

М.С. Пешекерова

**Практические работы по органической
химии**

С уклоном в химию терпенов

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 37
ББК 74
М11

M11 **М.С. Пешекерова**
Практические работы по органической химии: С уклоном в химию терпенов / М.С. Пешекерова – М.: Книга по Требованию, 2024. – 80 с.

ISBN 978-5-458-25127-3

Настоящее руководство к практическим работам по органической химии издается по предложению Лесохимической секции Областного НТО химиков ввиду того, что в современных русских руководствах совершенно отсутствует отдел терпенов, весьма важный для вузов с лесохимическим уклоном. Выбор остальных препаратов обусловлен работами, производившимися в лаборатории органической химии бывш. 2-го Политехнического института и лаборатории органической химии Лесотехнической академии. Таким образом все описанные способы получения были неоднократно проверены на опыте в названных лабораториях, при чем кое-где введены были изменения. Предлагаемый сборник работ лишен общей части и теоретических рассуждений, так как не является полным руководством к курсу практических работ по органической химии, а должен быть лишь дополнением к таким капитальным трудам, как, например, книга Л. Гаттерман-Г. Виланда.

ISBN 978-5-458-25127-3

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2024
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2024

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригиналe, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее руководство к практическим работам по органической химии издается по предложению Лесохимической секции Областного НТО химиков ввиду того, что в современных русских руководствах совершенно отсутствует отдел терпенов, весьма важный для вузов с лесохимическим уклоном. Выбор остальных препаратов обусловлен работами, производившимися в лаборатории органической химии бывш. 2-го Политехнического института и лаборатории органической химии Лесотехнической академии. Таким образом все описанные способы получения были неоднократно проверены на опыте в названных лабораториях, при чем кое-где введены были изменения.

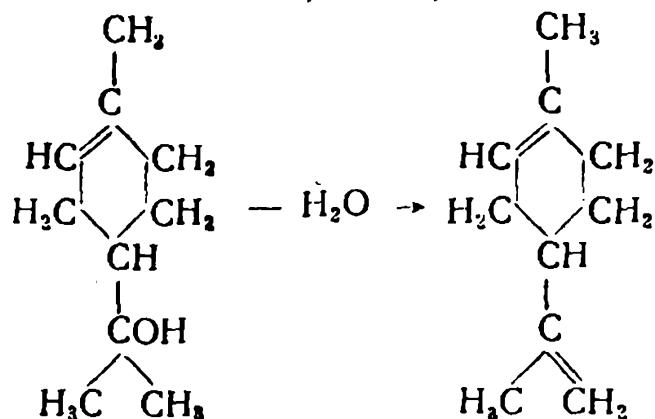
Предлагаемый сборник работ лишен общей части и теоретических рассуждений, так как не является полным руководством к курсу практических работ по органической химии, а должен быть лишь дополнением к таким капитальным трудам, как, например, книга Л. Гаттерман-Г. Виланда.

М. Пешекерова

ТЕРПЕНЫ

1. Дипентен из терpineола

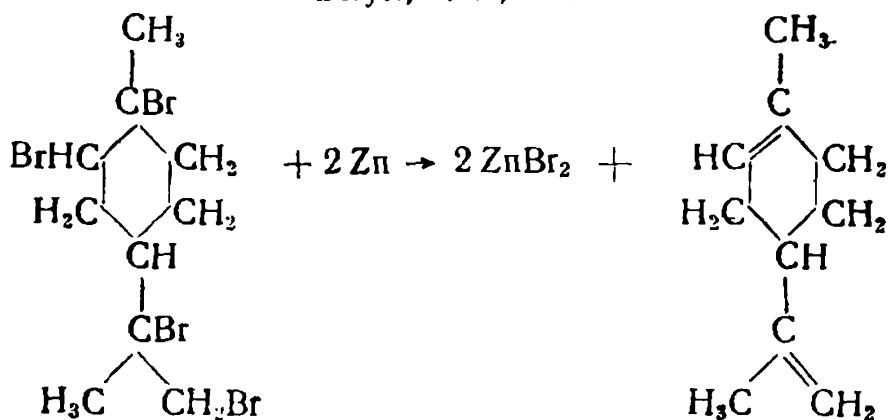
Wallach, Ап. 275, 104.



