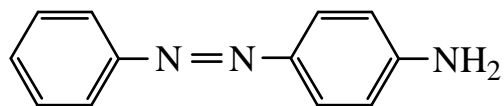


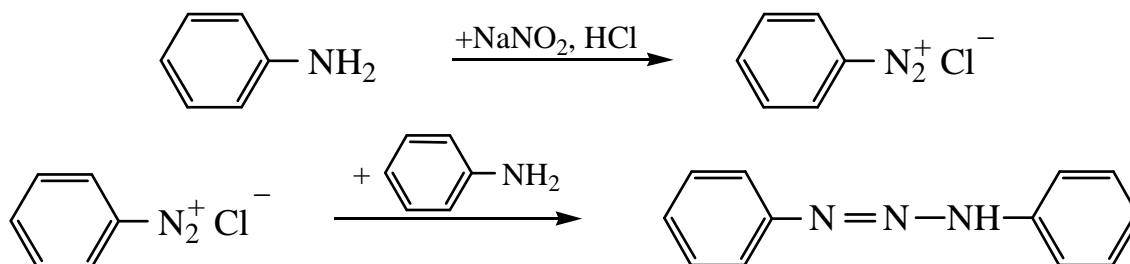
Лабораторна робота №3

Робота № 3.1

Синтез 4-аміноазобензолу



3.1.1. Отримання діазоамінобензену



Реактиви, хімічний посуд, обладнання:

| | |
|------------------------|-------------------------|
| Хімічна склянка; | Анілін 10 г |
| Ванна для охолодження; | Хлоридна кислота 23 мл; |
| Термометр; | Нітрит натрію 3,8 г; |
| Магнітна мішалка; | Ацетат натрію 25 г; |
| Йодкрохмальний папір; | Лід; |
| Колба Бунзена; | Воронка Бюхнера. |

У хімічній склянці розчиняють 5 г аніліну в суміші 50 мл води і 14 мл концентрованої хлоридної кислоти. Розчин поміщають у ванну з льодом і охолоджують реакційну масу до 0°C. В охолоджений розчин поволі приливають розчин 3,8 г нітриту натрію в 20 мл води. Температура реакційної маси при діазотуванні не повинна перевищувати 5°C.

Коли більша частина розчину нітриту натрію вже прибавлена, за допомогою йодкрохмального паперу перевіряють наявність надлишку нітритної кислоти. Якщо при нанесенні краплі реакційної маси на йодкрохмальний папір відразу не утворюється темно-синя пляма, тоді можна продовжити додачу нітриту натрію.

Реакцію діазотування можна вважати закінченою, якщо після витримки 3 хв. в реакційній масі спостерігається стійкий надлишок нітритної кислоти.

До отриманого розчину фенілдіазонію приливають розчин 5 мл аніліну в суміші 9 мл концентрованої хлоридної кислоти і 30 мл води. Дають витримку протягом 30 хв. Після закінченні витримки для нейтралізації вільної мінеральної кислоти до реакційної маси додають 12,5 г ацетату натрію, який розчинено в 50 мл води.

Після нейтралізації випадає оранжевий осад, який відфільтровують на воронці Бюхнера, ретельно промивають водою і сушать. При необхідності висушений продукт

перекристалізують з петролейного ефіру, бензину або етилового спирту. Для перекристалізації використовують плоскодонну колбу зі зворотнім холодильником. У випадку перекристалізації з бензину або лігроїну не рекомендується нагрівати розчин вище 70°C.

Вихід 7 г (65%), $t_{\text{топл.}}$ 98-99°C.

3.1.2. Отримання 4-аміноазобензену гідрохлориду



Реактиви, хімічний посуд, обладнання:

Конічна колба;

Анілін 5г;

Водяна ванна;

Анілін гідрохлорид 2 г;

Електроплитка;

Хлоридна кислота;

Термометр;

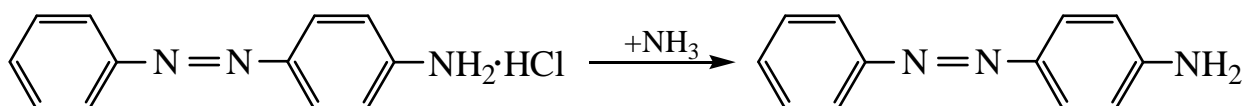
Колба Бунзена;

Воронка Бюхнера.

