоретического материала.

При выполнении лабораторных работ по курсу органической химии студент должен научиться осуществлять несложные синтезы, выделять из реакционной массы, образующиеся при этом продукты, очищать их и устанавливать основные физико-химические константы, пользоваться справочной химической литературой, правильно вести лабораторный журнал, ознакомиться с методами качественного и количественного анализа основных классов органических веществ. Студент должен научиться получать органические вещества заданной структуры, при этом основной задачей является выбор пути наиболее экономичного и простого по выполнению, а также наиболее рационального с точки зрения выхода и чистоты целевого продукта.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Ацилирование
2. Механизм реакции
3. Ацилирующие агенты
4. Условия проведения реакций
5. Этиловый эфир уксусной кислоты
6. Бутиловый эфир уксусной кислоты
7. Изоамиловый эфир уксусной кислоты
8. Этиловый эфир бензойной кислоты
9. Ацетанилид
10. Ацетилсалициловая кислота
11. Пентаацетилглюкоза
12. Глицеринтриацетат
13. п-Толилацетат
14. Этиловый эфир п-нитробензойной кислоты
15. Этиловый эфир пироглиевой кислоты
16. Этиловый эфир хлоруксусной кислоты
17. Этилформиат.

Библиографический список

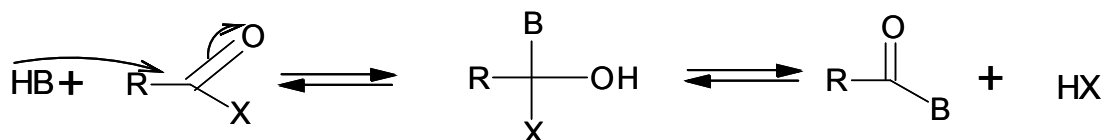
АЦИЛИРОВАНИЕ

Замена атома водорода в амино- или гидроксигруппе остатком кислородсодержащей минеральной, карбоновой или сульфокислоты называется ацилированием.

Метод ацилирования применяется для двух различных целей. В одних случаях введенная ацильная группа сохраняется до образования конечного продукта. В других — ацилирование осуществляется для защиты амино- или гидроксигруппы с освобождением их от ацила после использования ацилированного продукта в каких-либо реакциях.

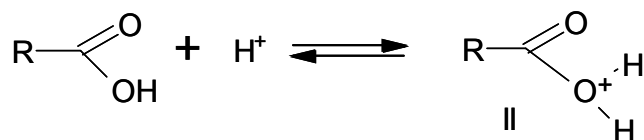
МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Ацилирование спиртов (фенолов) и аминов протекает по механизму нуклеофильного замещения. Строго установлено, что в этой реакции роль субстратов выполняют ацилирующие агенты, а их взаимодействие с нуклеофилами протекает через стадию образования тетраэдрического промежуточного соединения (I):

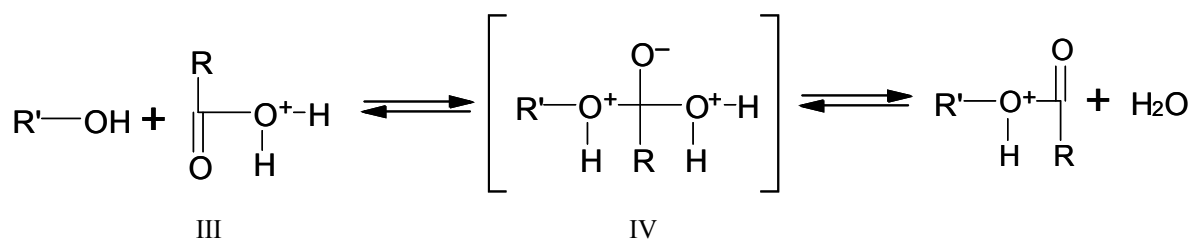


(здесь $\text{B}=\text{OR}'$, NHR' ; $\text{X}=\text{OH}$, Hal , OCOR , OR).