38 г терpineола и 75 г безводного кислого сериокислого натрия (NaHSO_4) нагревают в колбе с обратным холодильником на масляной бане в течение часа при 180–190. Образовавшийся дипентен отгоняют из реакционной смеси с водяным паром. Всплывшее масло отделяют от воды в делительной воронке, сушат KOH и перегоняют, собирая фракцию от 178–180°. Выход 20 г. Дипентен известен также под названием г-лимонена и цинена и представляет смесь d- и l-лимонена. Имеет запах лимона.

2. Дипентен из тетрабромида

Baeyer, B. 27, 441.

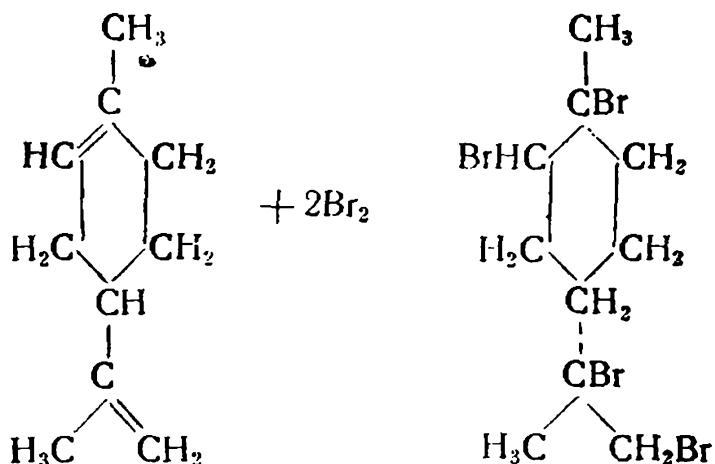


30 г тетрабромида дипентена растворяют в 32 г 88% спирта и при постоянном встряхивании постепенно при-

бавляют 18 г Zn -пыли, при чем начавшуюся реакцию умеряют охлаждением водой. Реакцию надо вести в колбе с обратным холодильником. По окончании реакции отгоняют спирт с водяной бани, образовавшийся дипентен отгоняют от $ZnBr_2$ с водяным паром, отделяют от воды, сушат KOH и перегоняют. Т. к. 178—180°.

3. Тетрабромид дипентена

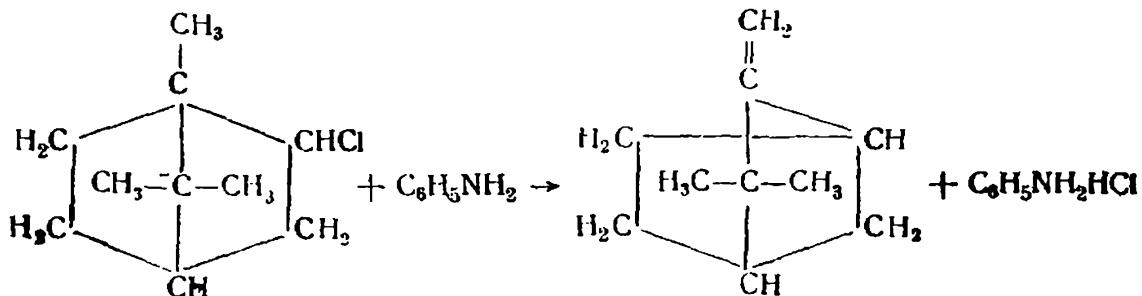
Wallach, Ap. 227, 280.



В колбу, охлажденную водой со снегом, помещают раствор одного объема дипентена (т. кип. дипентена 178—180°) в 4-х объемах спирта и 4-х объемах эфира. К этому раствору прибавляют, избегая разогревания, по каплям 0,7 объема Br_2 . По окончании реакции раствор выливают в большой кристаллизатор и дают эфиру испаряться. Можно поставить кристаллизатор в эксикатор—под уменьшенное давление. При чистом дипентене уже вскоре начинают появляться желтоватые кристаллы, которые отфильтровывают от маточного раствора и отжимают от остатков последнего на пористой пластинке. Полученные уже сухие кристаллы перекристаллизовывают из спирта или промывают холодным спиртом и кристаллизуют из эфира. Т. пл. чистого тетрабромида дипентена 125.

