

## Одиннадцатый класс

*"В органическом синтезе можно найти  
и вызов, и дерзание приключения,  
и озарение, и вдохновение искусства.  
Легко представить себе, насколько более  
скучным стало бы занятие органической  
химией,  
если бы эти стимулы утратили свое  
значение..."*

*Лауреат Нобелевской премии по химии  
1965 года  
Роберт Бернс Вудворд*

Ароматические соли диазония ( $[\text{Ar}-\text{N}\equiv\text{N}]^+ \text{X}^-$ , где Ar – ароматический радикал, X – чаще всего галогенид-ион) впервые были описаны более 150 лет назад Иоганном Петером Гриссом. Соли диазония – неустойчивые соединения, которые получают при пониженной температуре и обычно не выделяют в индивидуальном состоянии, а сразу используют в дальнейших превращениях. Эти вещества применяются для синтеза большого числа классов органических соединений, которые иногда сложно получить другими методами. Одной из наиболее важных реакций солей диазония является их взаимодействие с ароматическими соединениями, несущими электрондонорные заместители (реакция азосочетания). Образующиеся в результате этой реакции азосоединения ( $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}'$ ) могут быть восстановлены до соответствующих аминов.

Сегодня Вам предстоит выполнить синтез, состоящий из трех стадий:

- получение соли диазония из *n*-аминобензолсульфокислоты (сульфаниловой кислоты);
- взаимодействие полученной соли диазония с фенолом неизвестного строения;

– восстановление полученного азосоединения до соответствующего амина фенола.

Первая стадия синтеза будет выполняться без выделения соли диазония. Среди фенолов неизвестного строения, которые использованы на второй стадии, могут быть следующие (один из трех предложенных):

1-нафтол ( $\alpha$ -нафтол), 2-нафтол ( $\beta$ -нафтол) или 2,4-динитрофенол.

1. Приведите структурные формулы всех упомянутых выше фенолов.

На третьей стадии Вы получите амина фенол, строение которого Вам поможет определить метод ИК-спектроскопии.

### ***Часть 1. Получение соли диазония***

Стакан объемом 25 мл, находящийся на Вашем столе, содержит навеску 0,6 г *n*-аминобензолсульфокислоты (сульфаниловой кислоты). Добавьте к навеске 3 мл 2 М раствора гидроксида натрия, отмеренного мерной пипеткой, и перемешайте смесь стеклянной палочкой до полного растворения сульфаниловой кислоты. С помощью стеклянной палочки перенесите каплю полученного раствора на полоску универсальной индикаторной бумаги и убедитесь, что раствор имеет  $\text{pH} \geq 8$ . Затем к приготовленному Вами раствору натриевой соли сульфаниловой кислоты при перемешивании добавьте 2 мл 2 М раствора нитрита натрия, отмеренного мерной пипеткой.

Возьмите другой стакан объемом 50 мл и напишите на нем с помощью маркера свою фамилию. Налейте в этот стакан 3 мл 4 М раствора соляной кислоты, отмеренного мерной пипеткой, и охладите его в кристаллизаторе со льдом в течение ~5 мин.

Не извлекая стакан из кристаллизатора, при постоянном перемешивании стеклянной палочкой, с помощью пипетки медленно (в течение ~5 мин.) по каплям добавляйте ранее приготовленный Вами раствор, содержащий натриевую соль сульфаниловой кислоты и нитрит натрия. По окончании добавления оставьте образовавшийся белый осадок соли диазония в ледяной бане еще примерно на 5 мин., периодически перемешивая содержимое стакана

стеклянной палочкой.

2. Напишите уравнение реакции взаимодействия сульфаниловой кислоты с гидроксидом натрия, а также уравнение реакции получения соли диазония, которую Вы провели. Для органических веществ используйте структурные формулы.

### ***Часть 2. Получение азосоединения***

К полученной соли диазония в стакане при постоянном перемешивании стеклянной палочкой и охлаждении в кристаллизаторе со льдом максимально **быстро** (в один прием) прилейте выданный Вам щелочной раствор неизвестного фенолята (этот раствор содержит  $3,5 \cdot 10^{-3}$  моль фенола неизвестного строения, растворенного в 6 мл 2 М раствора гидроксида натрия).

