

ХИМИЯ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДРЕВЕСИНЫ

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

**Санкт-Петербург
2016**

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

Кафедра органической химии

ХИМИЯ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДРЕВЕСИНЫ

Лабораторные работы

**Направление 180301 «Химическая технология»
Профиль «Химическая технология органических веществ»**

**Санкт-Петербург
2016**

Химия экстрактивных веществ древесины: лабораторные работы / сост. Л.М. Попова, А.В. Курзин, А.Н. Евдокимов, С.В. Вершилов; ВШТЭ СПб ГУПТД. – СПб., 2016. – 49 с.

Лабораторные работы являются практической частью к учебному пособию «Химия и технология органических веществ на основе побочных продуктов ЦБП». В них приведены методики выделения и очистки индивидуальных смоляных кислот, а также оригинальные синтезы различных производных на основе смоляных кислот (канифоли). Рассмотрены методы получения широкого спектра производных жирных кислот таллового масла. Для большого числа соединений приведены аналитические данные и спектральные характеристики.

Лабораторные работы предназначены для студентов Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД, направление подготовки 180301 «Химическая технология».

Рецензент: канд. хим. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленной технологии и дизайна Радин М.А.

Подготовлены и рекомендованы к печати кафедрой органической химии СПбГТУ РП (протокол № 5 от 03.11.2015 г.)

Утверждены учебно-методической комиссией института технологии СПбГТУ РП (протокол № 2 от 06.11.2015 г.)

Редактор и корректор Т.А.Смирнова
Техн. редактор Л.Я.Титова

Темплан 2016 г., поз. 39

Подп. к печати. 06.05.16.. Формат 60х84/16. Бумага тип. № 1.
Печать офсетная. Объем 3,25 печ.л. 3,25 уч.-изд.л. Тираж 100 экз.
Изд. № 39. Цена «С». Заказ

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД, 198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.

© Высшая школа технологии и энергетики
СПб ГУПТД, 2016

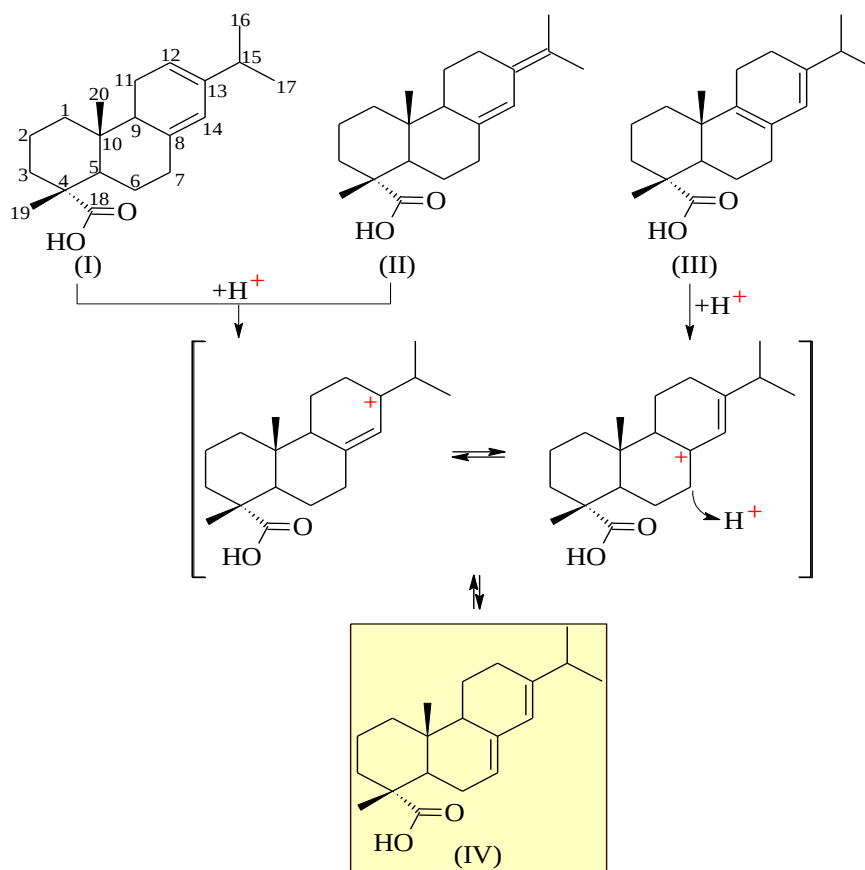
© Попова Л.М., Курзин А.В., Евдокимов А.Н.,
Вершилов С.В., 2016

Часть 1. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ КАНИФОЛИ И ЕЕ КОМПОНЕНТОВ

Лабораторная работа № 1

Выделение абиеетиновой кислоты из талловой канифоли

Кислотная изомеризация кислот абиеетинового типа



I стадия. *Изомеризация канифоли*

Реагенты

Талловая канифоль
Этанол
Соляная кислота
Аргон

Приборы

Колба круглодонная на 500 мл
Обратный холодильник
Термометр, 0-150°C
Склянка Тищенко
Газоотводная трубка
Механическая мешалка
Электроплитка
Водяная баня

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и газоотводной трубкой, помещают 25 г предварительно измельченной талловой канифоли, затем при интенсивном перемешивании добавляют 75 мл этанола и 5 мл конц. соляной

кислоты под аргоновой подушкой (для контроля за скоростью потока газа используют склянку Тищенко, соединенную с системой через обратный холодильник). Реакционную смесь кипятят в течение 2 ч. По окончании процесса изомеризации реакционная масса становится прозрачной, причем цвет раствора изменяется от светло-желтого до темно-желтых оттенков.

II стадия. *Отгонка смеси растворителей с водяным паром*

Реагенты	Приборы
Реакционная масса с I стадии	Колба круглодонная на 500 мл
	Холодильник Либиха
	Аллонж
	Приемник на 250 мл
	Механическая мешалка
	Электроплитка
	Паровик
	Воронка Бюхнера
	Колба Бунзена

Реакционную колбу с изомеризатом охлаждают до 40°C, затем отсоединяют аргоновую продувку, механическую мешалку, термометр, заменяют обратный холодильник на холодильник Либиха, подсоединяют паровик и с водяным паром отгоняют растворитель (этанол, пары соляной кислоты). В результате удаления из системы растворителя начинается выделение твердой фазы изомеризата в виде воскообразных комочков желтого цвета. По окончании отгонки установку разбирают, а изомеризованную канифоль отделяют на воронке Бюхнера.

