

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ

«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Кафедра органічної хімії та технології органічних речовин

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

ДО ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

з дисципліни «Хімія каркасних сполук»

для студентів спеціальностей 6.051301 «Хімічна технологія»

денної форми навчання

Розглянуто та затверджено

на засіданні каф. ОХ та ТОР

протокол №1 від 26.08.2012р.

Завідувач кафедри ОХ та ТОР

_____ А.А. Фокін

Київ 2012

Методичні рекомендації по написанню рефератів / Укладач: ст. викл.
Клімко Ю.Є., ас. Левандовський І.А. – Київ: НТУУ «КПІ», 2012. – 26с.

**Гриф надано Вченою радою ХТФ НТУУ «КПІ»
(Протокол № _____ від _____ 201_ р.)**

Методичні рекомендації призначені для виконання лабораторних робіт студентами денної форми навчання кафедри органічної хімії та технології органічних речовин хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут».

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

для студентів

спеціальності 6.051301 «Хімічна технологія»

денної форми навчання

Укладачі: Клімко Ю.Є., ст. викл.
Левандовський І.А., асистент.

Відповідальний редактор: Кушко А.О., ст. викл., к.х.н.
Рецензент: Фокін А.А., проф., д.х.н.

ЗМІСТ.

ВСТУП	4
Лабораторна робота №1. Синтез N-(1-адамантил)гліцину.	6
Лабораторна робота №2. Синтез 2-(1-адамантил)-4-бензиліден-5-оксазолону	9
Лабораторна робота №3. Синтез 2-(1-адамантил)-5(4н)оксазолону	12
Лабораторна робота №4. Синтез 4-гомоадамantanону	14
Лабораторна робота №5 Синтез 2,5-дибром -n-бензохінону	17
Лабораторна робота №6 Синтез 2,5-дибромтрицикло[6.2.2.0 ^{2.7}]-додекадієн-4,9-діону-3,6	19
Лабораторна робота №7 Синтез 1,6-дибромпентацикло-[6.4.0 ^{3.6} .0 ^{4.12} .0 ^{5.9}]-додекадіону-2,7	21
Лабораторна робота №8 Синтез диметилового етеру 1,8-бісгомокубанкарбонової кислоти	23
Література	25

ВСТУП.

Виконання лабораторних робіт органічної хімії має важливе значення для формування теоретичної та практичної підготовки інженера-технолога. Студент має можливість оволодіти найбільш важливими навичками роботи в лабораторії з органічними речовинами. При виконанні лабораторних робіт з органічного синтезу студент вчиться кількісно перетворювати одну речовину в іншу, виділяти її з реакційної суміші, очищати, ідентифікувати, визначати чистоту отриманого продукту.

Методичні рекомендації до лабораторного практикуму з хімії карбасних сполук для студентів спеціальності 6.051301 «Хімічна технологія» вміщують рекомендації та рецептуру проведення синтезів конкретних препаратів, їх виділення, очистки та ідентифікації.

При підготовці до виконання синтезу кожній студент самостійно готує повний протокол роботи, користуючись рецептурним прописом, а також довідковими даними та літературою, наведеними в кінці рекомендацій. Студент повинен опрацювати потрібні розділи теоретичного курсу, виявити основні та побічні реакції, у теоретичній частині протоколу навести механізми відповідних реакцій, скласти таблицю констант речовин, які використовуються в роботі, провести розрахунки кількості необхідних реагентів та навести схему приладу. На підставі рецептурного пропису визначити послідовність виконання експериментальних операцій. Під час синтезу до протоколу заносяться результати спостережень, а також результати зважування, визначення температури кипіння, температури топлення, спектральні дані, розчинність, тощо. Завершується робота розрахунком виходу продукту та зіставленням його з даними пропису, написанням відповідного висновку. Особливу увагу слід звернути на заходи з техніки безпеки. Для перевірки засвоєння матеріалу

належить відповісти на контрольні запитання.

Перед виконанням синтезу проводиться контрольне опитування студентів: обговорюється теоретична частина, перевіряються розрахунки кількостей вихідних речовин, знання плану виконання експерименту, правил техніки безпеки. На цей етап роботи відводиться 30 хв., на складання приладу - 30 хв. На виконання синтезу час визначається згідно рецептурного пропису. Одна академічна година виділяється для захисту лабораторної роботи .