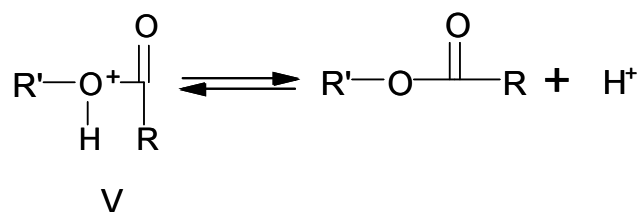
Реакции, катализируемые кислотами, протекают с образованием аналогичных промежуточных продуктов. Например, в процессе этерификации реакционноспособной частицей является соединение (II):



которое, присоединяя молекулу спирта, образует комплекс (III) с последующим отщеплением воды:



Катион IV, регенерируя катализатор, дает молекулу сложного эфира (V):



АЦИЛИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ

В практике ацилирования наиболее широкое применение получили кислоты, среди которых особое значение имеют муравьиная, уксусная, щавелевая, реже бензойная. По сравнению с карбоновыми кислотами их ангидриды являются значительно более активными реагентами. Чаще всего применяются уксусный и фталевый ангидриды, а из неорганических — оксид серы (VI). Большое значение в реакциях ацилирования приобрели галогенангидриды, в частности хлорангидриды: хлористый ацетил $\text{CH}_3\text{COC1}$, хлористый бензоил $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC1}$ и ряд его замещенных, содержащих в ядре нитрогруппы, атомы хлора и другие заместители, а также изо- и терефталоилхлориды $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COC1})_2$, хлорсульфоновая кислота $\text{HSO}_3\text{C1}$, фосген COC1_2 , хлористый оксалил $(\text{COC1})_2$.

Из эфиров значительное применение получили эфиры β -кетокрбоновых кислот, например ацетоуксусный эфир $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ и его аналоги. В последнее время известное применение нашел кетен $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$.

УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ

Влияние строения реагентов. Скорость реакции ацилирования спиртов и аминов в значительной степени зависит от природы ацилирующего агента. Карбоновые кислоты менее реакционноспособны, вследствие того, что карбонильная группа, будучи связана с гидроксильной в составе карбоксила, в значительной степени стабилизируется.

Химическая активность ацилирующего агента увеличивается по мере возрастания положительного заряда δ^+ атома углерода, непосредственно вступающего в связь с нуклеофильным атомом кислорода или азота. Таким образом, по ацилирующей способности функциональные производные карбоновых кислот и сами кислоты можно расположить в следующий ряд:

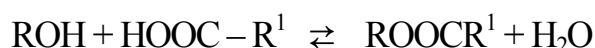
галогенангидриды > ангидриды > кислоты > сложные эфиры

Образование сложных эфиров и амидов в реакции ацилирования в значительной степени зависит от нуклеофильности спиртов и аминов. Последние во всех случаях проявляют большую реакционную способность, чем спирты.

Сильное влияние на процесс этерификации оказывают пространственные факторы. С увеличением объема радикала в спирте скорость этерификации понижается. При переходе от первичных спиртов к третичным резко падает также выход эфиров.

Реакционная способность аминов при ацилировании, которое правильнее следовало бы называть амидированием, так как в роли атакующего нуклеофильного агента выступает амин, растет по мере увеличения их основности, но падает с ростом разветвленности углеводородного радикала. Нуклеофильность ароматических реагентов увеличивается при наличии в ядре донорных заместителей и уменьшается под влиянием акцепторных.

Соотношение реагентов. Учитывая, что реакция этерификации



является равновесной, для того чтобы сдвинуть ее вправо, применяют избыток одного из исходных веществ. Обычно используют 5... 10-кратное количество более дешевого компонента — спирта.

При ацилировании аминов кислотами для полного превращения их в амиды применяют избыток кислоты и отгоняют образующуюся воду. В случае взаимодействия аминов с галогенангидридами и ангидридами кислот (реакции практически необратимы) соотношение реагентов берется близким к теоретическому.

Температура реакции. Реакция этерификации при комнатной температуре протекает чрезвычайно медленно. Например, при смешении эквимоллярных количеств этилового спирта и уксусной кислоты для достижения равновесных концентраций требуется при этих условиях почти 16 лет, а при 155 °С процесс заканчивается через несколько часов. Для сдвига равновесия в сторону образования сложного эфира прибегают к отгонке последнего, если его температура кипения не очень высока. В противном случае удобнее в процессе реакции отгонять воду.

При проведении реакции амидирования из реакционной смеси всегда удаляют воду, так как большинство амидов представляют собой высококипящие жидкости или хорошо кристаллизующиеся вещества.

Катализаторы. Увеличение скорости реакции этерификации достигается применением катализаторов — минеральных кислот. Чаще всего используется концентрированная серная кислота, а также галогеноводороды (хлороводород и бромводород).