4. Камfen из хлористого борнила

Wallach, Ap. 230, 233.



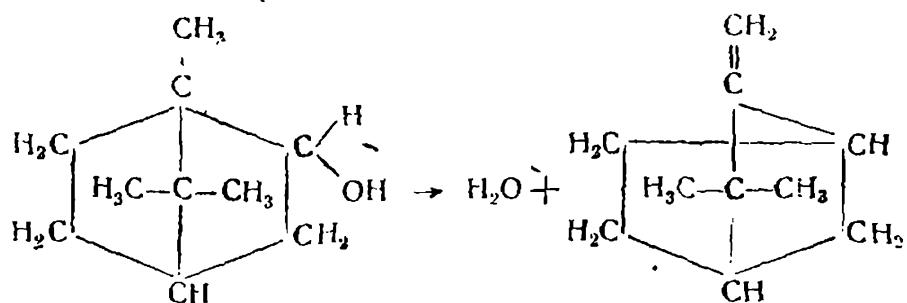
Камfen является составной частью пихтового масла и может быть выделен из него многократной фракционировкой (П. И. Голубев. О масле сибирской пихты. Ж. 36, 1107).

Камfen можно получить из хлористого борнила нагреванием равных по весу количеств хлористого борнила и анилина в колбе с обратным холодильником. Сначала хлорид растворяется в анилине, но по мере осторожного нагревания, когда температура смеси близка уже к точке кипения анилина, происходит вдруг вскипание жидкости и осаждение кристаллов солянокислого анилина. Через короткое время реакция заканчивается. Охлажденную смесь взбалтывают с разведенной соляной кислотой, чтобы отмыть от избытка анилина. Выделившийся в виде комка камfen очищают перегонкой с водяным паром.

Перегонившийся камfen отделяют от воды и сушат CO_2 (камfen в расплавленном состоянии). Высушенный камfen фракционируют. Т. кип. 160—161°. Из 15 г хлористого борнила получается 5—7 г. Точка плавления 48—49°. Кристаллизуется из спирта.

5. Камfen из изоборнеола

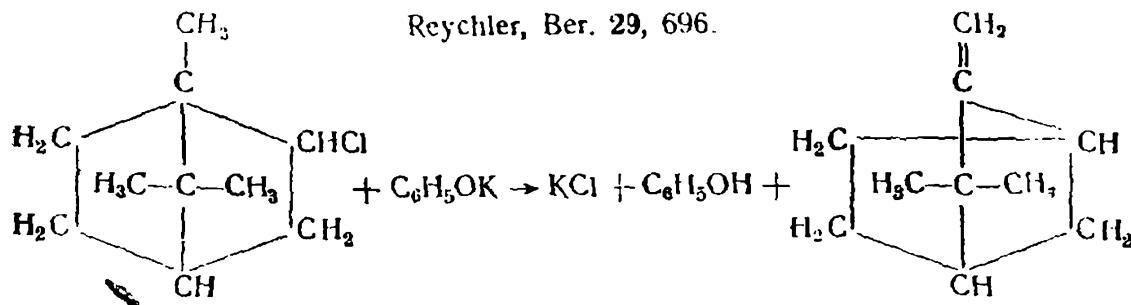
Moycho u. Zienkowski, Ap. 340, 61.



В колбе, снабженной обратным холодильником, нагревают на кипящей водяной бане 10 г изоборнеола, смешанные с раствором 10 г конц. H_2SO_4 в 12 см³ воды. Нагревают в течение 10 часов, а затем по охлаждении смесь выливают в воду и выделившийся камfen перегоняют с водяным паром. Отфильтровывают камfen, отжимают, дают высохнуть и определяют точку плавления. Т. пл. 48—53°. Выход 7 г.

6. Камfen из хлористого борнила

Reichler, Ber. 29, 696.