Протягом семестру студент повинен виконати 6-8 синтезів, тому кожне заняття вимагає ретельної підготовки та чіткого планування часу.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №1

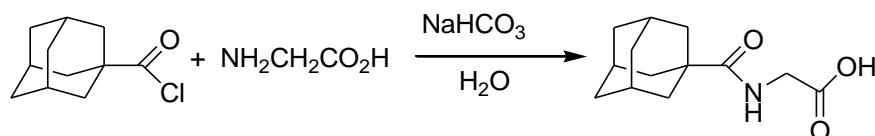
Синтез N-(1-адамантоїл)гліцину

Мета роботи: здійснення синтезу N-ацильованої амінокислоти за реакцією Шоттена-Баумана [1].

Термін виконання: 3 години.

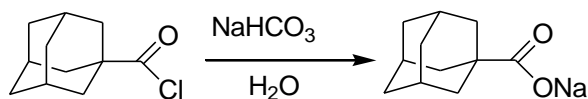
Теоретична частина. Синтезована сполука відноситься до амінокислот ацильованих по атому азоту. Альтернативним методом синтезу подібних сполук є ацилювання естерів амінокислот з наступним гідролізом [2].

Експериментальна частина.



До розчину 3.08 г (0.026 моль) гліцину у 50 мл дистильованої води додають 3.3 г (0.039 моль) бікарбонату натрію. Потім, при перемішуванні та охолодженні водою по краплях додають розчин 2.24 г (0.013 моль) хлорангідриду 1-адамантилкарбонової кислоти в 10 мл сухого диоксану (прим. 1). Періодично вимірюють рН середовища за універсальним індикатором (прим.2). Після завершення додавання хлорангідриду реакційну суміш перемішують ще 1 годину та залишають на ніч при кімнатній температурі. Незначну кількість осаду (прим. 3) відділяють фільтруванням. Фільтрат підкислюють концентрованою соляною кислотою. Осад що випав відфільтровують. Сушать на повітрі при 60⁰ С. Вихід 2.68 г (87%). Т.т. 204⁰С (з етилацетату). ІЧ спектр, ν , см⁻¹: 1750 (C=O), 2870 (COO-H), 1690 (CONH), 3160 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.32-2.11 (м, 15H), 4.32 (д, CH₂, J 6 Гц), 6.91 (т, NH, J 6Гц).

Побічні реакції:



Примітки.

1) Хлорангідрид 1-адамантилкарбонової кислоти синтезують як вказано в роботі [3]. Сухий діоксан приготровляють яв вказано в роботі [4].

2) Якщо рН р реакційної маси стає менше 8, треба додати до розчину невелику кількість кількість NaHCO_3 .

3) Внаслідок побічної рекції гідролізу хлорангідриду утворюється сіль 1-адамантилкарбонової кислоти, що погано розчиняється у водно-диоксановій суміші.

Техніка безпеки. Всі операції виконуються у витяжній шафі. При роботі з концентрованою соляною кислотою треба користуватися захисними рукавичками та окулярами.

Контрольні запитання.

- 1) Які процеси відбуватимуться, якщо рН реакційного середовища стане менше 7 ?
- 2) Наведіть інші приклади реакції Шоттена-Баумана.

Література.

- [1]. Л. Титце, Т. Айхер. Препаративная органическая химия. Москва, «Мир». 2004. С. 155, 354, 387, 405.
- [2]. К.В. Вацуру, Г.Л. Мищенко. Именные реакции в органической химии. Москва, «Мир». 1976. С. 486.

[3]. Tabushi I., Okada T., Aoyama Y., Oda R.,// Tetrahedron Lett.1969.

№14.Р 4069-4072.

Tabushi I., Havuro J., Oda R.// J. Org. Chem. 1968. Vol. 33. №5.

Р. 2108-2109.

[4]. Органикум. Москва, «Мир»

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №2.

Синтез 2-(1-адамантил)-4-бензиліден-5-оксазолону.

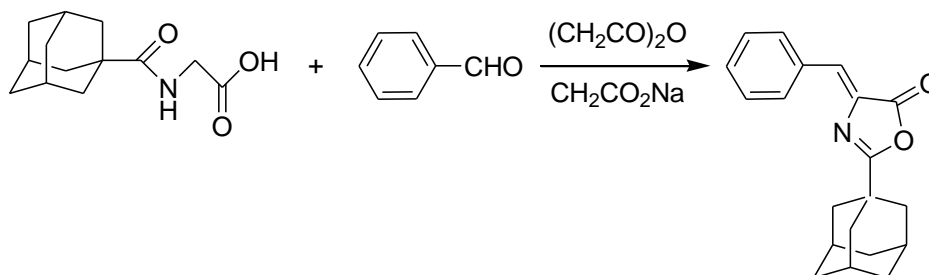
Мета роботи: здійснення синтезу гетероциклу на основі ацильованої амінокислоти.