III стадия. *Промывка изомеризованной канифоли от остатков соляной кислоты и этилового спирта*

Реагенты	Приборы
Изомеризованная канифоль со II стадии	Делительная воронка на 500 мл
Диэтиловый эфир	Химический стакан на 250 мл
Дистиллированная вода	Колба Эрленмейера на 100 мл
Na ₂ SO ₄ прок.	Делительная воронка
	Стеклянная пробка

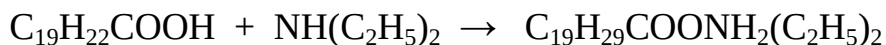
Отфильтрованную канифоль переносят в делительную воронку, закрепляют лапкой на штативе и добавляют 100 мл диэтилового эфира. Воронку осторожно встряхивают несколько раз до полного растворения изомеризата, после чего эфирный раствор промывают 60 мл дистиллированной воды. Когда эмульсия расслоится, водную фазу (нижний слой) отделяют и повторяют операцию промывки свежей порцией воды еще 2 раза, затем промытый эфирный раствор переносят в колбу Эрленмейера, засыпают сульфат натрия и сушат.

IV стадия. *Очистка диэтиламина методом простой перегонки*

Реагенты	Приборы
Диэтиламин	Колба круглодонная на 100 мл Термометр, 0-150°С Холодильник Либиха Насадка Вюрца Аллонж Приемник на 100 мл Электроплитка Водяная баня

В круглодонную колбу на 100 мл помещают 50 мл диэтиламина и 3...4 «кипелки» и проводят простую перегонку диэтиламина. Диметиламин – бесцветная жидкость с резким запахом, т. кип. 55,5°С, n_D^{20} 1,3860.

V стадия. *Получение абиетата диэтиламмония*



Реагенты	Приборы
Высушенная канифоль с III стадии Диэтиламин	Колба Эрленмейера на 100 мл Коническая воронка Стеклянная палочка

После высушивания изомеризованную канифоль со *стадии III* отфильтровывают на конической воронке от сульфата натрия, затем к раствору при комнатной температуре осторожно добавляют 8 мл свежеперегнанного диэтиламина и перемешивают стеклянной палочкой, после чего колбу закрывают пробкой и помещают в морозильную камеру. Примерно через 1 сутки из раствора начинают выпадать игольчатые кристаллы абиетата диэтиламмония.

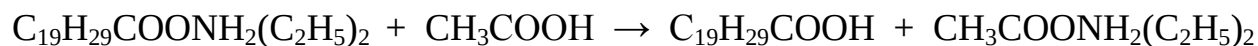
VI стадия. *Выделение и очистка абиетата диэтиламина*

Реагенты	Приборы
Абиеатат диэтиламмония с V стадии Петролейный эфир (фр. 70 – 100°С) Гексан (охлажд.)	Колба Эрленмейера на 250 мл Химический стакан на 250 мл Мерный стакан на на 100 мл Воронка Бюхнера Колба Бунзена Фильтр Шотта Электроплитка Водяная баня

Выпавшие кристаллы абиетата диэтиламмония отфильтровывают на воронки Бюхнера и промывают небольшими порциями охлажденным гексаном до исчезновения запаха диэтиламина. Затем промытую соль

переносят в колбу Эрленмейера и перекристаллизовывают абиеат диэтиламмония из горячего петролейного эфира не менее 3-х раз, после чего очищенную соль отделяют от маточного раствора на фильтре Шотта, промывают гексаном и сушат в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 .

VII стадия. *Получение абиеиновой кислоты путем разложения абиеата диэтиламмония*



Реагенты	Приборы
Высушенный абиеат диэтиламмония с VI стадии	Химический стакан на 750 мл
Дистиллированная вода	Мерный стакан на на 500 мл
Ледяная уксусная кислота	Цилиндр на 50 мл
	Воронка Бюхнера
	Колба Бунзена
	Механическая мешалка

Высушенную соль абиеата диэтиламмония взвешивают и рассчитывают по уравнению реакции необходимое количество ледяной уксусной кислоты. Затем соль переносят в химический стакан с 700 мл теплой дистиллированной воды и перемешивают механической мешалкой до полного растворения, после чего медленно небольшими порциями добавляют ледяную уксусную кислоту. Выпадает белый творожистый осадок абиеиновой кислоты, которую отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают дистиллированной водой и сушат сначала на воздухе, затем в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 .

VIII стадия. *Перекристаллизация абиеиновой кислоты*

Реагенты	Приборы
Сырец абиеиновой кислоты с VII стадии	Колба Эрленмейера на 100 мл
Этанол	Обратный холодильник
P_2O_5	Химический стакан на 250 мл
	Мерный стакан на на 100 мл
	Коническая воронка
	Фильтр Шотта
	Электроплитка
	Водяная баня
	Механическая мешалка

Высушенную абиеиновую кислоту переносят в круглодонную колбу на 100 мл, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, добавляют небольшое количество этанола и начинают нагревать на водяной бане, постепенно добавляя этанол (около 50 мл) через обратный холодильник до полного растворения всей кислоты. Затем горячий раствор фильтруют

через складчатый фильтр в химический стакан. Выпадают белые кристаллы абиеиновой кислоты, которую отфильтровывают на фильтре Шотта, промывают дистиллированной водой и сушат сначала на воздухе, затем в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 . Выход: 8,6 г (29%), бесцветные кристаллы т. пл. 154...162°C. R_f 0,45 ($C_6H_{12}-CH_2Cl_2-CH_3COCH_3$, 1:1:0,5). Спектр ИК (пленка), cm^{-1} : 3425 (ν_{OH}), 3065–2535 (ν_{C-H}), 1695, 1630 ($\nu_{C=O}$). УФ спектр (EtOH), нм (lg ϵ): 228 (5,62) 242 (4,64). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 0,83 (с. 3H, $C^{20}H_3$), 1,00, 1,21, 1,26, 1,28, 2,85 (с. 1H, $C^{15}H$), 2,90 (с. 1H, $C^{15}H$), 5,38 (с. 1H, C^7H), 5,77 (с. 1H, $C^{14}H$), 6,88 (с. 1H, $C^{14}H$), 7,01 (д. 1H, $C^{12}H$), 7,15 (д. 1H, $C^{11}H$), 7,17 (д. 1H, $C^{11}H$).

