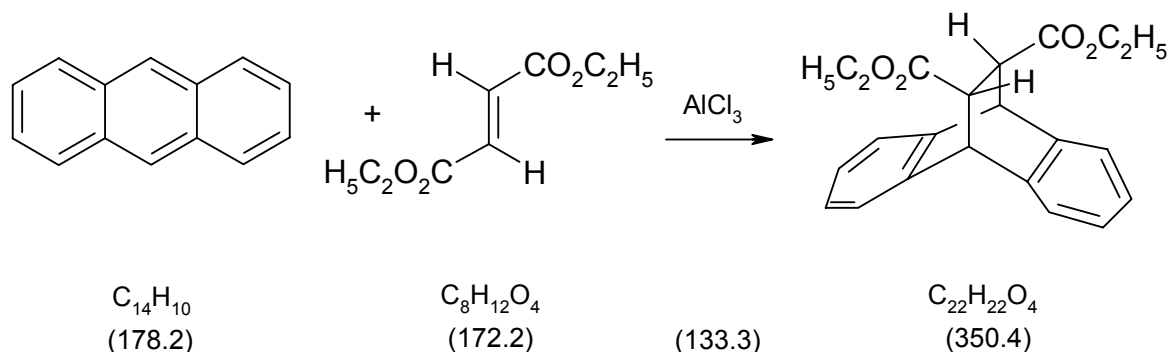


3010 Синтез диэтилового эфира 9,10-дигидро-9,10-этанокантрацен-11,12-транс-дикарбоновой кислоты



Литература

P. Yates, P. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4436

Классификация

Типы реакций и классы соединений

циклоприсоединение, реакция Дильса - Альдера
 алкен, ароматические соединения, эфир карбоновой кислоты, диен, диенофил,
 кислотный катализатор

Методы работы

Работа в сухой среде, нагревание с обратным холодильником перемешивание на магнитной мешалке, фильтрование, перекристаллизация, выпаривание на роторном испарителе, использование ледяной бани, нагревание на масляной бане

Методика (размер загрузки 100 ммоль)

Оборудование

1000 мл трехгорлая колба, переходник со стеклянного шлифа на резиновый шланг, оборудование для работы с защитным газом, обратный холодильник, осушительная трубка, пенный измеритель потока, воронка для порошка, магнитная мешалка с якорем и возможностью нагрева, роторный испаритель ледяная баня, эксикатор, масляная баня

Реагенты

антрацен ($T_{пл}$ 215-217 °C)	17.8 г (100 ммоль)
диэтиловый эфир фумаровой кислоты ($T_{кип}$ 219 °C)	17.2 г (16.4 мл, 100 ммоль)
хлорид алюминия (безводный)	13.3 г (100 ммоль)
циклогексан (безводный) ($T_{кип}$ 81 °C)	500 мл
циклогексан ($T_{кип}$ 81 °C)	200 мл
десятиводный карбонат натрия	24.9 г (150 ммоль)
карбонат натрия (безводный)	25.0 г (236 ммоль)
этанол ($T_{кип}$ 78 °C)	150 мл

Реакция

Реакционная установка состоит из хорошо высушенной 1000 мл трехгорлой колбы, оснащенной обратным холодильником, осушительной трубкой и якорем для магнитной мешалки. На оставшееся свободное горло колбы помещают переходник, шланг от которого соединяют с системой подачи азота. Этот переходник потом заменяют стеклянной пробкой после добавления хлорида алюминия. Реакционную систему наполняют азотом. Затем в колбе при перемешивании растворяют 17.8 г (100 ммоль) антрацена и 17.2 г (16.4 мл, 100 ммоль) диэтилового эфира фумаровой кислоты в 500 мл абсолютированном циклогексане. После охлаждения на ледяной бане добавляют через воронку 13.3 г (100 ммоль) безводного хлорида алюминия под потоком азота. Реакционную смесь нагревают с обратным холодильником в течение 4 часов.