Термін виконання: 4 години.

Теоретична частина. Синтезована сполука відноситься до п'ятичленних гетероциклів з двома гетероатомами (N, O) [1]. Альтернативним методом синтезу подібних сполук є циклізація за допомогою діциклогексилкарбодіміду [2].

Експериментальна частина.

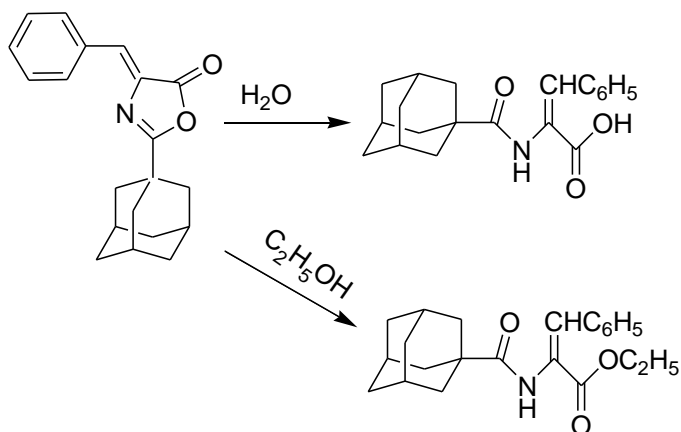
Синтез відбувається за схемою:



Суміш 11.9 г (0.05 моль) N-(1-адамантил)гліцину, 3.0 г (0.037 моль) безводного ацетату натрію, 7.9 г (0.074 моль) свіжоперегнаного бензальдегіду та 13.4 г (0.125 моль) 95%-вого оцтового ангідриду ретельно перемішують при нагріванні на водяній бані впродовж 10-20 хвилин. Потім реакційну суміш кип'ятять протягом однієї години із зворотнім холодильником, охолоджують та залишають у холодильнику на ніч. Випадають жовті кристали. Додають при перемішуванні 12.5 мл холодної води. Осад відділяють фільтруванням на лійці Бюхнера та ретельно промивають холодною водою (прим. 1). Після

висушування у вакуум-ексікаторі над P_2O_5 вага сирого азлактону становить 6.9-7.2 г (74-77%). Т.т. 148-150 $^{\circ}C$ (прим. 2). ІЧ спектр, ν , cm^{-1} : 1760 (C=O), 1650 (C=N). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.79 (с, 6H, AdH), 2.04 (с, 9H, AdH), 7.07 (с, 1H, PhCH), 7.32 (m, 3H, PhH), 7.99 (m, 2H, PhH).

Побічні реакції:



Примітки.

- 1) Якщо надлишок бензальдегіду не повністю відмився водою, для остаточної промивки можна використати 5-10 мл етеру.
- 2) Азлактон можна перекристалізовувати зі спирту, CCl_4 , етилацетату з добавкою петролейного етеру. Якщо використовувати спирт, при тривалому кип'ятінні можливе розкриття азлактонного циклу з утворенням естеру.

Техніка безпеки. Всі операції в даній роботі виконуються у витяжній шафі.

Контрольні запитання.

- 1) Напишіть рівняння реакції N-(1-адамантоїл)гліцину з оцтовим ангідридом.
- 2) Напишіть механізм розкриття азлактонного циклу етанолом.

Література.

[1] Т. Джилкрист. Химия гетероциклических соединений. Москва, «Мир». 1996. 463 с.

К.В. Вацуро, Г.Л. Мищенко. Именные реакции в органической химии. Москва, «Химия». 1976. С. 501.

[2] Вейгнд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. Москва, «Химия». 1969. С. 448.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №3.

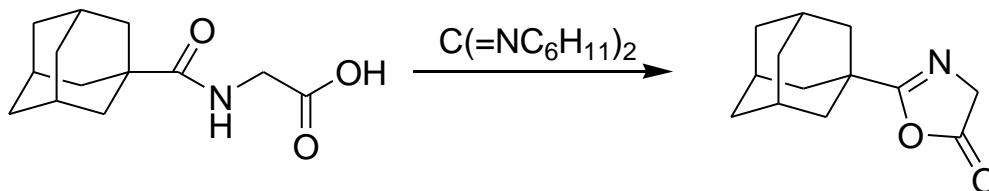
Синтез 2-(1-адамантил)-5(4н)оксазолону

Мета роботи: синтез гетероциклічної сполуки на основі ацильованої амінокислоти.