Лабораторная работа № 2

Методы обессеривания талловой канифоли

Окислительно-экстракционный способ обессеривания

Реагенты	Приборы
Талловая канифоль	Колба плоскодонная на 500 мл
Растворитель	Обратный холодильник
Пероксид водорода 30%-ный	Термометр, 0...100°C
водн. р-р	Воронка Бюхнера
Эфир гликоля	Колба Бунзена
Дистиллированная вода	Электроплитка

В плоскодонной колбе на 500 мл, снабженной обратным холодильником, к 100 г измельченной талловой канифоли (содержание общей серы 915 ppm) добавляют 200 мл соответствующего растворителя (ацетон, ацетонитрил, 2-пропанол, *N*-метилпирролидон, монометиловый эфир этиленгликоля, моноэтиловый эфир этиленгликоля, 1-метокси-2-пропанол). Полученную массу интенсивно перемешивают до полного растворения твердых частиц канифоли. Температуру процесса поддерживают в пределах от 40 до 50°C.

К полученному раствору добавляют 20 г раствора пероксида водорода (28-30%) и перемешивают в течение 0,5...5 ч при температуре 10...45°C. По окончании реакцию массу тщательно отфильтровывают. Полученную канифоль, которую полностью не высушивают, далее подвергают экстракции от сульфонов и сульфоксидов водными растворами соответствующего растворителя. Экстракцию, как и окисление, проводят в открытой емкости без использования конденсирующих элементов (холодильника) и без использования инертной атмосферы. К полученной порошкообразной «окисленной» канифоли добавляют 100 г смеси эфир гликоля : вода в соотношении 60:40% (масс.). Суспензию перемешивают в течение 8-15 ч при температуре 15...30°C, отфильтровывают и направляют на вторую стадию экстракции, в которой используют то же количество смеси эфир гликоля:вода в соотношении 50:50. На третьей стадии используют соотношение эфир

гликоля:вода - 40:60. По окончании канифоль промывают водой и сушат в вакууме при 40°C в течение суток. В результате обессеренная талловая канифоль представляет собой рассыпчатый порошок снежно-белого цвета, без запаха. Выходы очищенной канифоли: 85...89% (содержание общей серы по классам представлено в табл. 1).

Таблица 1

Окислительно-экстракционный метод очистки талловой канифоли
«Sylvaros 85» (содержание $S_{\text{общ.}}$ 915 ppm)

№ п/п	Растворитель	Оптимальные условия обессеривания		Содержание, ppm		
		$t_{\text{ок.}}/t_{\text{экстр.}}, ^\circ\text{C}$	$\tau_{\text{ок.}}/\tau_{\text{экстр.}}, \text{ч}$	$S_{\text{сульфид.}}$	$S_{\text{сульфоксид.}}$	$S_{\text{общ.}}$
1	2-Пропанол	20-40/15-25	3/15	20	25	85
2	Ацетон	10-15/20-25	1/8	10	15	75
3	Уксусная кислота	15-20/20-25	0,5/8	10	17	65
4	N-метилпирролидон	20-25/20-25	5/12	15	15	83
5	2-Метоксиэтанол	25-45/20-30	3/10	12	20	80
6	2-Этоксиэтанол	25-45/20-30	3/10	15	23	80
7	1-Метокси-2-пропанол	25-45/20-30	3/10	13	20	75

Экстракционный способ обессеривания

Реагенты

Талловая канифоль
Растворитель
Дистиллированная вода

Приборы

Колба плоскодонная на 400 мл
Обратный холодильник
Термометр, 0-100°C
Воронка Бюхнера
Колба Бунзена
Электроплитка

В круглодонной колбе на 400 мл, снабженной обратным холодильником, смешивают 200 г канифоли (содержание общей серы 915 ppm) с 80 г уксусной кислоты и кипятят 30 мин. После чего смесь выдерживают в холодильнике в течение 26 ч. Выпавшие кристаллы тщательно отделяют от маточного раствора. Далее канифоль промывают водой и сушат в вакууме. Выход очищенной канифоли: 85 г (содержание серы 185 ppm).

Аналогично осуществляют обессеривание канифоли перекристаллизацией из ацетона, ацетонитрила, ДМФА, 2-метоксиэтанола, 2-этоксиэтанола, 1-метокси-2-пропанола и их водных растворов. Выходы очищенной канифоли и содержание общей серы в ней приведены в табл. 2.

Образец канифоли, полученный после четырехкратной перекристаллизации из уксусной кислоты, перемешивают с 100 г 50%-ного раствора 2-этоксиэтанола в течение 1 ч, а затем отделяют и снова промывают водой (3 x 200 мл) и сушат в вакууме при 40°C. Выход очищенной канифоли: 130 г (содержание общей серы 47 ppm).

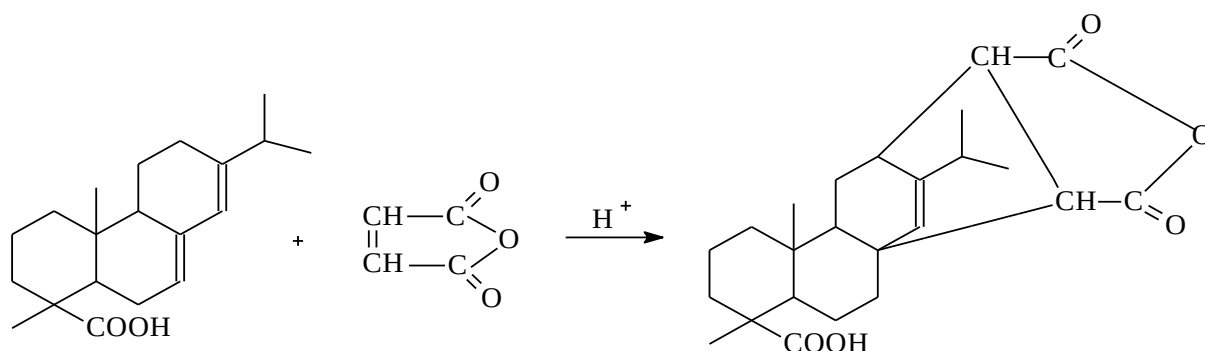
Таблица 2

Десульфирование образца талловой канифоли «Sylvaros 85» экстракционным методом (содержание $S_{\text{общ.}}$ 915 ppm)

Растворитель	Выход, %	Содержание $S_{\text{общ.}}$, ppm
Ацетон	80	680
Этилацетат	75	610
Ацетон	45	630
Этилацетат	52	590
Ацетонитрил	<25	320
ДМФА	15	370
20%-ный водный раствор ДМФА	75	660
2-Метоксиэтанол	21	420
50%-ный водный раствор 2-метоксиэтанола	89	490
2-Этоксиэтанол	35	415
50%-ный водный раствор 2-этоксиэтанола	84	480
1-Метокси-2-пропанол	20	365
50%-ный водный раствор 1-метокси-2-пропанола	86	460