Количество катализатора может быть различным в зависимости от природы реагирующих компонентов. Известно, например, что для получения уксусноэтилового эфира достаточно добавить в реакционную смесь 0,01 % серной кислоты.

В реакциях амидирования амины, взятые в избытке, выполняют роль катализаторов основного характера. В качестве нуклеофильных катализаторов применяют третичные амины, гетероциклические азотсодержащие соединения типа пиридина, N-алкил-имидазола и др.

Растворители. Если реагенты являются жидкими веществами, то ацилирование проводят без использования растворителей. В том случае, когда

одно из реагирующих соединений представляет собой твердое вещество, реакцию ведут в избытке второго компонента.

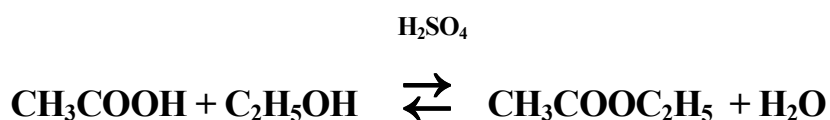
Иногда для осуществления азеотропной отгонки воды добавляют хлороформ, четыреххлористый углерод, бензол и т. п. Если же и субстрат, и нуклеофильный агент — твердые вещества, то реакцию проводят в диоксане, бензоле и других растворителях, которые не вступают во взаимодействие с ацилирующим агентом.

Меры предосторожности. При получении низкокипящих эфиров синтез необходимо проводить на водяной бане при полном отсутствии источников открытого огня.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Идентификацию ацилированных соединений можно проводить по полосам поглощения карбонильных, сульфоксидных и других аналогичных групп введенных ацилов в ИК-спектрах, а также по химическим сдвигам протонов, входящих в состав ацильных групп, либо протонов, оставшихся после ацилирования при атомах азота или углерода, в спектрах ЯМР.

Уксусноэтиловый эфир



Реактивы: уксусная кислота (ледяная) — 21 г (20 мл); этиловый спирт — 18 г (23 мл); серная кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) — 4,6 г; карбонат натрия; хлорид кальция, насыщенный раствор; хлорид кальция безводный.

Посуда и оборудование: колбы Вюрца объемом 150 мл — 2 шт.; капельная воронка; делительная воронка; холодильник прямой; термометр; баня водяная; баня масляная.

В колбу Вюрца, снабженную капельной воронкой и соединенную с нисходящим водяным холодильником, помещают 3 мл этилового спирта и 2,5 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое нагревают на масля-

ной бане до 140 °С (термометр в бане) и после достижения этой температуры из капельной воронки начинают медленно приливать смесь 20 мл ледяной уксусной кислоты и 20 мл этилового спирта с такой же скоростью, с какой отгоняется образующийся уксусноэтиловый эфир.

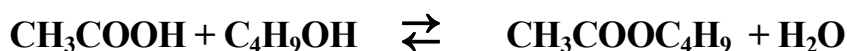
После окончания отгонки этилацетата его переносят в делительную воронку и промывают насыщенным раствором карбоната натрия для удаления непрореагировавшей уксусной кислоты, контролируя индикаторной бумагой. Эфирный слой отделяют и встряхивают его с насыщенным раствором хлорида кальция для удаления непрореагировавшего спирта (с первичными спиртами хлорид кальция образует кристаллическое молекулярное соединение $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, нерастворимое в уксусноэтиловом эфире, но растворимое в воде). После разделения слоев в делительной воронке эфирный слой отделяют, сушат безводным хлоридом кальция и перегоняют из колбы Вюрца на водяной бане, добывая фракцию, кипящую при 75... 79 °С.

Выход 20 г (65 % от теоретического).

Уксусноэтиловый эфир (этиловый эфир уксусной кислоты, этилацетат) — бесцветная жидкость с приятным запахом. Смешивается со многими органическими растворителями: этиловым спиртом, диэтиловым эфиром, бензолом, хлороформом, ограниченно растворяется в воде (при 20 °С образует 8,5 %-ный раствор). Т. кип. 77,15 °С, $\rho = 0,9010$, $n_D^{20} = 1,3724$.

Спектр ЯМР: триплет 2,8 м. д., синглет 2,1 м. д., квартет 4,0 м. д.

Уксуснобутиловый эфир



Реактивы: уксусная кислота (ледяная) — 21 г (20 мл); н-бутиловый спирт — 25 г (31 мл); серная кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) — 3,7 г (2 мл); хлорид кальция безводный; гидрокарбонат натрия, 5 %-ный раствор.