Термін виконання: 6 годин

Теоретична частина. Синтезована сполука відноситься до п'ятичленних гетероциклів з двома гетеро атомами (N,O) [1]. Альтернативним методом синтезу подібних сполук є конденсація в умовах реакції Ерленмейєра [2].

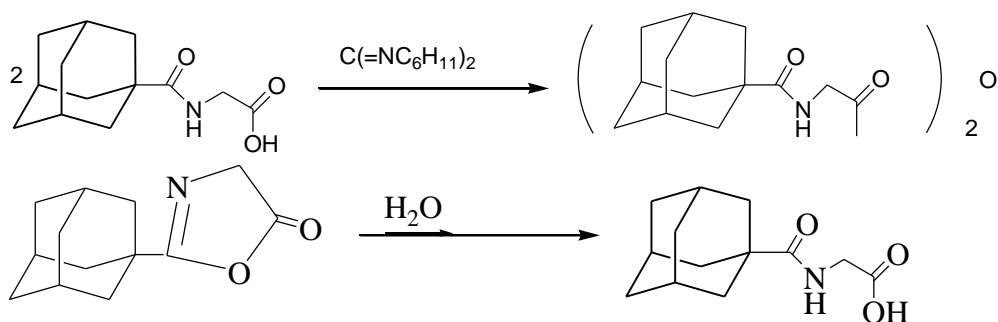
Експериментальна частина.



До розчину 0.92 г (4.4 ммоль) діциклогексилкарбодііміду в 30 мл безводного хлороформу (прим. 1) додають 1.0 г (4.0 ммоль) N-(1-адамантилкарбоніл)гліцину (прим.2) та кип'яють суміш протягом 4 годин. Після охолодження осад діциклогексилсечовини відфільтровують. Розчинник видаляють у вакуумі. До залишку додають 20 мл безводного пентану та кип'яють суміш протягом 5 хвилин. Фільтруванням гарячого розчину виділяють 0,38 г вихідної сполуки з т.топл. 195° С. Фільтрат охолоджують до 0° С. Осад оксазолону що випав відфільтровують та перекристалізують з пентану. Вихід 0.56 г (61%), т.топл. 59-60° С.

ІЧ спектр: ν , cm^{-1} : 1660 (C=N), 1830 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., $(\text{CD}_3)_2\text{C=O}$: 1.3-2.15 м (15H), 4.25 с (CH_2).

Побічні реакції:



Примітки.

- 1) Висушування хлороформу здійснюється шляхом перегонки розчинника над P_2O_5 .
- 2) Синтез N-(1-адамантилкарбоніл)гліцину здійснюється як прописано в роботі №1.

Техніка безпеки. Всі операції в даній роботі виконують у витяжній шафі

Контрольні запитання.

- 1) Напишіть реакцію діциклогексилкарбодііміду з водою. Що утворюється в результаті цієї взаємодії?
- 2) В чому полягає синтез Ерленмейєра?

Література.

- [1]. Т.Джилкріст. Химия гетероциклических соединений . Москва. "Мир". 1996. 469 с.
- [2]. Glasev R.//Tetrahedron. 1979. Vol.35. №20. P.2381-2387.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4.

Синтез 4-гомоадамантанону.

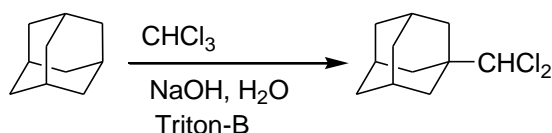
Мета роботи. Синтез проміжного 1-дихлорметиладамантану з використанням дихлоркарбену та каталізатору межфазного переносу. Вивчення реакції розширення циклу в каркасному вуглеводні.

Термін виконання: 43 години.

Теоретична частина. Синтезована сполука відноситься до циклічних кетонів [1]. Альтернативним методом синтезу подібних сполук є розширення циклу в кетонах за допомогою діазометану [2].

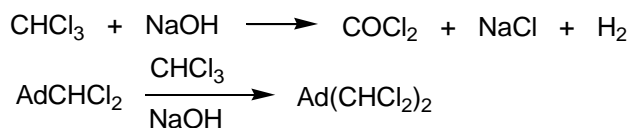
Експериментальна частина.

1.-Дихлорметиладамантан.