Лабораторная работа № 3

Получение малеопимарового аддукта талловой канифоли



Реагенты
Талловая канифоль
Малеиновый ангидрид
Серная кислота 4 капли
Толуол

Приборы
Колба трехгорлая круглодонная на 100 мл
Обратный холодильник
Термометр, 0...150°C

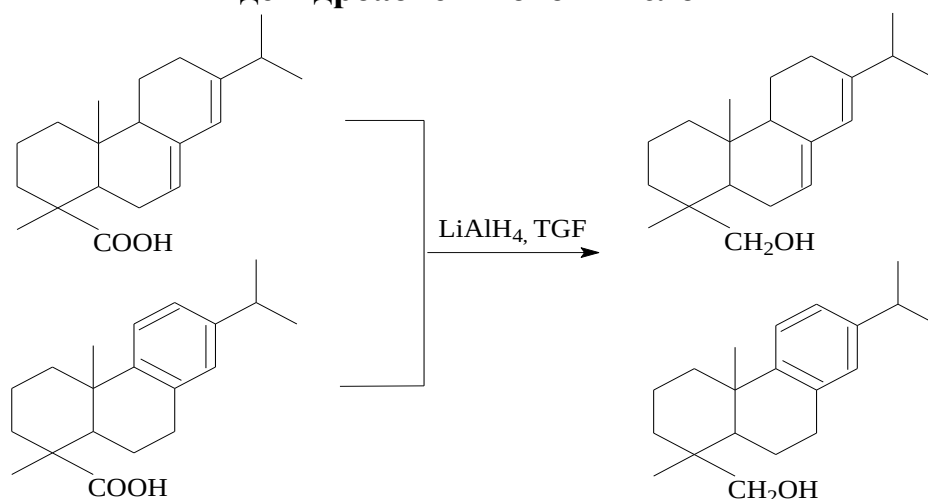
Дистиллированная вода
Аргон
Na₂SO₄.прок.
P₂O₅

Склянка Тищенко
Газоотводная трубка
Делительная воронка
Электроплитка
Масляная баня

К 10 г (33 ммоль) талловой канифоли прибавляют 3,5 г (35 ммоль) малеинового ангидрида, 4 капли концентрированной H₂SO₄, загружают в трехгорлую колбу с мешалкой, продувают аргон и нагревают на масляной бане при температуре 120°C в течение 12 ч. Реакцию контролируют с помощью тонкослойной хроматографии (элюент C₆H₁₂-CH₂Cl₂-CH₃COCH₃, 1:1:0,5). Реакционную массу растворяют в 40 мл толуола и наблюдают постепенное растворение аддукта при 80°C. Промывают полученный продукт горячей дистиллированной водой с температурой 70...80°C (140 мл) до pH 4. Затем отделяют органический слой и высушивают над прокаленным Na₂SO₄. Отгоняют растворитель (толуол). Сушат полученный продукт в вакууме на P₂O₅. Выход 7,96 г (60%). R_f 0,60; 0,68 (C₆H₁₂-CH₂Cl₂-CH₃COCH₃, 1:1:0,5). Спектр ИК (пленка), см⁻¹: 2865, 2950 (ν_{CH}); 1690, 1780 (ν_{C=O}). УФ спектр: 224 нм (5,75), 244 нм (5,51). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0,60 (с. 3H, C²⁰H₃), 0,99 (д. J=7 Гц, 6H, C^{22,23}H₃), 1,16 (с. 3H, C¹⁹H₃), 1,21; 1,22; 1,25; 1,27; 3,10 (д.д. J=8 Гц и J=3 Гц, 1H, ¹⁶H), 5,54 (с. 1H, ¹⁴H), 6,44 (с. 1H, ¹⁴H), 6,88 (с. 1H, ¹⁴H), 7,00 (д. 1H, ¹²H), 7,16 (д. 1H, ¹²H).

Лабораторная работа № 4

Синтез абиетинола и дегидроабиетинола восстановлением абиетиновой и дегидроабиетиновой кислоты



Реагенты

Смесь АК и ДАК
LiAlH₄
Тетрагидрофуран

Приборы

Колба трехгорлая круглодонная на 100 мл
Обратный холодильник

Диэтиловый эфир
NaOH 15%-ный водн.р-р
NaHCO₃ 5%-ный водн.р-р
Na₂SO₄ прок.

Термометр, 0...150°C
Склянка Тищенко
Газоотводная трубка
Делительная воронка
Электроплитка
Масляная баня

В круглодонную колбу загружают 0,63 г (17 ммоль) алюмогидрид лития в 10 мл тетрагидрофурана (ТГФ). Далее тпо каплям подают раствор 5,2 г (17 ммоль) смеси АК и ДеАК в 15 мл ТГФ при перемешивании в течение 30 мин. Затем реакционную массу нагревают 1,5 ч при температуре 105...113°C, далее реакционную массу охлаждают до 25°C и выдерживают еще 16 ч. По истечении этого времени последовательно добавляют 1 мл воды, 1,5 мл 15%-ного NaOH, затем еще 3 мл воды, после чего 1 раз экстрагируют 50 мл диэтилового эфира. Промывают 5%-ным раствором NaHCO₃, затем водой до pH 7. Органический слой отделяют и сушат над прокаленным сульфатом натрия. Выход продукта – смеси абиетинола и дегидроабиетинола 0,84 г (18%).

