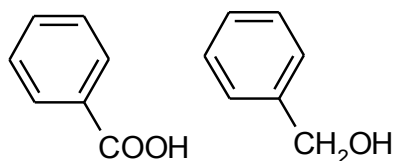
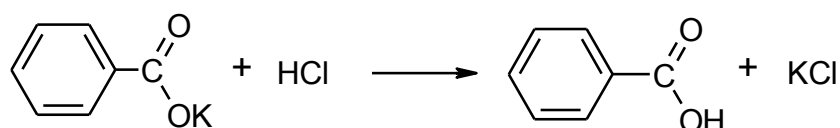
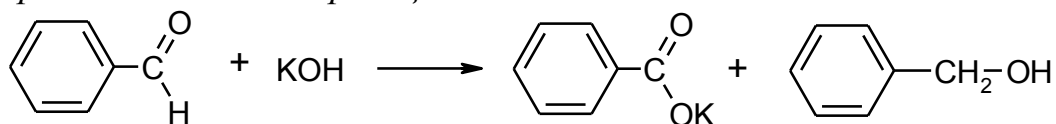


Реакция Канницаро (бензойная кислота и бензиловый спирт)



Уравнения основных реакций:



План работы:

1. Расчет синтеза и оформление лабораторного журнала
2. Подготовка к синтезу: получение реактивов и посуды.
3. Проведение синтеза.
4. Выделение бензинового спирта методом экстракции и его осушка (схема 1).
5. Очистка бензинового спирта методом простой перегонки (схема 2).
6. Выделение бензойной кислоты (схема 3).
7. Очистка бензойной кислоты методом перекристаллизации.
8. Расчет практического выхода.

Реактивы		Посуда	
Бензальдегид	19 мл	Колба плоскодонная 250 мл	1
Гидроксид калия	18 г	Воронка делительная	1
Диэтиловый эфир	45 мл	Колба плоскодонная 100 мл	3
Гидросульфит натрия, 40%-ный раствор	20 мл	Колба Вюрца	1
Карбонат натрия, 1%-ный раствор		Холодильник Либиха	1
Кислота соляная конц.		Воронка капельная	1
Вода дистиллированная		Холодильник воздушный	1
		Аллонж	1
		Термометр	1
		Колба Бунзена	1
		Воронка Бюхнера	1
		Чашка Петри	1
		Стакан химический	2
		Воронка стеклянная	1

1. Расчет синтеза и оформление лабораторного журнала – см. образец в Приложении Б.

2. Прибор для проведения синтеза.

Для проведения реакции используют коническую плоскодонную колбу на 250 мл с пробкой.

3. Проведение синтеза.

В реакционной колбе приготовьте концентрированный раствор щелочи, растворив 18 г гидроксида калия в 12 мл воды, раствор охладите. Небольшими порциями при энергичном перемешивании добавляйте к щелочи 19 мл свежеперегнанного бензальдегида. Закройте колбу пробкой и встряхивайте до образования стойкой эмульсии. Смесь оставьте на 10-12 часов при комнатной температуре (можно оставить смесь до следующего занятия).

4. Выделение бензилового спирта и его сушка.

Выделение бензилового спирта из полученной реакционной смеси производится путем экстракции диэтиловым эфиром (правила проведения экстракции см. раздел «Экстракция»).



Диэтиловый эфир обладает наркотическим действием, поэтому все работы с ним должны проводиться в помещениях, оборудованных вытяжной вентиляцией!

Добавьте к смеси небольшое количество воды до полного растворения осадка. К полученному раствору прилейте ~ 15 мл диэтилового эфира и тщательно перемешайте смесь. При этом в эфирный раствор переходит бензиловый спирт; в водном слое остается калийная соль бензойной кислоты. Полученную смесь вылейте в делительную воронку, после разделения слоев нижний водный слой слейте обратно в коническую колбу через кран делительной воронки, а оставшийся эфирный экстракт бензилового спирта (верхний слой) вылейте через верхнее горло воронки в подготовленную сухую плоскодонную колбу на 100мл с пробкой. Указанную операцию экстракции повторите еще дважды, каждый раз сливая эфирный слой в плоскодонную колбу.



Оставшийся после экстракции водный раствор не выливать!!

Объединенные эфирные экстракты для устранения остатков бензальдегида промойте концентрированным раствором NaHSO_3 (напишите уравнение реакции!), затем 10 %-ным раствором Na_2CO_3 для освобождения от сернистой кислоты, которая может содержаться в растворе гидросульфита натрия (напишите уравнение реакции!). Промытый экстракт осушите добавлением безводного сульфата натрия 15-20 минут.