До 200 мл 50%-вого водного розчину NaOH (прим.1) при перемішуванні додають розчин 30 г (0.22 моль) адамантану,) 0.5 мл триметилбензиламоній хлориду (тритон-Б) у 270 мл CHCl_3 (прим.2) протягом 2.5 годин при температурі 33-35⁰С. Після додавання всього розчину премішування продовжують протягом ще 2 годин при тій же температурі. Реакційну масу виливають на лід та залишають на ніч. Шар CHCl_3 відділяють, а водяний екстрагують 2 рази по 100 мл хлороформу. Об'єднані органічні шари промивають 1 раз 5%-вим розчином NaCl до нейтральної реакції по універсальному індикаторі. Залишають сушитися над Na_2SO_4 . Розчинник видаляють у вакуумі. До залишку додають 30 мл метанолу та відфільтровують осад адамантану, що не вступив у реакцію. Фільтрат випарюють у вакуумі. Вихід 22.37 г (жовта густа рідина). ГРХ: AdCHCl_2 90.56%, AdH 7.09%, $\text{Ad}(\text{CHCl}_2)_2$ 2.35%.

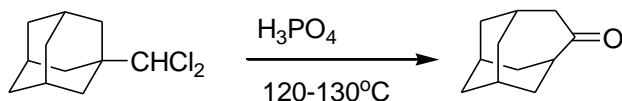
Побічні реакції:



Примітки:

- 1) 200 мл 50%-вого водного розчину NaOH можна отримати, якщо розчинити 150 г NaOH у 150 мл H₂O.
- 2) Для проведення реакції треба взяти літровий 3-х горлий реактор з пропелерною мішалкою, термометром, крапельною воронкою та водяним зворотнім холодильником з газовідвідною трубкою.

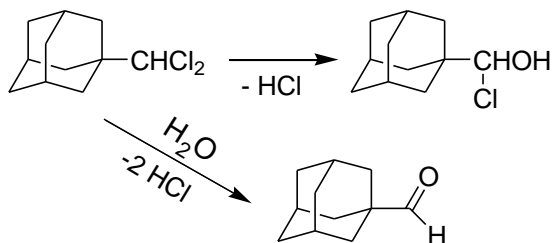
2. 4-Гомоадамантан.



У 3-х горлий реактор ємністю 0.5 л що облаштований мішалкою, термометром та двома зворотніми холодильниками (повітряним та водяним розташованими послідовно) вміщують 10 г (0.046 моль) 1-дихлорметиладамантану та 200 мл 85%-вої орто-фосфорної кислоти. Реакційну суміш витримують при температурі 120-130⁰С 34 години. Після охолодження суміш виливають у 1 літр дистильованої води. Осад що випав фільтрують. Фільтрат екстрагують двічі по 100 мл CHCl₃. Екстракт сушать над сульфатом натрію. Об'єднаний продукт сублимують у вакуумі (2 мм. рт. ст.) (прим. 1, 2). Вихід 3.74 г (49.6%). Т.т. 265-270 ⁰С (метанол-вода).

ІЧ спектр, ν , см⁻¹: 1750 (C=O). ЯМР ¹H, δ , м.д., CDCl₃: 1.4-2.1 (14H), 2.83 (м, 1H), 2.95 (м, 2H, J 4 Гц).

Побічні реакції:



Примітки.

- 1) Продукт добре очищається кип'ятінням з активованим вугіллям в метанолі.
- 2) Продукт також можна очистити колонковою хроматографією на силікагелі. Елюент етер:пентан 1:9.

Техніка безпеки. Всі операції виконують у витяжній шафі. Приготування розчину NaOH та робота з концентрованою ортофосфорною кислотою виконуються в рукавичках та захисних окулярах.

Контрольні запитання.

- 1) Напишіть механізм утворення 1-дихлорметиладамантану.
- 2) Напишіть механізм утворення 4-гомоадамантанону виходячи з адамант анону та діазометану.

Література.

- [1]. Е.И. Багрий. Адамантаны. Москва, «Наука», 1989. С. 182-188.
- [2]. Л. Титце, Т. Айхер. Препаративная органическая химия. Москва, «Мир», 2004. С. 289.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5.

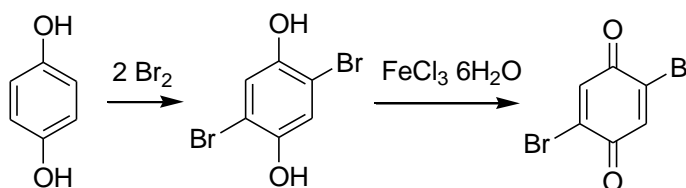
Синтез 2,5-дибром -*p*-бензохінону [1].