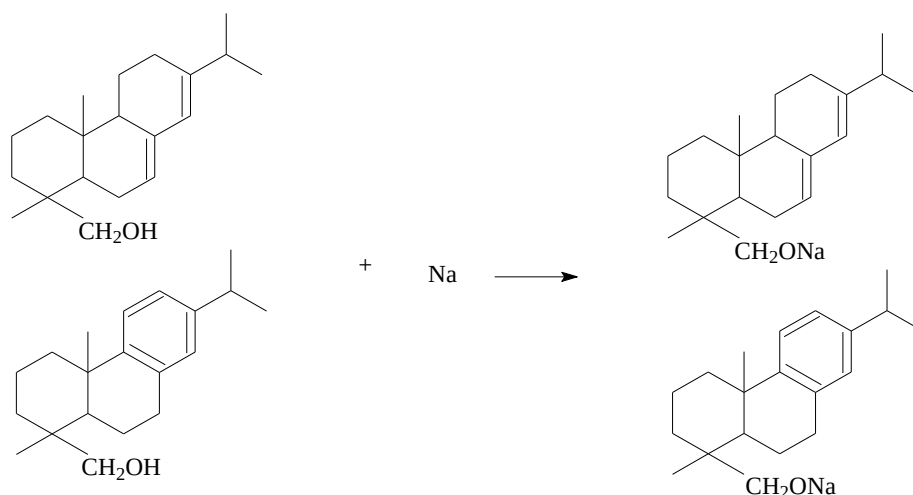
Абиетинол (абиета-7,13-диен-18-ол), Спектр ИК: $\nu_{\text{макс.}}$ (KBr) см⁻¹: 3422, 1459, 1384, 1041. Спектр ¹H-ЯМР (CDCl₃). δ , м.д.: 0,84 (с, 3H, 20-Me), 0,88 (с, 3H, 19-Me), 1,01 (д, 3H, $J = 7,0$ Гц, i-Pr.), 1,02 (д, 3H, $J = 7,0$ Гц, i-Pr.), 2,22 (септ, 1H, $J = 7,0$ Гц, 15-H), 3,13 (д, 1H, $J = 11,0$ Гц, 18-H), 3,36 (д, 1H, $J = 11,0$ Гц, 18-H), 5,39 (бр.с, 1H, 7-H), 5,77 (с, 1H, 14-H); DI-MS: m/z (%) 288 (M⁺; 100), 273 (8), 257 (23), 245 (13), 69 (35).

Дегидроабиетинол (абиета-8,11,13-триен-18-ол). Спектр ИК: $\nu_{\text{макс.}}$ (KBr) см⁻¹: 3421, 1043, 824. ¹H-ЯМР (CDCl₃) δ , м.д.: 0,89 (с, 3H, 20-Me), 1,21 (с, 3H, 19-Me), 1,22 (д, 6H, $J = 7,0$ Гц, i-Pr.), 2,83 (септ, 1H, $J = 7,0$ Гц, 15-H), 3,23 (д, 1H, $J = 11,0$ Гц, 18-H), 3,47 (д, 1H, $J = 11,0$ Гц, 18-H), 6,88 (с, 1H, 14-H); 6,98 (д, 1H, $J = 8,2$ Гц, 12-H), 7,18 (д, 1H, $J = 8,2$ Гц, 11-H); DI-MS: m/z (%) 286 (M⁺; 74), 271(100), 253 (90), 69 (15).

Лабораторная работа № 5

Синтез 18-(перфторгептаноилноил)-7,13-абиетадиена и -8,11,13-абиетатриена

I стадия. *Синтеза алкоголятов натрия 7,13-абиетадиен-18-ола и 8,11,13-абиетатриен-18-ола*



Реагенты

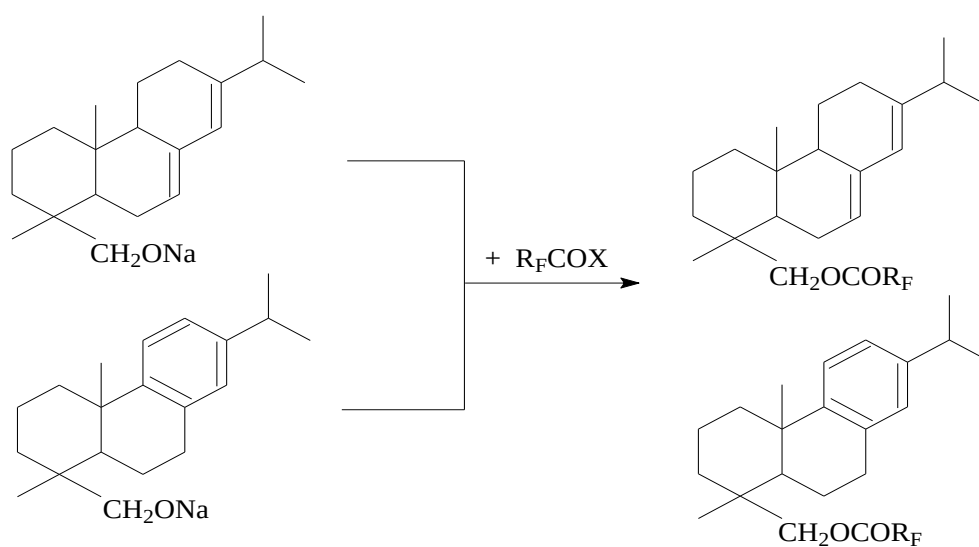
Смесь абиетинола и
дегидроабиетинола
Na металлич.
Толуол абс.

Приборы

Колба трехгорлая плоскодонная на
100 мл
Обратный холодильник
Термометр, 0...150°C
Магнитная мешалка
Электроплитка

К 1,68 г (5,8 ммоль) смеси абиетинола и дегидроабиетинола в 10 мл абс.толуола добавляют 0,2 г (8,7 ммоль) металлического натрия и перемешивают сначала при комнатной температуре 8...10 ч, а затем при 80°C до полного растворения натрия.

II стадия. *Синтез перфторалкилсодержащих эфиров абиетинола и дегидроабиетинола*



Реагенты

Алкоголяты натрия абиетинола и дегидроабиетинола со стадии 1
Фторангидрид перфторпеларгоновой кислоты
X113
Дистиллированная вода
Диэтиловый эфир
Na₂SO₄ прок.
Аргон

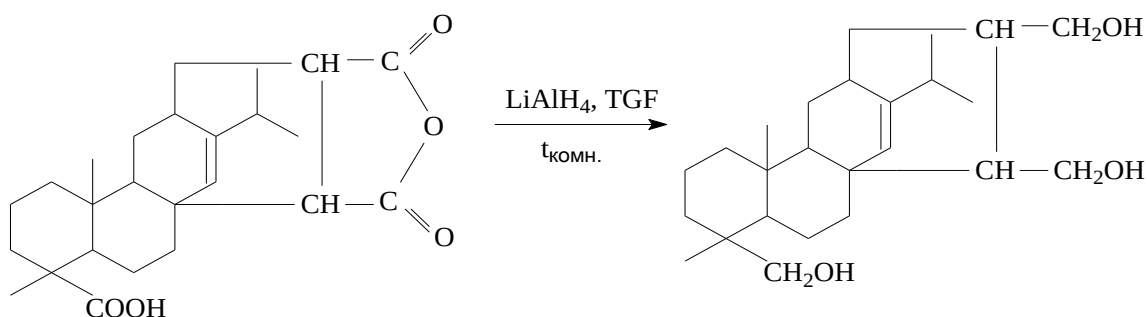
Приборы

Колба трехгорлая круглодонная на 100 мл
Обратный холодильник
Термометр, 0...150°C
Склянка Тищенко
Газоотводная трубка
Делительная воронка
Электроплитка
Масляная баня