Далее следует отогнать использованный в качестве экстрагента эфир.



Поскольку пары эфира легко воспламеняются, при работе с эфиром поблизости не должно быть открытого огня!!
Для перегонки используют нагретую водяную баню, в которую периодически доливают горячую воду!

Сборка прибора для отгонки эфира.

Для отгонки эфира используется установка для простой перегонки при атмосферном давлении с постепенным добавлением упариваемого раствора (рис. 27, схема 1).

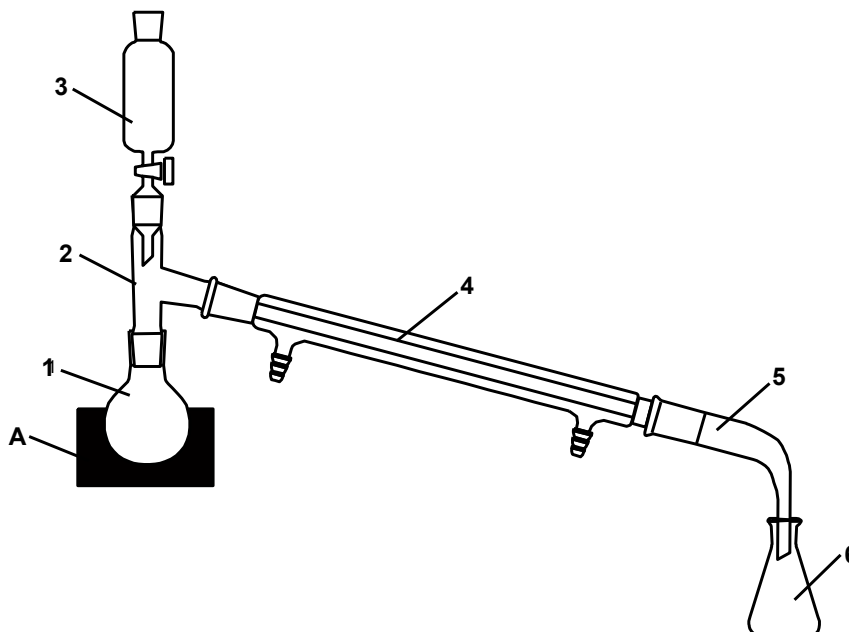


Рисунок 27 – Установка для простой перегонки при атмосферном давлении с постепенным добавлением упариваемого раствора (схема 1):

A – водяная баня; *1* – колба круглодонная, *2* – насадка Вюрца,
3 – капельная воронка, *4* – холодильник Либиха, *5* – аллонж,
6 – колба-приемник

Сухую чистую круглодонную колбу *1* закрепите в двурогой лапке штатива. В горло колбы установите насадку Вюрца *2*, в верхнее отверстие которой вставьте капельную воронку *3*, необходимую для постепенного добавления эфирного раствора в перегонную колбу. На втором штативе с помощью трехрогой лапки закрепите холодильник Либиха *4* с присоединенными к его патрубкам шлангами для подвода и отвода воды. ***Шланги для воды надевайте на холодильник до его соединения с насадкой Вюрца!*** Нижний шланг холодильника подключите к крану, верхний – опустите в канализационный слив. Холодильник соедините с насадкой Вюрца, керн холодильника с помощью аллонжа *5* соедините с колбой-приемником *6*.

При сборке прибора все шлифовые соединения следует герметизировать с помощью смазки для шлифов. Это позволит снизить потери продуктов реакции.

Отгонка эфира. Заполните перегонную колбу 1 на половину объема эфирным экстрактом, оставшийся эфирный экстракт поместите в капельную воронку 3. Подставьте баню с горячей водой А под перегонную колбу. Сразу же начнет отгоняться эфир. По мере отгонки эфира доливайте из капельной воронки порции эфирного экстракта, пока весь эфир не отгонится. В перегонной колбе останется бензиловый спирт.

5. Очистка бензинового спирта методом простой перегонки.

После удаления всего диэтилового эфира водяной холодильник уберите, заменив его на воздушный (рис.28, схема 2). Это необходимо, так как температура кипения бензинового спирта 203–206 °С. Вместо капельной воронки в верхнее горло перегонной колбы установите термометр.