Выделение продукта**Обработка реакционной смеси**

Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, затем добавляют 24.9 г (150 ммоль) карбоната натрия. Осушительную трубку затегают на измеритель потока, заполненный парафиновым маслом, и смесь перемешивают до окончания выделения газа. Затем добавляют 25 г (236 ммоль) карбоната натрия (безводный). Смесь перемешивают в течение 10 минут. Твердую фазу отфильтровывают и промывают порциями циклогексана (общий объем 200 мл). Растворитель выпаривают на роторном испарителе. Оставшийся в колбе твердый остаток сушат в эксикаторе.

Выход неочищенного продукта: 32.6 г

Неочищенный продукт перекристаллизовывают из 150 мл этанола.

Выход: 30.8 г (87.9 ммоль, 88%); бесцветные кристаллы, $T_{пл}$ 103 °C

Комментарии

Выход строко зависит от качества хлорида алюминия. Хлорид алюминия очень гигроскопичный, следовательно, колбу с $AlCl_3$ необходимо закрыть сразу же после извлечения необходимого количества реагента. Добавление хлорида алюминия в колбу необходимо проводить как можно быстрее и в атмосфере азота.

Организация сбора и удаления отходов**Рециклизация**

Выпаренный циклогексан собирают и перегоняют.

Этанол из маточного раствора выпаривают, собирают и перегоняют.

Управление отходами

Отход	Тип емкости для слива
Отфильтрованный осадок	Твердый отход, не содержит ртути
Маточный раствор	Органические растворители, не содержат галоген

Время

7 часов

Перерыв

После фильтрования

Степень сложности

Средняя

Методика (размер загрузки 10 ммоль)**Оборудование**

100 мл трехгорлая колба, переходник со стеклянного шлифа на резиновый шланг, оборудование для работы с защитным газом, обратный холодильник, осушительная трубка, пенный измеритель потока, воронка для порошка, магнитная мешалка с якорем и возможностью нагрева, роторный испаритель ледяная баня, эксикатор, масляная баня

Реагенты

антрацен ($T_{пл}$ 215-217 °C)	1.78 г (10.0 ммоль)
диэтиловый эфир фумаровой кислоты ($T_{кип}$ 219 °C)	1.72 г (1.64 мл, 10.0 ммоль)
хлорид алюминия (безводный)	1.33 г (10.0 ммоль)
циклогексан (безводный) ($T_{кип}$ 81 °C)	50 мл
циклогексан ($T_{кип}$ 81 °C)	20 мл
десятиводный карбонат натрия	2.49 г (15.0 ммоль)
карбонат натрия (безводный)	2.5 г (23.6 ммоль)
этанол ($T_{кип}$ 78 °C)	15 мл

Реакция

Реакционная установка состоит из хорошо высушенной 100 мл трехгорлой колбы, оснащенной обратным холодильником, осушительной трубкой и якорем для магнитной мешалки. На оставшееся свободное горло колбы помещают переходник, шланг от которого соединяют с системой подачи азота. Этот переходник потом заменяют стеклянной пробкой после добавления хлорида алюминия. Реакционную систему наполняют азотом. Затем в колбе при перемешивании растворяют 1.78 г (10.0 ммоль) антрацена и 1.72 г (1.64 мл, 10.0 ммоль) диэтилового эфира фумаровой кислоты в 50 мл абсолютном циклогексане. После охлаждения на ледяной бане добавляют через воронку 1.33 г (10.0 ммоль) безводного хлорида алюминия под потоком азота. Реакционную смесь нагревают с обратным холодильником в течение 4 часов.

Выделение продукта**Обработка реакционной смеси**

Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, затем добавляют 2.49 г (15.0 ммоль) карбоната натрия. Осушительную трубку затыкают на измеритель потока,

заполненный парафиновым маслом, и смесь перемешивают до окончания выделения газа. Затем добавляют 2.5 г (23.6 ммоль) карбоната натрия (безводный). Смесь перемешивают в течение 10 минут. Твердую фазу отфильтровывают и промывают порциями циклогексана (общий объем 20 мл). Растворитель выпаривают на роторном испарителе. Оставшийся в колбе твердый остаток сушат в эксикаторе.