К алкоголятам абиетинола и дегидроабиетинола с I стадии добавляют 22 мл хладона 113, 2,0 г (5.5 ммоль) фторангидрида перфторпеларгоновой кислоты и выдерживают при интенсивном перемешивании при 85...90°C в течение 7...8 ч. Контроль за ходом реакции проводят методом ТСХ. По окончании реакцию смесь переносят в воду, полученный продукт экстрагируют (3×20 мл) диэтиловым эфиром, промывают до pH 7, сушат прокаленным Na₂SO₄ и отгоняют растворитель, остаток выдерживают в вакууме над P₂O₅. Выход: 1,37 г (53%). ИК спектр (KF), см⁻¹: 1720 (ν_{C=O}); 2865, 2950 (ν_{CH}). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (J, Гц): 0,85 с C²⁰H₃, 1,21 с C¹⁹H₃, 1,25 м C²H₅, 2,80 септ C¹⁵H, 2,87 с C¹⁵H, 4,14 C¹⁸H₂, 5,38 с C⁷H, 5,76 с C¹⁴H, 6,87 с C¹⁴H, 6,96 д C¹²H, 7,15 д C¹¹H. Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.д.: -76,77 CF₃-CF₂ (3F), -78,19 CF₃-CF₂ (2F), -79,28 с. -CF₂-CF₂-CF₂ (6F), -126,36 д. -CF₂-CO (2F).

Лабораторная работа № 6

Получение триола восстановлением малеопимаровой кислоты



Реагенты

Малеопимаровая кислота
LiAlH₄
ТГФ
Диэтиловый эфир
Дистилл. вода
H₂SO₄ 1M
Na₂SO₄ прок.
P₂O₅

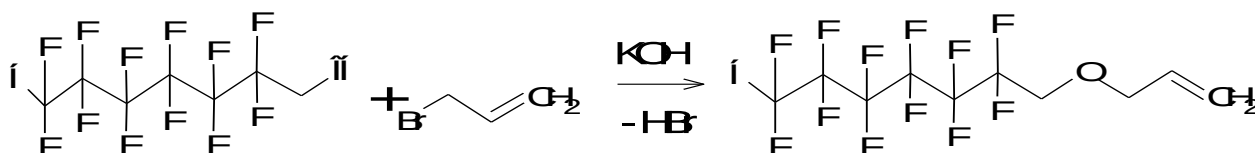
Приборы

Колба трехгорлая круглодонная на 100 мл
Обратный холодильник
Капельная воронка
Термометр, 0...100°C
Делительная воронка
Электроплитка

Раствор 2,74 г (6,8 ммоль) малеопимаровой кислоты в 20 мл ТГФ добавляют по каплям к смеси 0,8 г (20 ммоль) алюмогидрида лития в 15 мл ТГФ при интенсивном перемешивании при комнатной температуре в течение 1 ч, после чего выдерживают сутки. Контроль за ходом реакции осуществляют методом ТСХ. Затем реакционную смесь разлагают при перемешивании, медленно по каплям добавляя 43 мл воды и 36 мл 1М Н₂SO₄. Далее целевой продукт экстрагируют диэтиловым эфиром (3×30 мл), органический слой промывают дистиллированной водой и сушат прокаленным Na₂SO₄. Растворитель отгоняют, продукт сушат в вакууме над Р₂О₅. Выход: 2,35 г (95%), т.пл. 40°С. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (J, Гц): 0,68 с (3Н, С¹⁸Н₃), 0,79 с (3Н, С¹⁹Н₃), 0,89 м (1Н, Н⁵), 1,08 д (3Н, С¹⁴Н₃, 6,8), 1,09 д (3Н, С¹⁵Н₃, 6,8), 1,20 м (1Н, Н⁴), 1,28 м (2Н, Н⁷, Н^{8a}), 1,4 м (6Н, Н^{4a}, Н⁵, Н⁶, Н⁷, Н⁹, Н¹⁰), 1,58 м (2Н, Н⁶, Н⁹), 1,69 д. д. д. (1Н, Н⁴, 12,6, 9,8, 2,8), 1,82 д. т (1Н, Н¹, J_{1,2} = J_{1,17B} 10, J_{1,17A} 3), 2,08 м (1Н, Н¹⁰), 2,19 м (1Н, Н²), 2,27 д. септета (1Н, Н¹³, J_{13,11} 1.3), 2,52 м (1Н, Н³), 3,08 д (1Н, Н²⁰, 11.3), 3,29 т (1Н, Н¹⁷, J_{17A,1} = J_{17A,17B} 10), 3,38 д (1Н, Н²⁰), 3,39 м (1Н, Н¹⁶), 3,70 м (1Н, Н¹⁶), 3,71 д. д (1Н, Н¹⁷), 5,42 с (1Н, Н¹¹). Спектр ЯМР ¹³С, δ_С, м.д.: 16,7 (С¹⁸), 18,3 (С¹⁹), 18,4 (С⁶), 20,5 (С⁹), 20,9 (С¹⁵), 21,7 (С¹⁴), 31,3 (С⁴), 34,4 (С¹³), 36,4 (С⁷), 37,4 (С¹⁰), 38,2 (С⁸), 38,5 (С³), 39,1 (С^{4b}), 40,1 (С⁵), 41,1 (С^{10a}), 46,5 (С²), 48,9 (С^{8a}), 55,5 (С¹), 56,6 (С^{4a}), 61,2 (С¹⁷), 65,2 (С¹⁶), 72,1 (С²⁰), 126,2 (С¹¹), 148,8 (С¹²).

Лабораторная работа № 7

Синтез 6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11-додекафтор-4-оксаундек-1-ена



Реагенты

2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Додекафтор-1-гептанол
Аллилбромид
Дистилл.вода
KOH
1,4-Диоксан
Na₂SO₄ прок.