Посуда и оборудование: колба круглодонная объемом 100 мл; капельная воронка; делительная воронка; холодильник водяной; «ловушка» для воды;

колба Вюрца; термометр; двурогий форштос; баня песчаная.

В круглодонную колбу, соединенную посредством двурогого форштоса с капельной воронкой и обратным холодильником через «ловушку» для воды, помещают 20 мл ледяной уксусной кислоты, 31 мл н-бутилового спирта и 2 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое нагревают до кипения на песчаной бане. Выделяющаяся при реакции вода отгоняется с бутиловым спиртом в виде азеотропной смеси и попадает в «ловушку». По мере накопления жидкость из «ловушки» сливают в небольшой мерный цилиндр, верхний слой (бутиловый спирт) через капельную воронку возвращают в реакционную, колбу. Реакция считается законченной, когда выделится все количество воды, рассчитанное по уравнению реакции, или когда слой воды в «ловушке» перестанет изменяться.

Полученный эфир промывают в делительной воронке сначала водой, затем раствором гидрокарбоната натрия до нейтральной реакции по индикаторной бумажке и вновь водой. Отделив эфир от водного слоя, его высушивают прокаленным хлоридом кальция и перегоняют из колбы Вюрца, собирая фракцию, кипящую при 124... 126 °С.

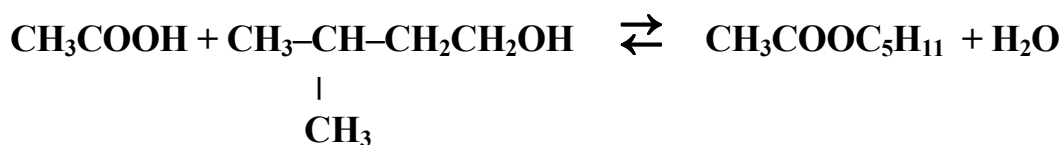
Выход 27 г (70 % от теоретического).

Уксуснобутиловый эфир (бутиловый эфир уксусной кислоты, бутилацетат) — бесцветная жидкость с эфирным запахом, смешивается с этиловым спиртом и диэтиловым эфиром, в воде растворяется слабо (1 г в 100 мл при 25 °С). Т. кип. 124... 126 °С, $\rho = 0,8820$, $n_D^{20} = 1,3941$.

ИК-Спектр: $\nu_{C=O} - 1735 \text{ см}^{-1}$.

Уксусноизоамиловый эфир

H_2SO_4



Реактивы: уксусная кислота (ледяная) — 15,7 г (15 мл); изоамиловый спирт — 23,5 г (29 мл); серная кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) — 1,84 г; карбонат натрия, 5 %-ный раствор; хлорид кальция (безводный).

Посуда и оборудование: колба круглодонная объемом 100 мл; капельная воронка; делительная воронка; холодильник водяной; «ловушка» для воды; двурогий форштос; баня масляная или песчаная; термометр; колба Вюрца; дефлегматор.

В круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой, «ловушкой» и обратным холодильником, помещают смесь 15 мл ледяной уксусной кислоты, 29 мл изоамилового спирта и 1 мл серной кислоты. Эту смесь кипятят на масляной или песчаной бане. Постепенно в «ловушке» собирается вода. Реакцию считают законченной, когда выделится количество воды, примерно равное рассчитанному по уравнению реакции.

Полученный эфир переносят в делительную воронку, промывают водой, 5%-ным раствором карбоната натрия до нейтральной реакции и сушат безводным хлоридом кальция. Затем продукт перегоняют из колбы, снабженной дефлегматором. Основная фракция отгоняется при 138 ... 142 °С.

Выход 21 г (61,7 % от теоретического).

Уксусноизоамиловый эфир (изоамилацетат, изоамиловый эфир уксусной кислоты, изопентиловый эфир уксусной кислоты, уксус-ноизопентиловый эфир) — бесцветная жидкость с фруктовым запахом, смешивается с этиловым спиртом, диэтиловым эфиром, хлороформом, трудно растворяется в воде (0,31 г в 100 мл). Т. кип. 142 °С, $\rho^{20}=0,8720$, $n_D^{20}=1,4053$.

ИК-Спектр: $\nu_{C=O}$ - 1740 cm^{-1} .