Мета роботи: бромовання фенолу та окиснення гідрохінону у хінон [2].

Термін виконання: 15 годин.

Теоретична частина. Синтезовані сполуки відносяться до фенолів та хінонів. Бромовання гідрохінону здійснюється за реакцією S_E в активованих ароматичних сполуках.

Експериментальна частина.



1. До суспензії 22,0 г (0,2 моль) гідрохінону у 200 мл крижаної оцтової кислоти додають по краплинах при перемішуванні 64,0 г (0,40 моль, ~20,5 мл) броду у 20 мл крижаної оцтової кислоти (температура реакційної суміші піднімається до 30°C, утворюється прозорий розчин). Через 5-10 хв. випадає безбарвний осад, після чого реакційну суміш перемішують ще 1 год.

Потім осад відсмоктують та промивають невеликою кількістю крижаної оцтової кислоти. Фільтрат випаровують до половини об'єму, за 12 год. випадає ще деяка кількість продукту. При повторному випарюванні та кристалізації отримують ще небагато продукту. Всього отримують 46,4 г (87%) 2,5-дибромгідрохінону з т. топ. 180-187°C (після кристалізації з крижаної оцтової кислоти т. топл. 188-189°C). Сирий продукт можна використовувати без додаткового очищення.

2. Розчин 27,4 г (102 ммоль) 2,5-дибромгідрокінону, отриманого за методикою **1**, у 800 мл води нагрівають до кипіння та протягом 15 хв. при перемішуванні додають розчин 65,4 г (242 ммоль) гексагідрату хлориду заліза (III) у 140 мл води. Відразу випадає *n*-хінон, який відфільтровують після охолодження реакційної маси до кімн. температури та кристалізують з 800 мл EtOH, при цьому отримують 20,0 г (74%) продукту у вигляді жовтих голок з т. топ. 188-190° С.

ІЧ (KBr): 1770, 1760 cm^{-1} (C=O).

^1H ЯМР (CDCl_3): δ 7,12 (с, C=CH).

Техніка безпеки. Всі операції виконуються у витяжній шафі. При роботі з крижаною оцтовою кислотою та бромом треба користуватися захисними рукавичками та окулярами.

Контрольні запитання.

1. Чому бромовання *n*-гідрокінону іде в *o*-положення до кожної групи -ОН ?
2. Які ще окисники можна використати для отримання кінцевого продукту ?

Література.

- [1]. Bagli J. F., L'Ecuier Ph. Can. J. Chem., 39, 1037 (1961).
- [2]. Houben-Weyl, Bd. VII, 3a-3c.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6.

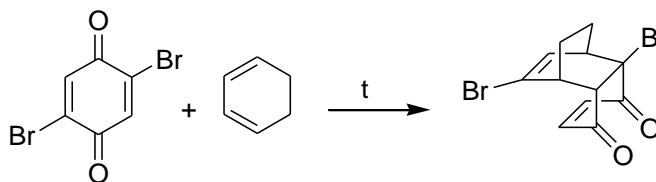
Синтез 2,5-дибромтрицикло[6.2.2.0^{2,7}]додекадієн-4,9-діону-3,6 [1].

Мета роботи: синтез каркасної сполуки за реакцією Дільса-Альдера.

Термін виконання: 6 годин.

Теоретична частина: використання хінонів як дієнофілів у реакції Дільса-Альдера [2], що має велике значення при синтезі антрахінонів [3] з 1,4-нафтохінонів.

Експериментальна частина.



Розчин 10,0 г (37,5 ммоль) 2,5-дибром-*n*-бензохінону та 6,40 г (80 ммоль) циклогексادیєну-1,3 у 20 мл безводного бензолу (*обережно!*) кип'ятять із зворотнім холодильником протягом 3 год.

Після цього розчинник та надлишок циклогексادیєну-1,3 відганяють. Після затирання рідкої олії, що залишилась отримують кристали, які кип'ятять у 100 мл петролейного етеру (40-60°C), відфільтровують осад що не розчинився та охолоджують фільтрат до -10°C. При цьому випадає основна кількість продукту. Операцію повторюють. Концентруванням маточного розчину отримують ще невелику кількість продукту. Всього отримують 10,3 г (78%) аддукту у вигляді безбарвних кристалів з т. топ. 116-118°C.

ІЧ (KBr): 1690, 1670 (C=O), 1600 cm⁻¹ (C=C).