У конічній колбі нагрівають на водяній ванні 5 г сухого діазоамінобензолу з 7,5 г аніліну, до якого попередньо додано 2,5 г сухого гідрохлориду аніліну. Нагрів проводять на протязі 30хв при 30°C, а потім ще 30 хв. при 45°C. Після закінчення реакції анілін видаляють 60 мл 10%-ної хлоридної кислоти. 4-Аміноазобензол, який залишився в осаді фільтрують на воронці Бюхнера. Осад перекристалізують з 100-кратної кількості гарячої води, до якої додано кілька крапель концентрованої хлоридної кислоти.

Вихід – 5 г (90%).

3.3.3. Отримання 4-аміноазобензену



Реактиви, хімічний посуд, обладнання:

Конічна колба;

Ізопропіловий спирт 20мл;

Зворотній холодильник;

Розчин амоніаку;

Льодяна ванна;

Колба Бунзена;

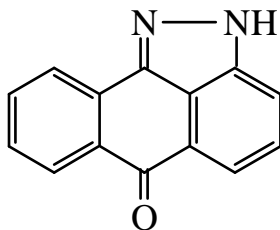
Воронка Бюхнера.

У конічній колбі зі зворотнім холодильником 4,5 г 4-аміноазобензену нагрівають з 20мл ізопропілового спирту і по краплях через верх холодильника додають концентрований розчин амоніаку до тих пір, поки розчин не стане оранжевим. При охолодженні розчину випадають оранжеві кристали 4-аміноазобензолу, який відфільтровують на воронці Бюхнера.

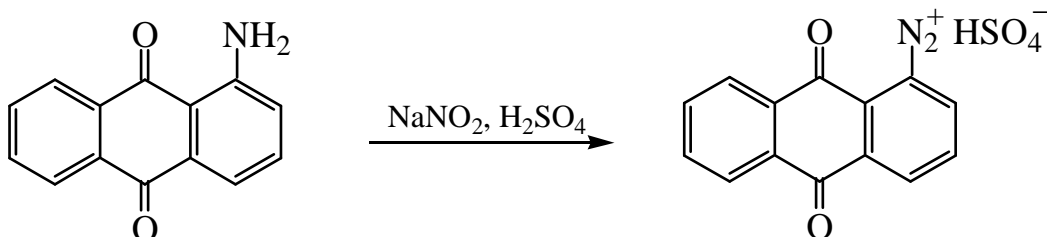
$t_{\text{топл.}}$ чистого 4-аміноазобензолу 127°C.

Робота № 3.2

Синтез піразолантрону



3.2.1. Отримання антрахінонілдіазоній сульфату



Реактиви, хімічний посуд, обладнання:

- | | |
|------------------------------|--------------------|
| Плоскодонна колба на 100 мл; | Сульфатна кислота; |
| Повітряний холодильник; | Нітрит натрію; |
| Водяна ванна; | 1-аміноантрахінон; |
| Термометр; | Лід; |
| Магнітна мішалка; | Хімічна склянка; |
| Колба Бунзена; | Воронка Бюхнера. |