Бензойноэтиловый эфир



Реактивы: бензойная кислота—15 г; этиловый спирт (абсолютный) — 39 г (50 мл); серная кислота ($\rho=1,84$ г/см³) — 2,8 г (1,5 мл); диэтиловый эфир; карбонат натрия, 5 %-ный раствор; сульфат натрия (безводный).

Посуда и оборудование: колба круглодонная вместимостью 150 мл; хо-

лодильник водяной; делительная воронка; колба Вюрца; термометр; хлор-кальциевая трубка; баня водяная.

В круглодонную колбу помещают 15 г бензойной кислоты, 50 мл абсолютного этилового спирта, 1,5 мл концентрированной серной кислоты. Колбу закрывают пробкой с обратным холодильником, к которому присоединена хлоркальциевая трубка, и кипятят на водяной бане в течение 4 ч. После окончания реакции избыток этилового спирта отгоняют, остаток переносят в делительную воронку со 100 мл воды. Бензойноэтиловый эфир извлекают тремя порциями эфира по 20 мл. Эфирный экстракт промывают 5 %-ным раствором карбоната натрия для удаления бензойной кислоты, затем водой и сушат безводным сульфатом натрия. Эфир отгоняют на водяной бане из колбы Вюрца, а остаток перегоняют на газовой горелке с асбестовой сеткой, собирая фракцию с т. кип. 210...212 °С.

Выход 15 г (83 % от теоретического).

Бензойноэтиловый эфир (этиловый эфир бензойной кислоты, этилбензоат) — бесцветная жидкость, растворяется в этиловом спирте, диэтиловом эфире, хлороформе, мало растворим в воде (0,08 г в 100 мл). Т. кип. 212,6 °С, $\rho^{20} = 1,0470$, $n_D^{20} = 1,5068$.

Спектр ЯМР (в ССЦ) мультиплет 7,97 м. д., мультиплет 7,36 м. д., квартет 4,28 м. д., триплет 1,33 м.

Выход 5,5 г (69 % от теоретического).

Ацетанилид



Реактивы: анилин свежеперегнанный – 4,4 г (4,5 мл); уксусный ангидрид – 6,5 г (6,0 мл).

Посуда и оборудование: колба коническая объемом 100 мл, холодильник воздушный, термометр, баня водяная.

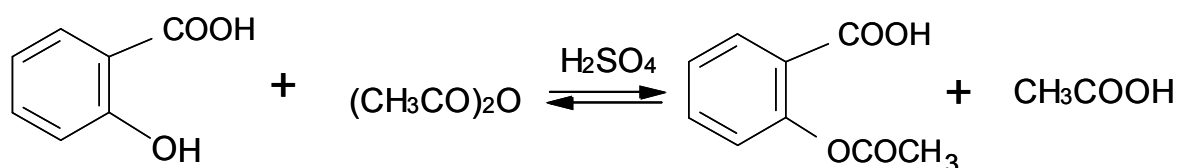
В конической колбе смешивают 4,5 мл анилина и 20 мл воды. К полу-

ченной эмульсии приливают 6,0 мл уксусного ангидрида. Колбу закрывают пробкой с воздушным холодильником и нагревают на водяной бане (температура воды 70...80 °С), время от времени энергично встряхивая реакционную смесь. Как только содержимое колбы полностью перейдет в жидкое состояние, на что требуется около 10 мин, колбу охлаждают сначала на воздухе, затем в бане с ледяной водой. Выделившийся ацетанилид отсасывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре небольшим количеством ледяной воды и сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги или в сушильном шкафу при температуре 50...60 °С. Продукт можно перекристаллизовать из небольшого количества воды или 50 %-ного этанола.

Выход 5,5 г (69 % от теоретического).

Ацетанилид (N-фенилацетамид, антифебрин, N-ацетиланилин, фениламид уксусной кислоты) — бесцветное кристаллическое вещество без запаха. Из воды кристаллизуется в виде ромбических листочков. Растворяется в диэтиловом эфире, хлороформе, этиловом спирте (36,9 г в 100 мл), умеренно растворим в воде (0,56 г в 100 мл при 25 °С и 3,5 г в 100 мл при 80 °С). Т. п. 114 °С. Спектр ЯМР: синглет 2,0 м. д., мультиплет 7,3 м. д., синглет 7,1 м. д.

Ацетилсалициловая кислота



Реактивы: салициловая кислота — 5 г; уксусный ангидрид — 4,6 г (4,3 мл); серная кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$); толуол.