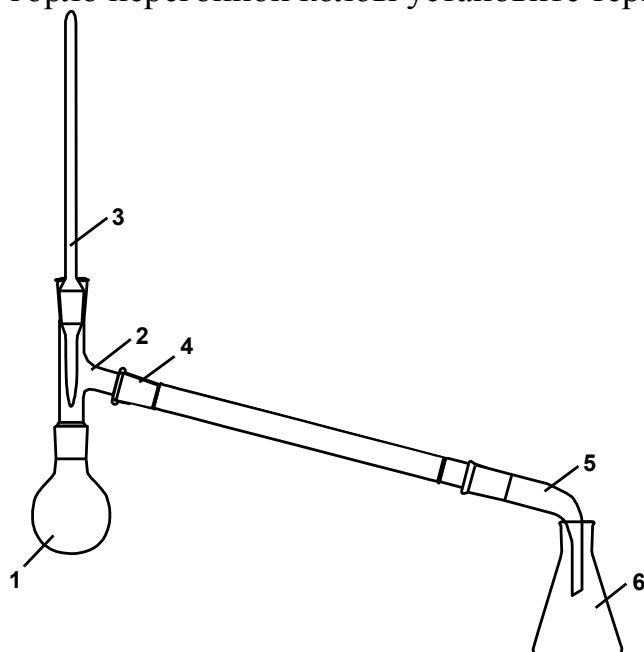


Рисунок 28 – Установка для перегонки высококипящих жидкостей (схема 2):

- 1 – круглодонная колба; 2 – насадка Вюрца; 3 – термометр;
4 – воздушный холодильник; 5 – аллонж;
6 – плоскодонная колба-приемник

Перегонку ведите, осторожно нагревая колбу непосредственно пламенем горелки и собирая фракцию с температурой кипения 203–206 °С.

6. Выделение бензойной кислоты.

Водный слой, оставшийся после экстракции, подкислите соляной кислотой до pH~3. При этом из раствора начнут выпадать белые кристаллы. Содержимое колбы охладите проточной водой, кристаллы бензойной кислоты отфильтруйте на установке для вакуум-фильтрации (рис.29, схема 3), состоящей из колбы Бунзена и воронки Бюхнера (см. раздел «Фильтрация»).

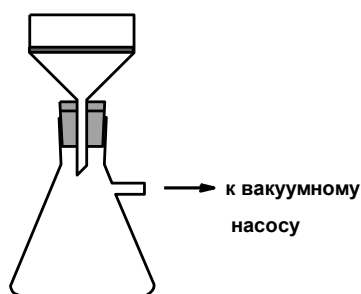


Рисунок 29 – Установка для фильтрации (схема 3)

7. Очистка бензойной кислоты методом перекристаллизации.

Для получения чистого продукта полученные кристаллы перекристаллизуйте из кипящей воды (правила проведения перекристаллизации – см раздел «Кристаллизация»). Выпавшие кристаллы отделите фильтрацией на установке для вакуум-фильтрации (рис.29, схема 3), тщательно отожмите под вакуумом и высушите на воздухе в чашке Петри.

8. Расчет практического выхода.

Измерьте объем полученного бензилового спирта, взвесьте высушенные кристаллы бензойной кислоты и рассчитайте выходы обоих продуктов реакции в процентах от теоретически возможного. Готовые продукты сдайте лаборанту, предварительно показав преподавателю вместе с отчетом.

❧ Вопросы для защиты синтеза:

1. Какие альдегиды способны вступать в реакцию Канниццаро? Могут ли вступать в реакцию Канниццаро алифатические альдегиды?
2. Какие альдегиды могут вступать в реакцию альдольно-кроссоновой конденсации?
3. Напишите схемы реакций, протекающих при действии щелочи на формальдегид, ацетальдегид, пропаналь, бензальдегид, 2,2-диметилпропаналь?
4. Приведите примеры химических реакций, позволяющих разделить смесь бензилового спирта и бензойной кислоты.
5. Почему при обработке реакционной смеси эфиром (среда щелочная) извлекается лишь бензиловый спирт? Что произошло бы при экстракции из кислой среды?
6. Зачем эфирный экстракт промывают раствором бисульфита натрия? Какая реакция при этом происходит? Напишите уравнение реакции.
7. Как проводится экстракция жидкостей из водных растворов? Назовите основные требования, предъявляемые к экстрагентам. Почему для экстракции бензилового спирта применяется диэтиловый эфир? Можно ли использовать в качестве экстрагента ацетон, этиловый спирт, нитробензол?
8. Сушка жидкостей. Какие осушители можно использовать для сушки спиртов?
9. Почему при отгонке диэтилового эфира используется водяной холодильник, а при перегонке бензилового спирта – воздушный?
10. Какова техника безопасности при работе с диэтиловым эфиром?