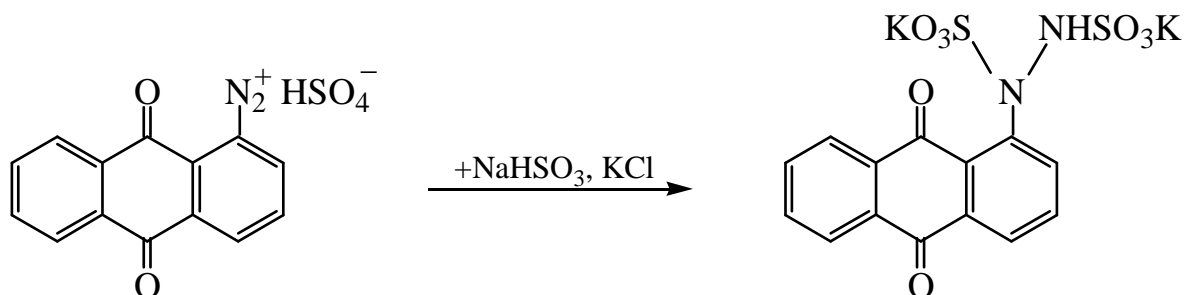
Попередньо готують нітрозилсульфатну кислоту. Для цього в круглодонну колбу заливають 22 мл концентрованої сульфатної кислоти. Колбу поміщають у льодяну ванну і за температури не вище 20°C порціями повільно додають 3,6 г нітриту натрію. Після закінчення придачі льодяну ванну змінюють на водяну, колбу споряджають дефлегматором, вміст колби нагрівають до 90°C, витримують 1 годину і охолоджують до 50°C.

До нітрозилсульфатної кислоти протягом 1 години додають 10,5 г 1-аміноантрахінону, приливають 6 мл концентрованої сульфатної кислоти, нагрівають до 60°C і витримують реакційну масу 1 годину. Для перевірки кінця реакції визначають забарвлення 1-2 крапель реакційного розчину в 10 мл води, який повинен бути жовтим, а не червоно-коричневим. За необхідності витримку продовжують.

У хімічну склянку заливають 20 мл води і додають 30 г тонкоподрібненого льоду. Склянку фіксують на магнітній мішалці і повільно виливають в неї реакційну масу після діазотування, температура маси при цьому не повинна перевищувати 5°C.

Осад, який виділився, відфільтровують, ретельно віджимають і промивають 10 мл заохолодженого розчину кухонної солі.

3.2.2. Отримання антрахінонгідразин-N,N-дисульфатат калію



Реактиви, хімічний посуд, обладнання:

| | |
|----------------------------------|-------------------------|
| Хімічні склянки на 150 і 500 мл; | Натрій гідрогенсульфіт; |
| Льодяна ванна; | Натрій гідроксид; |
| Термометр; | Лід; |
| Магнітна мішалка; | Калій хлорид; |
| Колба Бунзена; | Воронка Бюхнера. |

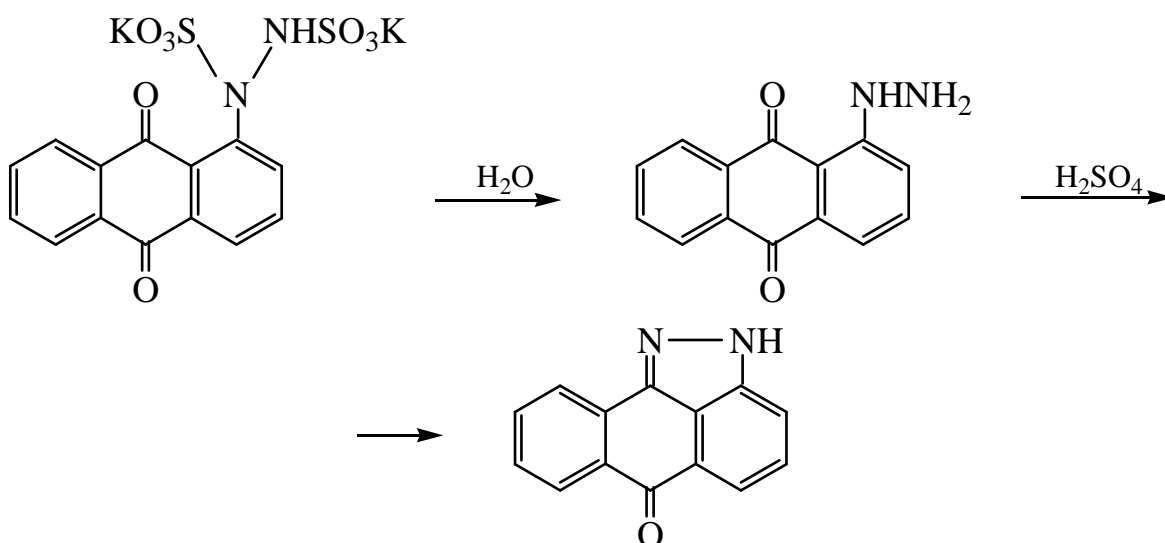
У хімічну склянку на 150 мл заливають 40 мл води, 10 г тонкоподрібненого льоду і пасту сульфату 1-антрахінонілдіазонію, ретельно перемішують 5-10 хвилин і відразу використовують.