Посуда и оборудование: колба коническая вместимостью 50 мл; холодильник водяной; баня водяная; термометр.

В конической колбе, снабженной обратным холодильником, растворяют 5 г салициловой кислоты в 4,3 мл уксусного ангидрида при слабом нагревании и прибавляют 3 капли концентрированной серной кислоты. Смесь нагре-

вают 1 ч на водяной бане при 60 °С (термометр в бане). Затем температуру повышают до 90 ... 95 °С и продолжают нагревание еще 1 ч. Реакционную смесь охлаждают при помешивании. Закристаллизовавшийся продукт отфильтровывают, промывают ледяной водой, хорошо отжимают и промывают небольшим количеством холодного толуола. Получаются бесцветные игольчатые кристаллическое вещество, растворяется в этиловом спирте (20 г в 100 мл 90 %-ного спирта), диэтиловом эфире (3,57 г в 100 мл), трудно – в воде (0,25 г в 100 мл). Т. пл. 136,5°С.

Выход 5,7 г (87% от теоретического). Ацетилсалициловая кислота (аспирин) – бесцветное кристаллическое вещество, растворяется в этиловом спирте.

Пентаацетилглюкоза

Реактивы: α-D-глюкоза (безводная) — 5 г; уксусный ангидрид — 32,4 г (30 мл); ацетат натрия (безводный) — 2,5 г; этиловый спирт — 50 мл; лед.

Посуда и оборудование: фарфоровая ступка; колба круглодонная объемом 100 мл; холодильник водяной; хлоркальциевая трубка; стакан объемом 300 мл; баня водяная.

В фарфоровой ступке растирают 5 г безводной глюкозы и 2,5 г безводного ацетата натрия. Эту смесь загружают в круглодонную колбу, туда же приливают 30 мл уксусного ангидрида. Содержимое тщательно перемешивают, закрывают пробкой с обратным холодильником, верхний конец которого закрыт хлоркальциевой трубкой, и нагревают на кипящей водяной бане в течение 2 ч. После окончания реакции (смесь должна быть прозрачной) содержимое колбы выливают в стакан с 200 мл воды со льдом. Выпавший осадок пентаацетилглюкозы растирают в стакане стеклянной палочкой под водой, избыток уксусного ангидрида при этом гидролизуется. Через 1 ч продукт реакции отфильтровывают на воронке Бюхнера, хорошо отжимают, промывают водой и сырой перекристаллизовывают из 50 мл этилового спирта.

Выход 7,5 г (69 % от теоретического).

β-Пентаацетилглюкоза (пентаацетил-β-D-глюкопираноза) — бесцветное

кристаллическое вещество. Ограниченно растворяется в воде (0,09 г в 100 мл при 18 °С), этиловом спирте (0,82 г в 100 мл при 19 °С), диэтиловом эфире (2,1 г в 100 мл при 15 °С). Г. пл. 131 °С.

Глицеринтриацетат

Реактивы: глицерин (безводный) — 7,2 г (5,7 мл); уксусный ангидрид — 23,8 г (22 мл); хлорид цинка — 1 г; карбонат калия; бензол — 30 мл; хлорид кальция безводный.

Посуда и оборудование: колба круглодонная вместимостью 50 мл; стакан вместимостью 500 мл; холодильник обратный; хлоркальциевая трубка; делительная воронка вместимостью 250 мл; колба Вюрца; прибор для перегонки в вакууме.

В колбе с обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой, нагревают до кипения смесь 22 мл уксусного ангидрида и 1 г безводного хлорида цинка. Сняв хлоркальциевую трубку, через холодильник прибавляют по каплям 5,7 мл глицерина. Реакционную массу выдерживают при температуре кипения 1 ч, после чего выливают в стакан с 50 мл воды. Во избежание выброса в результате вспенивания в стакан очень осторожно добавляют избыток карбоната калия до прекращения выделения углекислого газа и исчезновения запаха уксусного ангидрида.