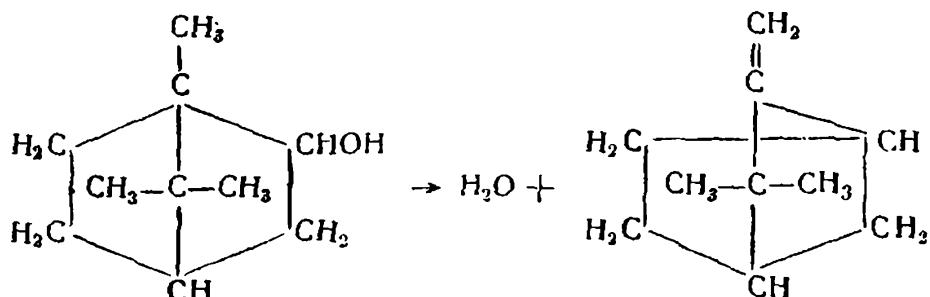


В круглодонной колбе иенского стекла, вместимостью 400 см³, расплавляют 190 г фенола и вносят в фенол 75 г едкого кали в палочках. Нагревают до полного растворения KOH. Колба должна быть снабжена термометром и холодильником, через который отгоняется вода, выделяющаяся при реакции между C₆H₅OH и KOH. Реакционную смесь осторожно нагревают, пока не отгонится вся вода и не начнет перегоняться фенол при температуре 180°. Затем колбу с содержимым охлаждают и вносят 100 г хлористого борнила, с которым нагревают в течение 2—3 часов до кипения. При этой операции колба должна быть снабжена обратным холодильником. Во время нагревания колбу надо возможно чаще встряхивать, не снимая с холодильника. По окончании нагревания холодильник обращают вниз, снова вставляют термометр и отгоняют образовавшийся камфен до тех пор, пока температура достигнет 180°, когда начнет перегоняться фенол. Дестиллят промывают водой и слабым раствором NaOH, чтобы очистить от фенола. Камfen затвердевает в комки, которые отфильтровывают, промывают ледяной водой и отжимают. Затем помещают камfen в колбу, расплавляют его на водяной бане и сушат при нагревании CaCl₂. Высушенный камfen перегоняют в колбе с дефлегматором и собирают фракцию 155—160°. Заставший камfen плавится при 42—43°. Выход 65—70 г.

Остаток от перегонки содержит еще следы хлористого борнила. Фенол, находящийся в реакционной колбе, промывают разведенной соляной кислотой, извлекают эфиром, сушат плавленой глауберовой солью (Na₂SO₄), эфир отгоняют на водяной бане, а оставшийся фенол очищают перегонкой, собирая фракцию между 180—183°. Получается 150—160 г вполне чистого фенола.

7. Камfen из изоборнеола

Bertram u. Walbaum, J. pr. Ch. [2] 49, 8 (1894).

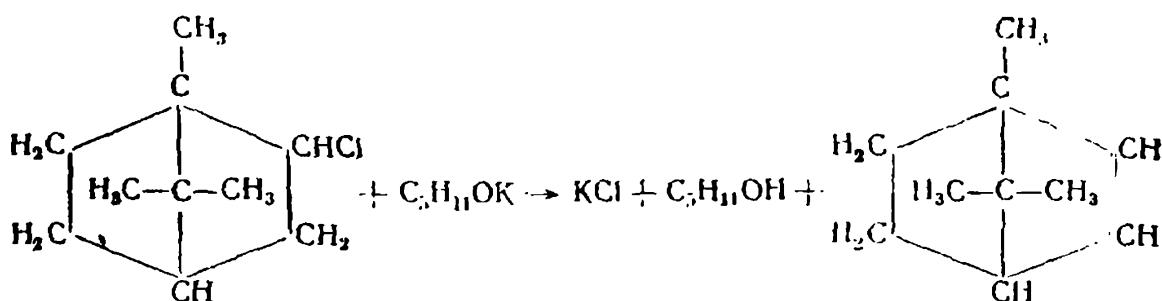


Изоборнеол при обработке хлористым цинком в бензольной среде дает почти количественный выход камфена, при чем отсутствуют побочные продукты реакции.