Выход неочищенного продукта: 3.18 г

Неочищенный продукт перекристаллизовывают из 150 мл этанола.

Выход: 3.00 г (8.56 ммоль, 86%); бесцветные кристаллы, $T_{пл}$ 103 °C

Комментарии

Выход строко зависит от качества хлорида алюминия. Хлорид алюминия очень гигроскопичный, следовательно, колбу с $AlCl_3$ необходимо закрыть сразу же после извлечения необходимого количества реагента. Добавление хлорида алюминия в колбу необходимо проводить как можно быстрее и в атмосфере азота.

Организация сбора и удаления отходов

Рециклизация

Выпаренный циклогексан собирают и перегоняют.

Этанол из маточного раствора выпаривают, собирают и перегоняют.

Управление отходами

Отход	Тип емкости для слива
Отфильтрованный осадок	Твердый отход, не содержит ртуть
Маточный раствор	Органические растворители, не содержат галоген

Время

6 часов

Перерыв

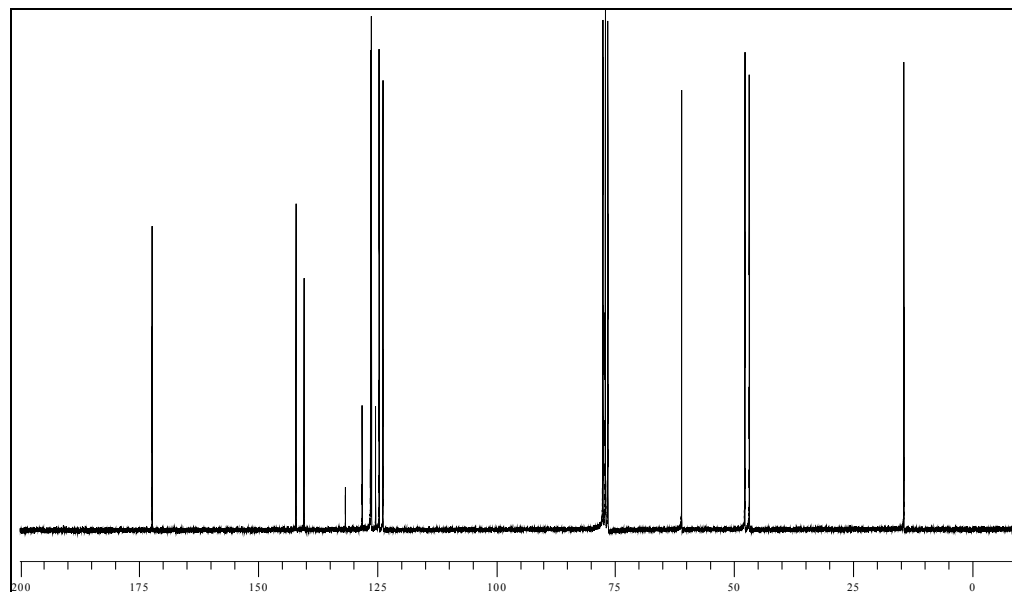
После фильтрования

Степень сложности

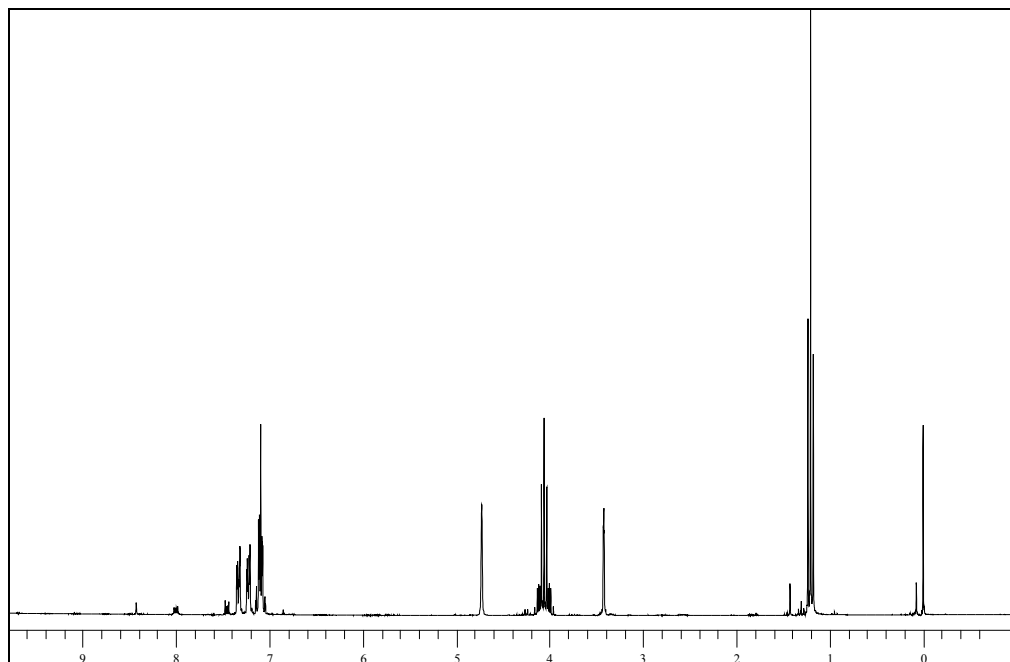
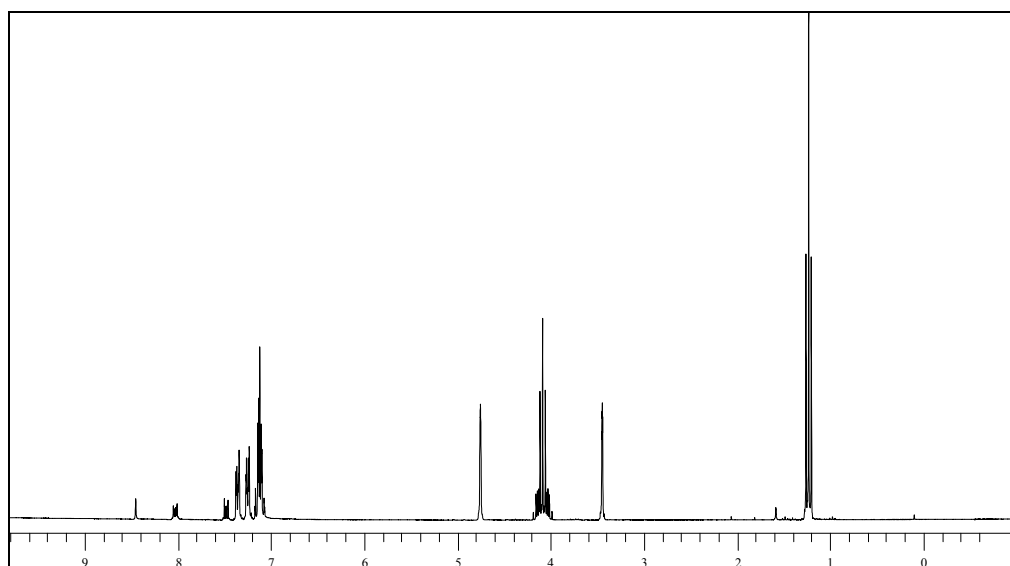
Средняя

Анализ

^{13}C ЯМР спектр чистого продукта (62.5 МГц, CDCl_3)