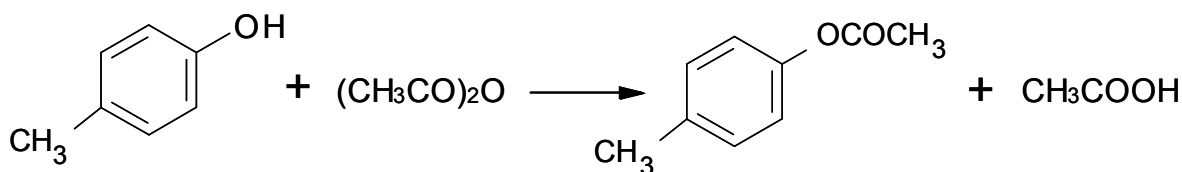
Выделившийся триацетат экстрагируют 30 мл бензола в делительной воронке. Бензольную вытяжку сушат прокаленным хлоридом кальция и после отгонки бензола триацетат перегоняют в вакууме водоструйного насоса.

Выход 9,6 г (56 % от теоретического).

Глицеринтриацетат (триацетин) — бесцветная жидкость с т. кип. 259 °С (172 °С при 5,3 кПа), $\rho_4^{30} = 1,161$, $n_D^{20} = 1,4306$.

Хроматография: бумага типа «быстрая», система бензол — гексан (1 : 1). Проявление: опрыскивают 0,5 н. раствором солянокислого гидроксилamina в спирте, добавляя щелочь до pH 10 и нагревают до 110 °С. После охлаждения опрыскивают 2 %-ным раствором хлорида железа (III) в 1 н. соляной кислоте. $R_f = 0,74$.

п-Толилацетат



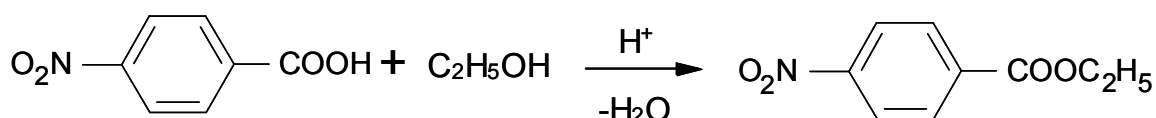
В круглодонной колбе емкостью 50 мл смешивают 10 г п-крезола и 12 г уксусного ангидрида. К смеси (термометр в колбе) при охлаждении ледяной водой прибавляют небольшими порциями смесь из 5 г уксусного ангидрида и 0,5 г ортофосфорной кислоты, приготовленную за 2 ч до начала синтеза. Как только реакция начнется (разогревание реакционной смеси), прибавление заправки прекращают. Реакция заканчивается за 15—20 мин. Реакционную смесь выливают в воду. Выпавшее масло отделяют, промывают 3 %-ным раствором NaOH (3 раза по 5 мл) и водой, высушивают над плавленым CaCl₂ и перегоняют.

Выход 11 г (30 % от теоретического); т. кип. 210—212 °С при 760 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,5000.

Более чистое вещество получается при перегонке в вакууме. Т. кип. 85—86 °С при 10 мм рт. ст.

Аналогичным путем может быть получен бензилацетат. Выход 50—60 % от теоретического; т. кип. 110 °С при 26 мм рт. ст. или 92—93 °С при 10 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,5230.

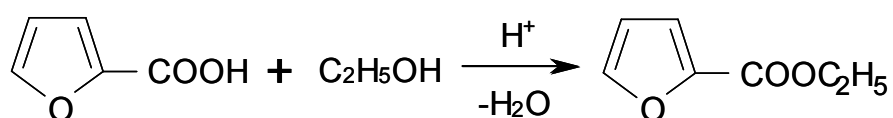
Этиловый эфир п-нитробензойной кислоты



В круглодонную колбу емкостью 500 мл помещают 20 г п-нитробензойной кислоты, 100 мл этилового спирта и 13,5 мл концентрированной H₂SO₄. По-

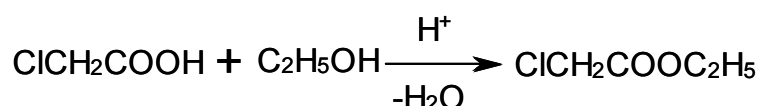
лученную смесь кипятят с обратным холодильником в течение 8 ч на водяной бане. Затем полученный раствор нейтрализуют 25 %-ным водным раствором аммиака (аммиак ядовит; правила работы и первая помощь при отравлении и на водяной бане отгоняют спирт. Остаток разбавляют пятикратным количеством воды и выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера. Полученный эфир перекристаллизовывают из спирта. Выход 20 г (87 % от теоретического); т. пл. 55 °С.