¹H ЯМР (CDCl₃): δ 7,39 (с, 1H, виніл. H), 6,3-6,2 (м, 2H, виніл. H), 3,7-3,1 (м, 3H, головні місткові H та CO-CH), 2,6-1,2 (м, 4H, CH₂-CH₂).

Техніка безпеки. Всі операції виконуються у витяжній шафі. При роботі з бензолом треба користуватися захисними рукавичками та окулярами.

Контрольні запитання.

1. Механізм реакції Дільса-Альдера.
2. Вплив замісників на швидкість реакції Дільса-Альдера.

Література.

- [1]. Gassman P. G., Yamaguchi R. J. Org. Chem., 43, 4654 (1978).
- [2]. Houben-Weyl, Bd. VII,2b, S. 1765.
- [3]. Houben-Weyl, Bd. VII,3c, s. 23.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7.

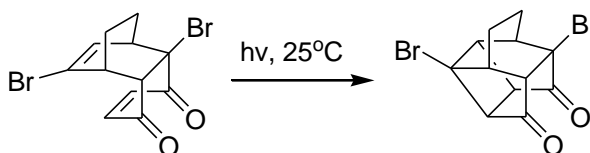
Синтез 1,6-дибромпентацикло[6.4.0^{3.6}.0^{4.12}.0^{5.9}]додекадіону-2,7 [1].

Мета роботи: здійснення фотохімічної реакції, в результаті якої з трициклічної каркасної сполуки утворюється пентациклічна.

Термін виконання: 7 годин.

Теоретична частина. Внутрішньомолекулярне фотохімічне [2+2]-циклоприсєднання [2].

Експериментальна частина.



Розчиняють 10,0 г (29,9 ммоль) дибромдіону в 260 мл зневодненого бензолу (*обережно !*). Розчин насичують азотом в установці для опромінення протягом ~15 хв. та опромінюють при кімн. температурі протягом 5 год, при цьому продукт циклізації частково кристалізується. Його відфільтровують, а фільтрат випаровують приблизно до 30 мл, завдяки чому отримують ще деяку кількість продукту. Всього виділяють 6,40 г (64%) продукту у вигляді жовтуватих кристалів (однорідних по ТШХ: силікагель, CH₂Cl₂) с т. топ. 206-208°C.

Примітки.

1 При опроміненні використовували ртутну лампу високого тиску НРК-125 (фірма Fa. Philips) або TQ-150 (фірма Hanau), фільтр зі скла марки дуран.

2 При опроміненні в толуолі вихід знижується до 41%.

ІЧ (KBr): 1780 см⁻¹ (C=O).

¹H ЯМР (CDCl₃): δ 3,41 (с, шир., 3H), 3,15-3,0 (м, 1H, СН біля

CO та CBr, віднесення ненадійне), 2,5-1,6 (м, 6H, CH+CH₂).

Техніка безпеки. Всі операції виконуються у витяжній шафі. При роботі з бензолом треба користуватися захисними рукавичками та окулярами. УФ-лампу треба закривати нерозорим екраном.

Контрольні запитання.

1. Наведіть інші приклади реакції [2+2] циклоприєднання.
2. Яким правилам підкоряються ці реакції? Наведіть їх.

Література.

1. Gassman P.G., Yamaguchi R.J. J. Org. Chem., 43, 4654 (1978).
2. Oppolzer W. Angew. Chem., 89, 10 (1977). Oppolzer W., Snieskus V. Внутримолекулярные еновые реакции, Angew. Chem., 90, 506 (1978).

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8.

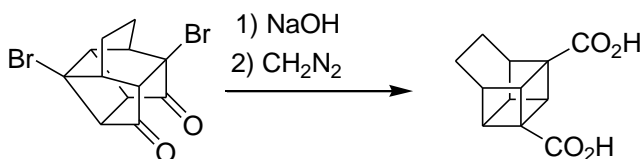
Синтез диметилового етеру 1,8-бісгомокубанкарбонової кислоти [1].

Мета роботи: здійснення перегрупування однієї каркасної системи в іншу.

Термін виконання: 20 год.

Теоретична частина. Перегрупування Фаворського [2] циклічного α -галогенкетону. В данному випадку подвійне звуження п'ятичленного циклу до чотирьох-членного. Отримання діазометану відщепленням ацилу [3] від N-метил-N-нітрозометилмочевини гідроксидом калію у двофазній системі: вода-етер. Метилування карбонової кислоти діазометаном.

Експериментальна частина.