Для полного осаждения образовавшегося азосоединения к реакционной смеси при перемешивании стеклянной палочкой добавьте выданную Вам взвесь 5 г хлорида натрия в 5 мл воды (перед добавлением взвеси аккуратно взболтайте ее). Оставьте реакционную смесь в ледяной бане еще приблизительно на 10 мин., периодически перемешивая содержимое стакана стеклянной палочкой.

Отфильтруйте образовавшийся осадок на воронке Бюхнера. Для этого аккуратно по палочке перенесите взмученный осадок и маточный раствор из стакана на фильтр. Включите водоструйный насос и присоедините его к колбе Бунзена (колба Бунзена при этом должна быть чистой и ополоснутой дистиллированной водой). Если весь маточный раствор с осадком перенести на воронку Бюхнера полностью за один раз не удалось, содержимое колбы постепенно доливают по палочке на фильтр по мере уменьшения его содержимого. После того, как весь маточный раствор отделен от осадка и в колбу Бунзена перестали поступать капли фильтрата, оставьте сушиться осадок еще в течение ~5 мин. при включенном водоструйном насосе. Затем отсоедините насос от колбы Бунзена (ни в коем случае не закрывая кран водоструйного насоса!), вылейте фильтрат из колбы Бунзена в раковину,

выключите насос и помойте за собой колбу.

Осадок вместе с бумажным фильтром при помощи шпателя осторожно перенесите в стакан объемом 250 мл. Добавьте к осадку в стакане ~80 мл дистиллированной воды (ориентируйтесь по меткам ориентировочного объема, нанесенным на стенку стакана) и при перемешивании стеклянной палочкой растворите весь осадок. Если весь осадок не растворился в этом объеме воды, добавьте еще ~10-20 мл. Затем взвесь остатков фильтровальной бумаги в растворе азосоединения профильтруйте на воронке Бюхнера (для удаления остатков бумажного фильтра). Помойте освободившийся после фильтрования стакан (объемом 250 мл) и перелейте в него фильтрат из колбы Бунзена. Помойте за собой колбу Бунзена.

**3.** Какой из упомянутых фенолов (1-нафтол ( $\alpha$ -нафтол), 2-нафтол ( $\beta$ -нафтол) или 2,4-динитрофенол) не мог участвовать в проведенной Вами реакции азосочетания? Кратко (1-2 предложения) поясните свой ответ.

**4.** Для двух оставшихся фенолов (которые Вы не выбрали при ответе на вопрос **3**) приведите структурные формулы продуктов реакции азосочетания с солью диазония, которую Вы получили в части 1.

### ***Часть 3. Восстановление полученного азосоединения***

К полученному водному раствору азосоединения в стакане при интенсивном перемешивании стеклянной палочкой добавляйте с помощью сухого шпателя небольшими порциями выданную навеску (4 г) дитионита натрия. По окончании добавления дитионита натрия реакционную смесь перемешивайте еще в течение ~5 мин.

Полученный осадок отфильтруйте на стеклянном пористом фильтре (процедура фильтрования на водоструйном насосе была описана выше). После того, как в колбу Бунзена перестали поступать капли фильтрата, отсоедините насос от колбы (ни в коем случае не закрывая кран водоструйного насоса!). Налейте на фильтр с осадком ~10 мл дистиллированной воды, аккуратно перемешайте полученную суспензию стеклянной палочкой и вновь подключите

насос к колбе Бунзена. Осадок на фильтре оставьте сушиться в токе воздуха в течение ~5 мин. (не отключая при этом насос от колбы Бунзена). Затем отсоедините насос от колбы Бунзена, налейте на фильтр с осадком ~5 мл хлороформа, аккуратно перемешайте полученную суспензию сухой стеклянной палочкой и вновь подключите насос к колбе Бунзена. Осадок на фильтре оставьте сушиться в токе воздуха в течение ~5 мин. (не отключая при этом насос от колбы Бунзена). Осадок при этом должен стать рассыпчатым и не прилипать к сухой стеклянной палочке.