Приборы

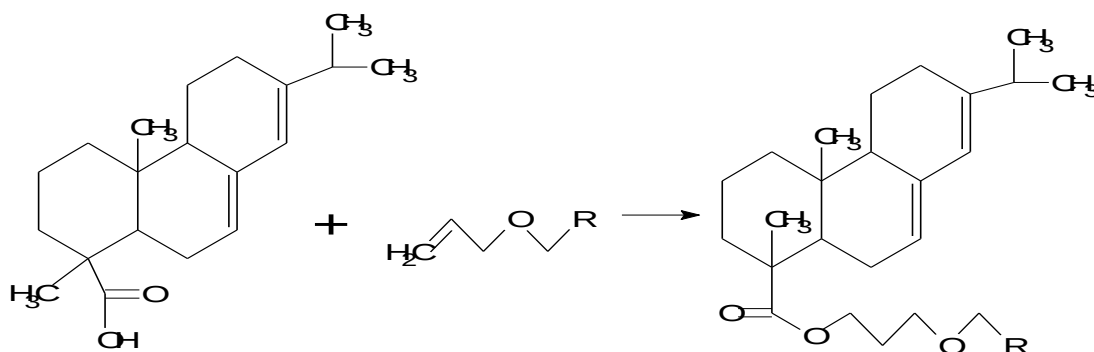
Колба трехгорлая круглодонная на 500 мл
Обратный холодильник
Капельная воронка
Термометр, 0...150°С
Механическая мешалка
Гидравлический затвор
Делительная воронка
Электроплитка
Масляная баня

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, контрольной склянкой с глицерином и капельной воронкой, загружают раствор 18,0 г (0,31 моль) гидроксида калия в 90 мл воды, затем

добавляют по каплям 102,25 г (0,31 моль) 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафтор-1-гептанола при интенсивном перемешивании при комнатной температуре в течение 30 мин. Наблюдают небольшой разогрев смеси. К полученному раствору прибавляют 42 г (0,34 моль) аллилбромид при перемешивании за 5...10 мин и 10 мл 1,4-диоксана. Реакционную смесь нагревают постепенно, поднимая температуру до 95-100°C, и выдерживают в течение 17 ч. Температуру и скорость перемешивания поддерживают таким образом, что конденсация паров происходит в нижней части холодильника. Органический слой отделяют, промывают водой (3 x 100 мл), осушают прокаленным Na_2SO_4 . Высушенный продукт фильтруют и перегоняют. Выход: 108,6 г (94,3%), бесцветная подвижная жидкость со специфическим запахом, т.кип. 139...142°C. ИК спектр (пленка), см^{-1} : 1121 – 1198 (ν_{CF}); 1257 ($\nu_{\text{C-O-C}}$); 1602 ($\nu_{\text{C=C}}$); 2861; 2889; 2932; 2983 ($\nu_{\text{C-H}}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,11; 0,89; 1,29; 2,03; 2,37 2,76; 2,92; 3,54; 3,73; 3,94 т OC^5H_2 ; 4,07 и 4,16 C^3H_2 ; 4,31; 5,27; 5,30; 5,31; 5,37 C^1H_2 ; 5,85; 5,95 д C^2H ; 6,05 т.т. $J_1=53$ Гц, $J_2=6$ Гц; 7,28; 7,38. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: – 137,57 д $J=42$ Гц $\text{C}^{11}\text{F}_2\text{H}$; – 130,01 C^{10}F_2 ; – 124,02 C^9F_2 ; – 123,85 C^8F_2 ; – 122,85 C^7F_2 ; – 122,58 $\text{C}^6\text{F}_2\text{CH}_2$.

Лабораторная работа № 8

Синтез 3-(1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-додекафторгептокса)пропилабиетата



Реагенты

Абиетиновая кислота
6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11-
Додекафтор-4-оксаундек-1-ена
 H_2SO_4
 KOH
Дихлорметан
Дистилл. вода
 Na_2SO_4 прок.
 P_2O_5

Приборы

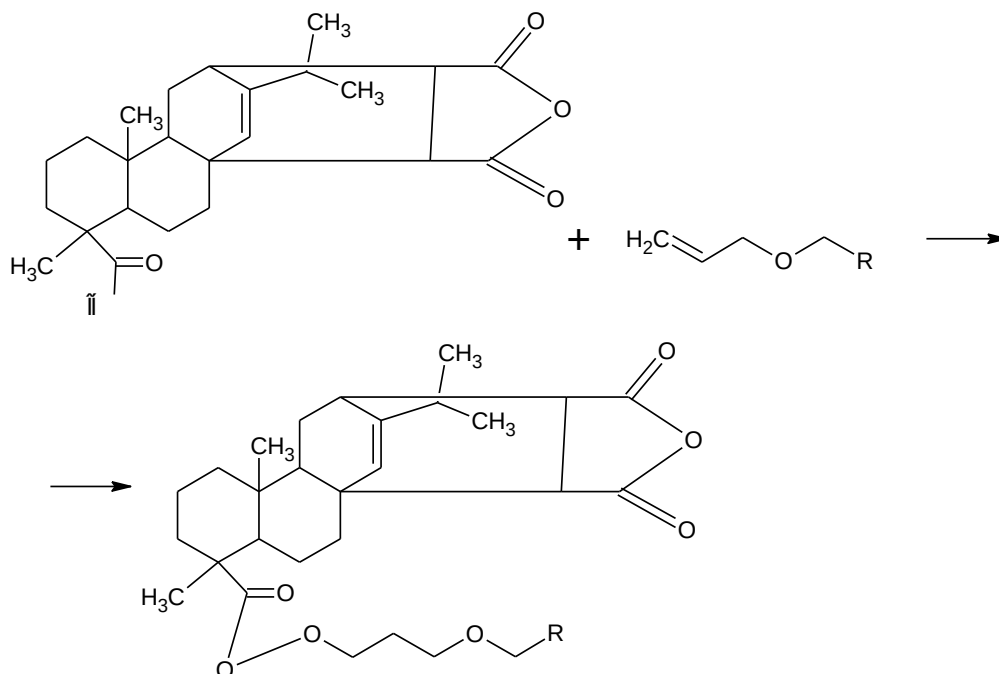
Колба трехгорлая круглодонная на 50 мл
Обратный холодильник
Капельная воронка
Термометр 0...150°C
Делительная воронка
Электроплитка
Масляная баня

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, загружают 2,0 г (6,6 ммоль) абиетиновой кислоты, 2,95 г (7,9 ммоль) 6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11-додекафтор-4-оксаундек-1-ена, 3 капли конц. H_2SO_4