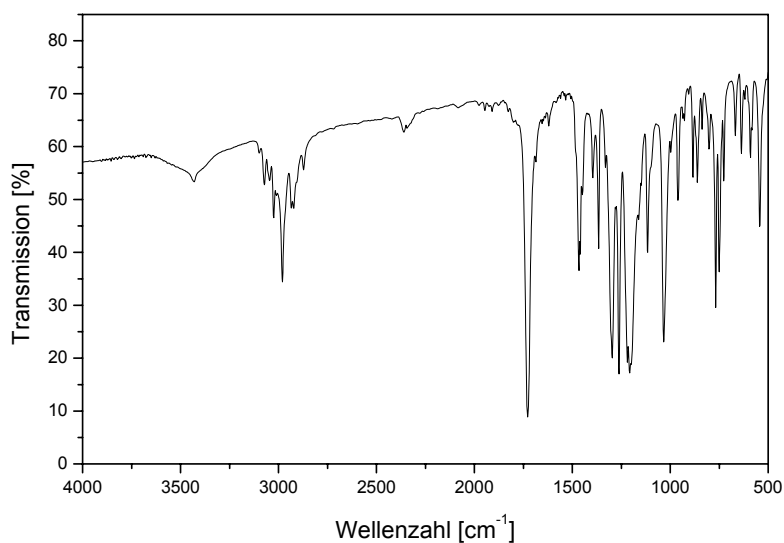
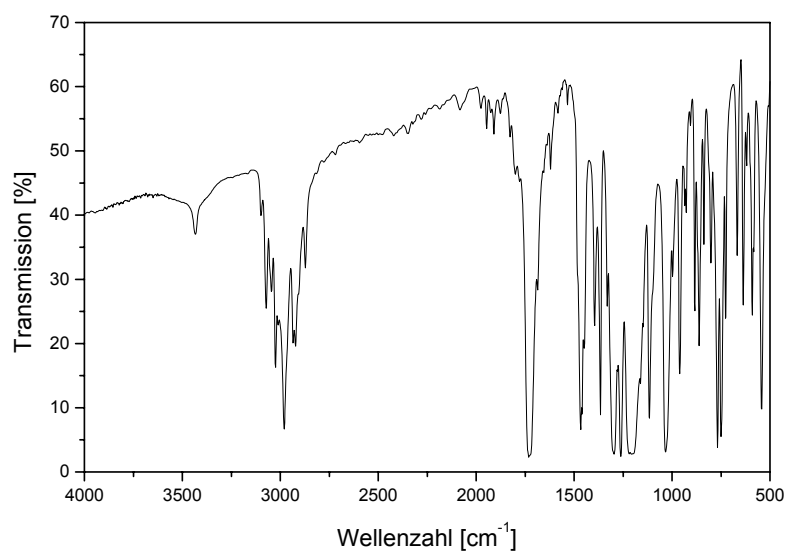


δ (ppm)	Отнесение
14.2	CH_3
46.7	$\text{CH}-\text{CH}$ аром
47.7	$\text{CH}-\text{COO}$
60.9	$\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
123.8, 124.5, 126.2, 126.3, 140.3, 142.0	CH аром
172.3	COO
76.5-77.5	растворитель

^1H ЯМР спектр неочищенного продукта (250 МГц, CDCl_3) **^1H ЯМР спектр чистого продукта (250 МГц, CDCl_3)**

δ (ppm)	Мультиплетность	Количество H	Отнесение
1.23	t, $^3J=7.2$ Гц	6	CH_3
3.45	M	2	CH-COO
4.08	M	4	CH_2
4.75	M	2	CH-C аром
7.09-7.38	m	8	CH аром

Сигнал при $\delta > 7.4$ относится к оставшемуся антрацену.

ИК спектр неочищенного продукта (KBr)**ИК спектр чистого продукта (KBr)**

(cm^{-1})	Отнесение
3074, 3026	C-H- валентное, аром
2981, 2935, 2897	C-H- валентное, алкан
1739	C=O- валентное, эфир
1467	C=C- валентное, аром