Полученный продукт перенесите во взвешенную чашку Петри и определите его массу. Затем небольшое количество продукта (на кончике сухого шпателя) поместите в выданную пластиковую микропробирку и отдайте для регистрации ИК-спектра.

5. Напомним, что в проведенном Вами трехстадийном синтезе Вы использовали: 0,6 г сульфаниловой кислоты и  $3,5 \cdot 10^{-3}$  моль нафтола неизвестного строения.

Все неорганические реагенты, используемые для проведения реакций, были взяты в избытке.

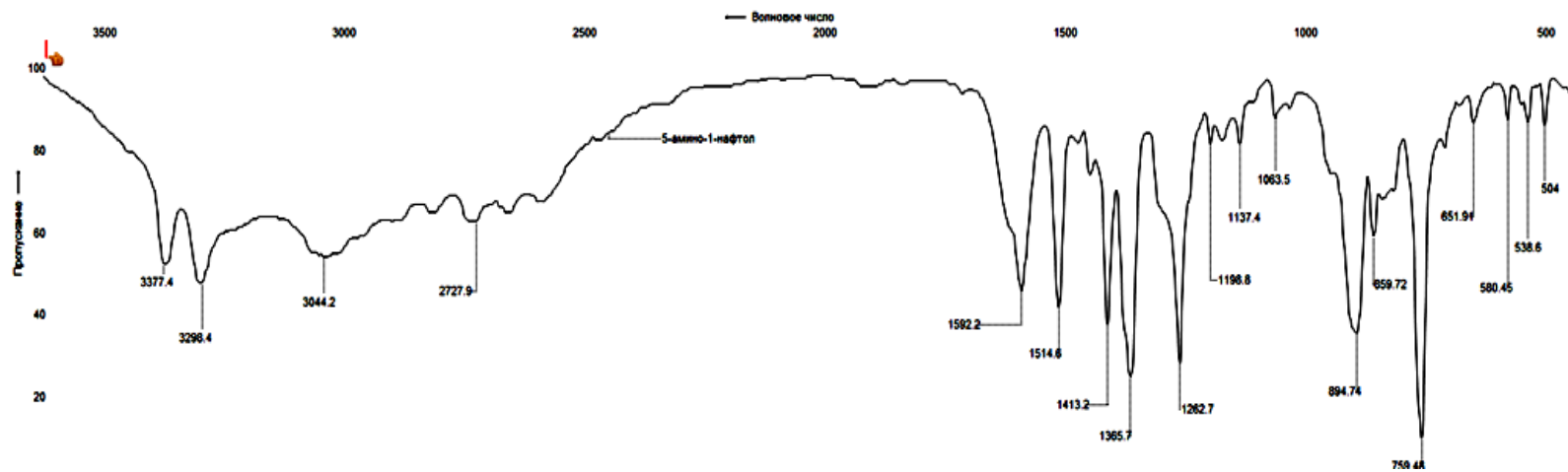
Рассчитайте максимальную массу аминафтола ( $M = 159$  г/моль), которую теоретически можно получить в проведенном Вами трехстадийном синтезе. Приведите подробный расчет.

6. Определите практический выход полученного аминафтола.