30 г изоборнеола кипятят в колбе с обратным ходильником в течение одного часа с 15 г бензола и 20 г свежесплавленного хлористого цинка. Для отделения от хлористого цинка реакционную смесь промывают водой или перегоняют с водяным паром, сушат хлористым кальцием, отгоняют главную часть бензола с водяной бани и фракционируют камfen над Na. Полученный так камfen кипит при 159—160° и плавится при 50°.

8. Борнилен из хлористого борнила

H. Meerwein, B. 55, 2533 (1922).



При отнятии HCl из хлористого борнила действием анилина, фенолята натрия и некоторых др. происходит изомеризация в изоборнилхлорид, и получается камfen. Для того, чтобы получить борнилен, надо избежать изомеризации, что достигается повышением концентрации щелочи или увеличением молекулярного веса употребляемого спирта. Хорошие результаты получаются при следующем опыте.

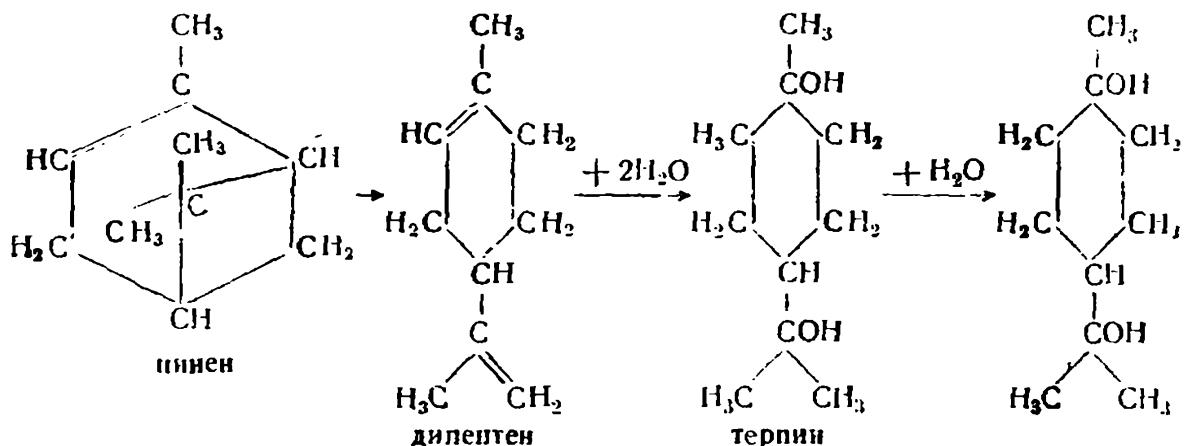
30 г борнилхлорида нагревают в трубке-автоклаве до 230° с раствором 10 г K в 100 см³ абсолютного амилового спирта в течение 6 часов. Содержимое трубки перегоняют с водяным паром, пока не перегонится около 180 см³ жидкости, дестиллят взбалтывают с большим количеством воды, отсасывают выделившийся борнилен и промывают основательно водой. Затем растворяют борнилен в возможно малом количестве эфира, сушат KOH, нагревают некоторое время с Na и затем не перегоняют над Na. Т. кип. 146—148°; т. пл. 108—107°. Выход 19 г. Можно перекристаллизовать из CH₃OH. Борнилен весьма летуч.

Вместо амилата K можно взять амилат Na в той же пропорции, нагревать 8 часов до 230—240°. Содержимое трубки перегоняют с парами метилового спирта, с которыми борнилен легко переходит, а амиловый спирт почти не переходит. Собирают 350 см³ перегона, высаживают борнилен водой и дальше поступают по предыду-

щему. Т. кип. 146—147°. Т. пл. 103°. Выход 23 г (из 40 г борнилхлорида, обработанных 13 г Na в 130 г амилового спирта).

9. Терпингидрат из пинена

Кнолл, Synthetische u. isolerte Rechstoffs, стр. 46; Ullmann, Rechstoffe, стр. 581.