Бромкетон (6,3 г, 18,2 ммоль) нагрівають із зворотнім холодильником у 65 мл 25%-вого NaOH при перемішуванні протягом 2 год. Після охолодження реакційну суміш підкислюють додаванням по краплинах конц. HCl, при цьому температура реакційної маси не повинна перевищувати 5°C. Безбарвний осад що випав відсмоктують, промивають невеликою кількістю води та висушують у вакуумі (вихід 5,4 г). Продукт вносять маленькими порціями при перемішуванні при 0°C в етерний розчин діазометану (виготовленого з 6,2 г, ~60,0 ммоль нітрозометил-сечовини за згальною методикою). При цьому відбувається виділення азоту та утворення прозорого розчину. Після цього розчин перемішують 5 хв. та руйнують надлишок діазометану додаванням 2М оцтової кислоти (очікують припинення виділення азоту).

Водну фазу відокремлюють, органічну промивають водою (30 мл), потім

насиченими розчинами NaHCO_3 та NaCl . Після висушування над MgSO_4 розчинник видаляють у вакуумі, а темну олію що залишилась хроматографують на силікагелі (розмір часток 0,06-0,20 мм, 150 г) сумішшю *n*-гексан-етер 1 : 1 в якості елюенту. Перші фракції вміщують продукт у вигляді безбарвної олії, що при розтиранні з невеликою кількістю *n*-пнтану та охолодженні до -15°C кристалізується. Вихід 2,6 г (58%) продукту з т. топ. $54-56^\circ\text{C}$ (контроль по ТШХ).

ІЧ (KBr): 1725 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).

^1H ЯМР (CDCl_3): δ 3,73, 3,70 (с, 3H, COOCH_3), 3,5-2,85 (м, 6H, циклобутил. CH), 1,54 (с, шир., 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$).

Техніка безпеки. Всі операції виконуються у витяжній шафі. При роботі з концентрованою соляною кислотою та лугом треба користуватися захисними рукавичками та окулярами.

Контрольні запитання.

- 1) Наведіть механізм перегрупування та псевдо- перегрупування Фаворського.
- 2) Для чого ще використовують діазометан в синтезі? Наведіть приклади.

Література.

1. Gassman P.G., Yamaguchi R.J. J. Org. Chem., 43, 4654 (1978).
2. Stevens T. S., Watts W. E. Selected Molecular Rearrangements, p. 131 и сл., Van Nostrand Reinhold Company, London – New York –

ЛІТЕРАТУРА.

- 1) H. Stetter, Angew. Chemie, 1954, **66**, 217.
- 2) H. Stetter, Angew. Chemie, 1962, **74**, 361.
- 3) R.C.Fort, P.v.R. Schleyer, Chem. Reviews, 1964, **64**, 222.
- 4) R.C.Fort, Adamantane. The Chemistry of Diamond Molecules.
Marsel Dekker, Inc. New York, 1976, 400 pp.
- 5) G. A. Olah, P.v.R. Schleyer, editors. Carbonium ions. J. Willey, New York,
p.1837.
- 6) Е.И. Багрий, Адамантаны. Наука, Москва, 1989, 264 с.
- 7) G. A. Olah, editor. Cage Hydrocarbons, J. Willey, New York, 1990, 432 p.
- 8) С.Д. Исаев, А.Г. Юрченко, Вестник КПИ, сер. хим. маш. и техноло-
гии, **15**, 1978, с. 3-7.
- 9) Ингольд К., Теоретические основы органической химии, пер. с англ.,
М., 1973.
- 10) Fokin A.A., Shubina T.E. Gunchenko P.A., Isaev S.D., Yurcenko A.G.
Schreiner P.R., J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, pp. 10718-10727.
- 11) И.А. Левандовский, Д.И. Шарапа, О.А. Черенкова, А.В. Гайдай,
Т.Е. Шубина. Химия D₃-трисгомокубана. Успехи химии, 2010, т. 79,
№11, с. 989.
- 12) Органикум. Практикум по органической химии. – М.: Мир, 1979.
Ч.І – 453 с.; -Ч.2 – 442 с.
- 13) Справочник химика. – 2-е изд.-М.: Химия, 1964. – Т.2.- 1167 с.

- 14) Гордон Л., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976. – 310 с.
- 15) Практикум по органической химии, под ред. Н.С. Зефирова. – М.:
Бином, 2010. – 568 с.
- 16) Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. – М.: Мир,
2004.- 704 с.
- 17) Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. –
М.: Химия, 1969. - 944 с.