Паралельно в хімічну склянку на 500 мл заливають 8 мл води, додають 5 г NaOH і 22 мл 36% розчину NaHSO₃. Розчин заходжують на льодяній ванні до температури не вище 0°C і повільно приливають суспензію сульфату 1-антрахінонілдіазонію. Під час додавання суспензії температура не повинна перевищувати 20°C, а pH 8-9 за універсальним папером. Реакційну масу залишають на ніч.

Після закінчення витримки до реакційної маси додають 95 мл води і нагрівають до 70-75°C, при цьому маса повністю розчиняється. До ще гарячої маси додають 22 г KCl, реакційну масу охолоджують на льодяній ванні до 0-5°C, витримують 1 годину. Осад, який випав, відфільтровують, промивають 3 рази по 5 мл 10%-вим розчином KCl і сушать за 45-50°C.

Вихід 17,5 г (79%).

3.2.3. Отримання піразолантрону



Реактиви, хімічний посуд, обладнання:

| | |
|--------------------|-------------------|
| Круглодонна колба; | Сульфатна кислота |
| Хімічна склянка; | Лід; |
| Водяна ванна; | Термометр; |
| Магнітна мішалка; | Колба Бунзена; |
| Воронка Бунзена. | |

У круглодонну колбу на 100 мл заливають 32 мл концентрованої сульфатної кислоти і додають 17,5 г сухого 1-антрахінонілгідразин-N,N-дисульфонату калію. Масу нагрівають на водяній ванні до 90°C і витримують 2 години. Реакційну масу охолоджують до 60°C і додають ще 10 мл концентрованої сульфатної кислоти і знову охолоджують

Хімічний стакан фіксують на магнітній мішалці, додають 35 мл води і 40 г тонкоподрібненого льоду і повільно приливають реакційну масу, температура не повинна перевищувати 70°C. Суспензію охолоджують до кімнатної температури і фільтрують на воронці Шотта, промивають 40 мл 50%-ної сульфатної кислоти і багатократно заохоложеною водою до нейтральної реакції на універсальний папір. Пасту сушать за 80-90°C.

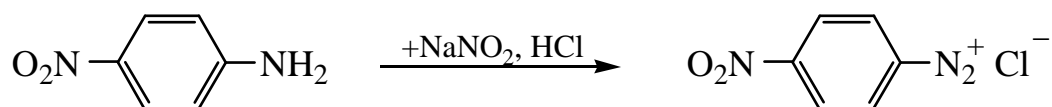
Отримують кристалічний порошок зеленкувато-жовтого кольору. Вихід 6,4 г (79%).

Робота № 3.3

Синтез стійких діазоформ: тетрафлуорборату 4-нітробензендіазонію

та натрій 4-нітробензен-Е-діазотату

3.3.1. Отримання хлориду 4-нітробензендіазонію

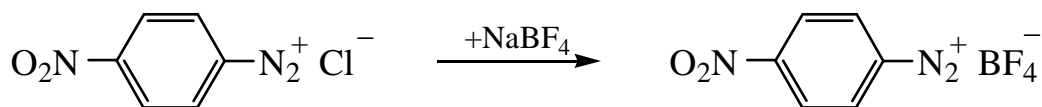


Реактиви, хімічний посуд, обладнання:

| | |
|------------------------|-------------------|
| Хімічна склянка; | 4-Нітроанілін; |
| Ванна для охолодження; | Хлоридна кислота; |
| Термометр; | Нітрит натрію; |
| Магнітна мішалка; | Лід; |
| Йодкрохмальний папір. | |