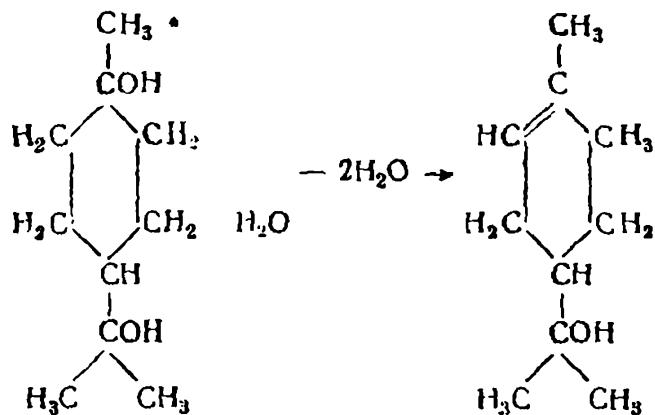


Свежеперегнанную при 154—161° фракцию скипидара помещают в банку, содержащую 200 г еловых опилок, и хорошо перемешивают. На 200 г опилок берут 420 г скипидара. Банку надо взять емкостью в 1,5—1,6 л и плотно закрывать, чтобы смесь была изолирована от воздуха. Скипидар с опилками оставляют стоять несколько часов, затем приготавливают 25% раствор H₂SO₄ из 200 г конц. H₂SO₄ в 60° Вé (78%), охлаждают его до 30° и при помешивании прибавляют к опилкам. Затем банку закрывают плотной пробкой для изоляции от воздуха, предварительно наполнив пустое пространство банки углекислым газом, и оставляют стоять при 20—30° в течение 1—2 месяцев. Затвердевшая масса измельчается и отфильтровывается от невступившей в реакцию части скипидара и H₂SO₄, промывается водой, затем раствором соды и перегоняется с водяным паром. При этом с водяным паром уходит терпентинное масло и терпинен. Оставшиеся опилки и терпингидрат подвергаются действию кипящей воды, лучше в автоклаве под давлением в 1 атмосферу. Тогда терпингидрат выщелачивается кипящей водой, отфильтровывается от опилок и выпадает в виде кристаллов при охлаждении раствора. Т. пл. 116—117°. Выход очень меняющийся. При нагревании терпингидрат теряет воду и переходит в терпин с т. пл. 104—105°.

Терпингидрат растворим в 200 частях холодной воды и 22 ч. кипящей. Растворим в спирте и эфире. При кристаллизации из спирта теряет 1 ч. воды и дает терпин.

Терпинеол из терпингидрата

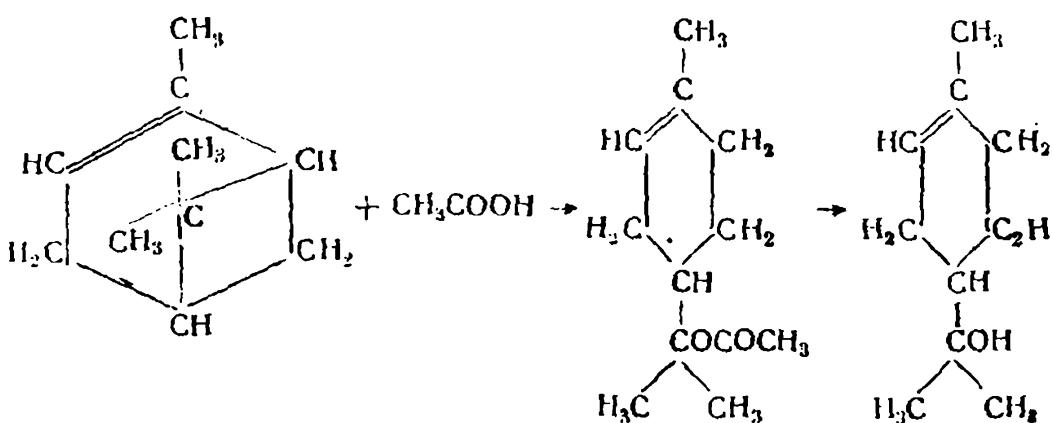
Wallach, An., 230, 253.



В колбе с обратным холодильником и пароприводной трубкой осторожно нагревают смесь 25 г терпингидрата с 50 см³ фосфорной кислоты (уд. в. 1,12) до превращения части терпингидрата в терpineол, который всплывает в виде желтого масла. Нагревают минут 15, и в это время пароприводная трубка должна быть закрыта, затем горелку убирают и через трубку пропускают не слишком бурно водяной пар. Масло светлеет. Пар пропускают 1½ ч. Затем жидкость охлаждают, отделяют масляный слой, сушат его сплавленным поташом и перегоняют из маленькой колбочки. Т. кип. 215—219°. Выход 3 г.