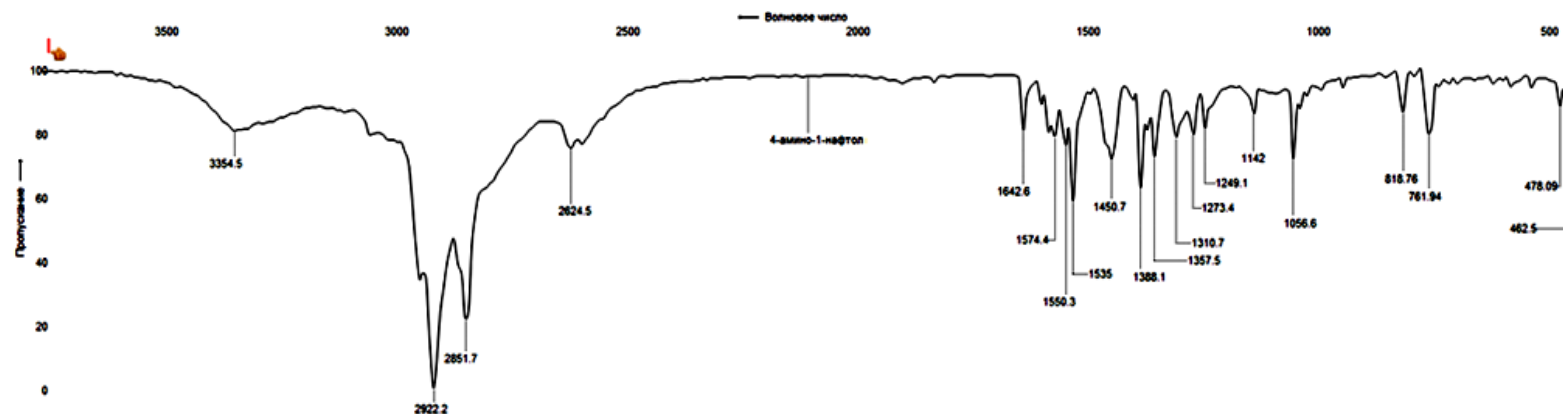
7. Сравните ИК-спектр полученного Вами аминафтола со спектрами эталонных аминафтолов. Сделайте вывод о том, какой именно нафтол неизвестного строения был выдан Вам, и какой аминафтол Вы получили при восстановлении азосоединения. Ответ представьте в виде структурной формулы аминафтола.

## Эталонные ИК-спектры аминафтолов

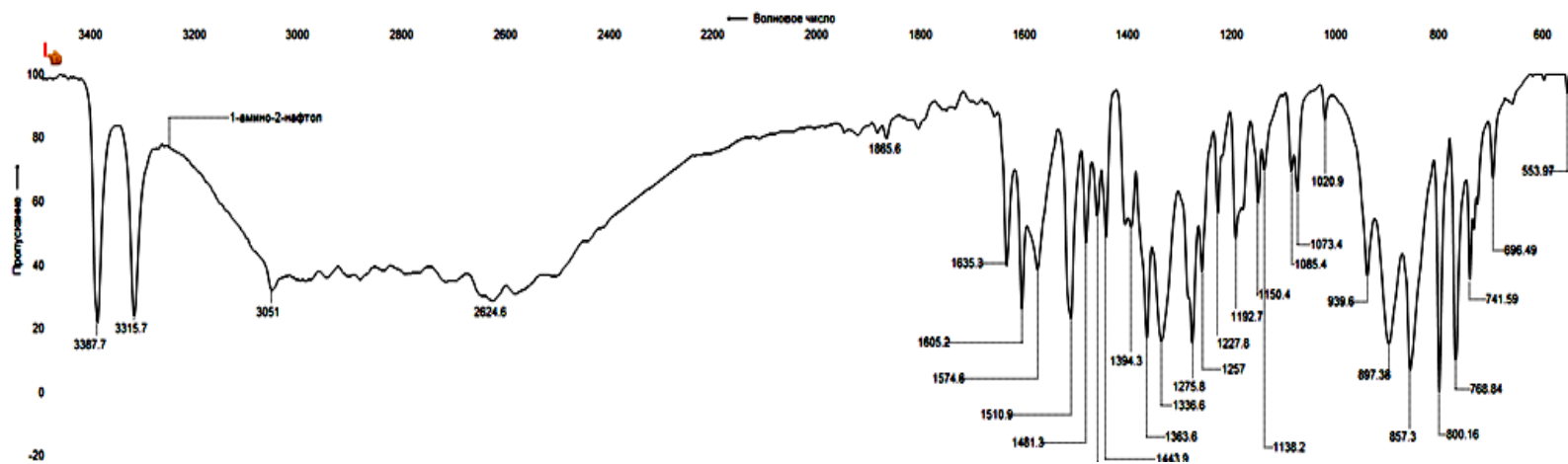
### 5-амино-1-нафтол



### 4-амино-1-нафтол



## 1-амино-2-нафтол



## 3-амино-2-нафтол