У хімічну склянку, яку споряджено магнітною мішалкою, термометром, заливають 60 мл води, вносять 5,6 г *n*-нітроаніліну і перемішують протягом 5 хв. Потім до суміші додають 8 мл концентрованої хлоридної кислоти і нагрівають до температури 70°C до повного розчинення. Після цього швидко охолоджують до температури 5°C, додаючи 30 г льоду до реакційної маси. Після переосадження до 4-нітроаніліну швидко додають розчин нітриту натрію (2,65 г нітриту натрію і 6 мл води). Перевіряють надлишок нітритної кислоти. Якщо спостерігається надлишок нітритної кислоти, то через 10 хв. в суміш додають кілька кристаликів сульфамінової кислоти до зникнення надлишку нітритної кислоти.

3.3.2. Отримання тетрафлуороборату 4-нітробензендіазонію



Реактиви, хімічний посуд, обладнання:

| | |
|------------------------|--------------------------|
| Хімічні склянки; | Тетрафлуороборат натрію; |
| Ванна для охолодження; | Активне вугілля; |
| Магнітна мішалка; | Лійка; |
| Колба Бунзена; | Воронка Бюхнера. |

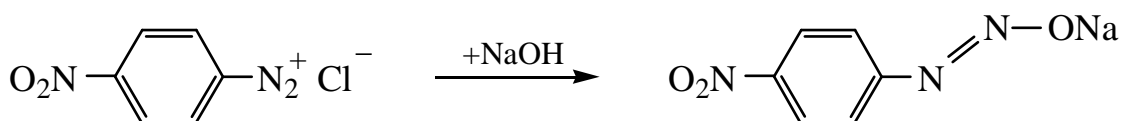
До розчину 4-нітробензендіазоній хлориду додають 2 г активного вугілля і розмішують кілька хвилин.

У хімічній склянці готують розчин тетрафлуороборату натрію. Для цього до 50 мл води додають 5 г NaBF_4 і розмішують до повного розчинення (при необхідності розчин злегка нагрівають). Хімічну склянку поміщають у льодяну ванну на магнітній мішалці. Над склянкою встановлюють лійку з фільтрувальним папером і фільтрують розчин діазосполуки у розчин NaBF_4 .

Осад, що випав, фільтрують на воронці Бюхнера, промивають насиченим розчином NaCl (двічі по 10 мл), 10 мл ізопропілового спирту і висушують на повітрі.

Отримують кристали світло-жовтого кольору. Вихід 4,3 г.

3.3.3. Отримання натрій 4-нітробензен-Е-діазотату



Реактиви, хімічний посуд, обладнання:

| | |
|-------------------|-------------------|
| Хімічні склянки; | Гідроксид натрію; |
| Магнітна мішалка; | Активне вугілля; |
| Лійка; | Колба Бунзена; |
| Воронка Бюхнера. | |

До розчину 4-нітробензендіазоній хлориду додають 2 г активного вугілля і розмішують кілька хвилин.

У хімічну склянку на магнітній мішалці приливають 50 мл 45%-ного розчину NaOH , розчин заходжує до температури не вище 5° . Над хімічною склянкою встановлюють лійку з фільтрувальним папером і фільтрують розчин діазосполуки у розчин NaOH . Після закінчення додавання всього розчину його швидко нагрівають до 40°C і витримують 20 хвилин. До розчину додають NaCl розрахунку 20 г на кожні 100 мл реакційної маси і охолоджують до температури не вище 5°C . Осад, що випав, фільтрують на воронці Бюхнера, промивають насиченим розчином NaCl (3 рази по 10 мл) і висушують на повітрі.

Отримують кристали жовтого кольору. Вихід 4,3 г.