11. Терпинеол из пинена

Friedlander, III, 892; J. Berlman, D. R. P. 672 55.

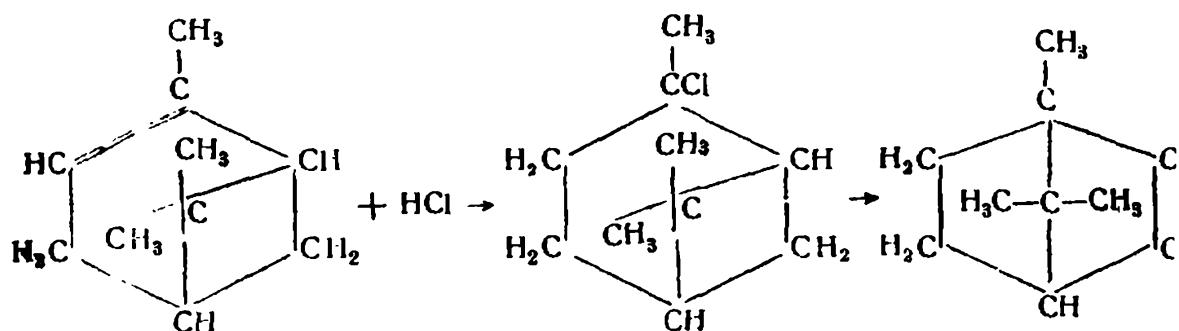


200 г ледяной уксусной кислоты смешивают с 50 г конц. H₂SO₄ и 50 см³ H₂O. К смеси при комнатной температуре прибавляют 1000 г пинена порциями по 200 г. Масло разогревается, так что приходится охлаждать. Температура не должна быть выше 45—50°. Смесь оставляют еще часов на 6 при 30—40°, затем разбавляют водой, отделяют верхний слой, промывают раствором (10%) соды и сушат CaCl₂.

Высушенный уксусный эфир терpineола перегоняют в вакууме и омыляют спиртовой щелочью (22%) в колбе с обратным холодильником при нагревании на водяной бане в течение 16 часов; затем по охлаждению реакционную смесь выливают в воду, отделяют маслянистый слой, промывают его еще водой от KOH, CH₃COOK и сушат сплавленным K₂CO₃. Перегоняют в вакууме. Т. кип. при 22 ми 180—185°.

12. Хлористый борнил из пинена

F. Ullmann, Org.-chem. Prakt. 230 (1908).



Для получения хлористого борнила служит фракция скапидара, перегоняющаяся при температуре 156—161°, или фракция пихтового масла, перегоняющаяся при 154—157°. Перед опытом пинен перегоняется над Na. Хлористый водород получают в колбе, соединенной с капельной воронкой, из NaCl, смоченного крепкой соляной кислотой. Через капельную воронку по каплям приливают конц. H₂SO₄. Выделяющийся HCl пропускают через промывную склянку с концентр. H₂SO₄, а через предохранительную пустую склянку. Пинен помещают в узкий высокий цилиндр, снабженный пробкой с тремя отверстиями. В одно отверстие вставляется газоприводная трубка для пропускания HCl, которая должна доходить почти до дна цилиндра, во второе отверстие вставляется термометр (опустить в жидкость), а в третье вставляется трубка, начинаящаяся у самой пробки, соединенная с трубочкой, наполненной CaCl₂, для изоляции реакционной смеси от влаги воздуха. Цилиндр должен быть погружен в стакан с водой, куда по мере необходимости прибавляют лед с тем, чтобы температура жидкости внутри цилиндра была 15—20°. Газ должен ити с такой скоростью, чтобы успевал поглощаться пиненом. Пропускать HCl надо до тех пор, пока жидкость в цилиндре не станет густеть, а газ не перестанет поглощаться. Затем цилиндр погружают в охладительную смесь из снега с солью (—10 до —15°) на 2—3 часа, выделившиеся кристаллы отфильтровывают, а маточный раствор вновь вымораживают,