Этиловый эфир пироксалиевой кислоты



В круглодонной колбе емкостью 250 мл смешивают 15 г пироксалиевой кислоты, 30 г этилового спирта и 18 г концентрированной H_2SO_4 . К колбе присоединяют обратный холодильник и нагревают реакционную смесь на водяной бане в течение 2,5 ч. После этого смесь подвергают перегонке с водяным паром до тех пор, пока дистиллят не станет прозрачным. Затем приемник с дистиллятом охлаждают в бане со льдом, выпавшие кристаллы этилового эфира пироксалиевой кислоты отфильтровывают на воронке Бюхнера и высушивают между листами фильтровальной бумаги. Чистый препарат представляет собой белое кристаллическое вещество с т. пл. 34—35 °С. Выход около 15 г (80—85 % от теоретического).

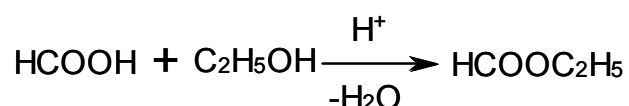
Этиловый эфир хлоруксусной кислоты



В круглодонную колбу емкостью 100 мл помещают 2,5 г концентрированной H_2SO_4 , 12 г абсолютного этилового спирта и 20 г хлоруксусной кислоты.

Смесь в течение 3 ч кипятят на водяной бане с обратным холодильником. По окончании нагревания приливают равное количество воды, отделяют в делительной воронке нижний слой (эфир), высушивают его над плавленным Na_2SO_4 и перегоняют из небольшой колбы с дефлегматором высотой 40 см, собирая фракцию с т. кип. 142—146 °С. Выход 17 г (65 % от теоретического); n_D^{20} 1,4230.

Этилформиат



В круглодонной колбе емкостью 100 мл смешивают 20 г 96 %-ной муравьиной кислоты и 22 г этилового спирта и прибавляют 5 г безводного CaCl_2 . Смесь нагревают с дефлегматором, соединенным с нисходящим холодильником, на водяной бане; при этом этилформиат отгоняется и собирается в приемнике, охлаждаемом холодной водой. Полученный эфир промывают водой, 2 н. раствором Na_2CO_3 , затем снова водой, высушивают над безводным CaCl_2 и перегоняют на водяной бане из колбы с высоким дефлегматором. Выход 26 г (84% от теоретического); т. кип. 55 °С, n_D^{20} 1,3600.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Расположите в ряд по силе ацилирующего действия следующие соединения: уксусная кислота, хлористый ацетил, ацетамид, уксусный ангидрид.
2. Относительные скорости реакции алкилбензолов с бензоилхлоридом в присутствии хлорида алюминия при 25 °С равны: бензол – 1, толуол – 110, *n*-ксилол – 140, *o*-ксилол – 1120, *m*-ксилол – 3940. Объясните приведенные данные.
3. Какие соединения можно получить при действии хлористого ацетила на бензол, фенол, анилин. Приведите механизм реакций и укажите условия проведения реакций.
4. *n*-Анизидин (*n*-аминоанизол) ацилируется в бензоле эквимольной смесью хлорангидридов *n*-метоксибензойной и *n*-нитробензойной кислот. Какое производное преимущественно получается в этих условиях. Механизм реакции.
5. Какие из приведенных ниже спиртов: метиловый, трет-бутиловый, этиловый, изопропиловый, *n*-пропиловый будут легче, а какие труднее будут ацилироваться при действии уксусного ангидрида.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Петров А. А., Бальян Х. В., Трощенко А. Т. Органическая химия.-М. : "Высшая школа", 1981. - 592с.
2. Лабораторные работы по органической химии./ Под ред. Гинзбурга О. Ф. и Петрова А. А.-М. : "Высшая школа", 1982, -269с.
3. Агрономов А. Е., Шабаров Ю. С. Лабораторные работы в органическом практикуме. -М. : Химия, 1974. - 376с.
4. Гитис С. С., Глаз А. И., Иванов А. В. Практикум по органической химии. Органический синтез. - М. : "Высшая школа", 1991. - 303с.

Учебное издание
Составитель:
Виктор Васильевич **Чапуркин**

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

*Методические указания
к лабораторным работам по органической химии*

Темплан 2012 г. (учебно-методическая литература). Поз. № 5.
Подписано в печать 10.12.2012 г. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.
Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,16.
Тираж 10 экз. Заказ .

Волгоградский государственный технический университет.
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

Отпечатано в типографии ИУНЛ ВолгГТУ
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 7.