и нагревают при 150...155°C в течение 20 ч. Реакцию контролируют с помощью метода ТСХ. По окончании полученный продукт охлаждают до комнатной температуры, растворяют в дихлорметане, промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции. Отделяют органический слой и высушивают прок. Na_2SO_4 . Отгоняют растворитель, остаток сушат в вакууме над P_2O_5 . Выход: 2,96 г (67%), аморфные кристаллы темно-коричневого цвета, т.пл. 112...117°C, R_f 0.66 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{-CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{COCH}_3$, 1:1:0,5). ИК спектр (пленка), см^{-1} : 1086 – 1142 (ν_{CF}); 1203; 1229 ($\nu_{\text{C-O-C}}$); 1603 ($\nu_{\text{C=C}}$); 1695 ($\nu_{\text{C=O}}$); 2871; 2934; 2958; 3004; 3027 ($\nu_{\text{C-H}}$). УФ спектр (EtOH), нм ($\lg \epsilon$): 241 (4,15), 259 (5,63). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,80; 0,86 с 3H C^{20}H_3 ; 0,91; 1,05; 1,11; 1,23; 1,26; 1,30; 1,35; 1,43; 1,57; 1,62; 1,75; 1,82; 1,88; 2,10; 2,24 с 1H C^{15}H ; 2,31; 2,34; 2,38; 2,50; 2,54; 2,61; 2,75; 2,85 с 1H $\text{C}^{15}\text{H}_{\text{ap}}$; 2,91; 2,94; 3,06; 3,51; 3,53; 3,74; 3,96 т $J=15$ Гц; 4,11 т $J=14$ Гц; 4,17 д $J=6$ Гц; 4,91; 5,32 т $J=10$ Гц; 5,38 с 1H C^{14}H ; 5,80 с 1H C^7H ; 5,88 т $J=4$ Гц; 5,90; 5,92; 6,08 тт $J_1=52$ Гц, $J_2=5$ Гц; 6,55 дд $J_1=9$ Гц, $J_2=3$ Гц; 6,91 с 1H $\text{C}^{14}\text{H}_{\text{ap}}$; 7,02 д $J=9$ Гц 1H $\text{C}^{12}\text{H}_{\text{ap}}$; 7,10; 7,19 д $J=8$ Гц 1H $\text{C}^{11}\text{H}_{\text{ap}}$; 7,28; 7,39; 7,90; 8,22. Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: – 137,05 д $J=42$ Гц $\text{C}^{11}\text{F}_2\text{H}$; – 136,98; – 129,55 C^{10}F_2 ; – 123,61 C^9F_2 ; – 123,50 C^8F_2 ; – 122,29 C^7F_2 ; – 120,03; – 119,81 $\text{C}^6\text{F}_2\text{CH}_2$; – 119,59.

Лабораторная работа № 9

Взаимодействие малеопимаровой кислоты с 6,6,7,7-тетрафтор-4-оксагепт-1-еном



Реагенты

Малеопимаровая кислота
6,6,7,7-Тетрафтор-4-оксагепт-1-ен
 H_2SO_4

Приборы

Колба трехгорлая круглодонная
на 50 мл
Обратный холодильник

КОН

Диэтиловый эфир

Дистилл. вода

Na₂SO₄ прок.

P₂O₅

Капельная воронка

Термометр 0...150°C

Делительная воронка

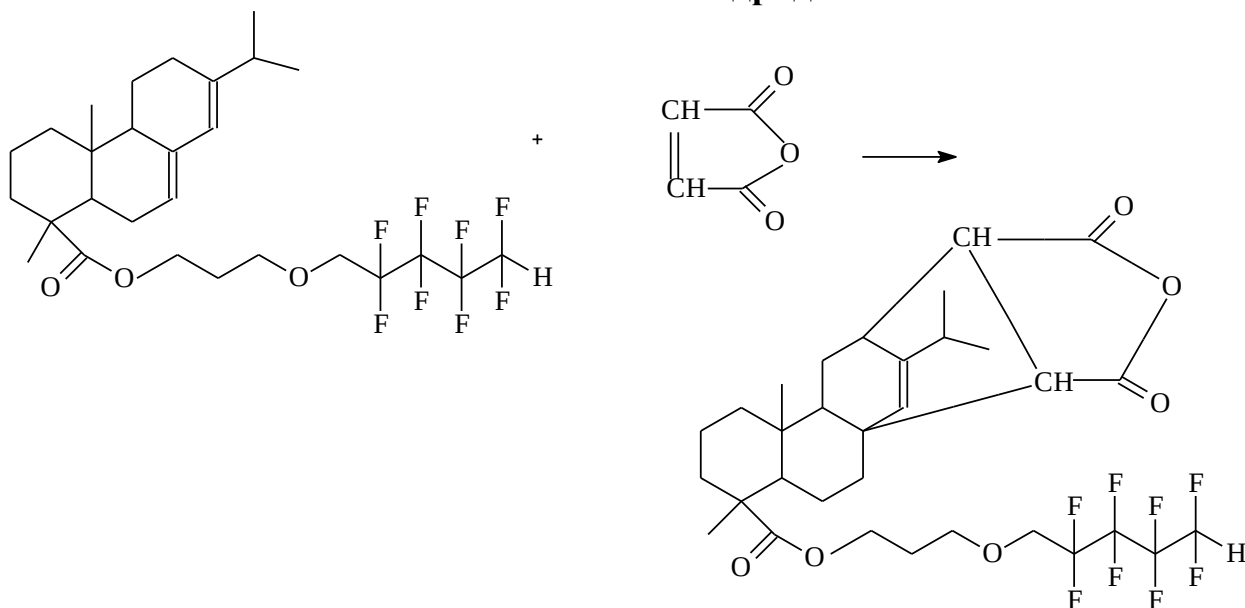
Электроплитка

Масляная баня

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, загружают 2,0 г (5,0 ммоль) малеопимаровой кислоты, 0,8 г (6,0 ммоль) 6,6,7,7-тетрафтор-4-оксагепт-1-ена, 2 капли конц. H₂SO и нагревают при 104...110°C 20 ч. Реакцию ведут под контролем ТСХ. По окончании реакцию массу охлаждают до комнатной температуры, растворяют в диэтиловом эфире, промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции. Отделяют органический слой и высушивают прок. Na₂SO₄. Отгоняют растворитель (диэтиловый эфир), остаток сушат в вакууме над P₂O₅. Выход продукта: 2,37 г (89%), кристаллическое вещество темно-коричневого цвета, т.пл. 94...102°C, R_f 0.45 (C₆H₁₂-CH₂Cl₂-CH₃COCH₃, 1:1:0,5). ИК спектр (пленка), см⁻¹: 1016 – 1126 (ν_{CF}); 1204 (ν_{C-O-C}); 1696 (ν_{C=C}); 1777 (ν_{C=O}); 2871; 2932; 3001; 3028 (ν_{C-H}). УФ спектр (EtOH), нм (lg ε): 208 (4,71), 235 (4,53), 260 (5,73). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0,10; 0,63; 0,90; 0,99; 1,02 д J=6 Гц; 1,19; 1,26 дд J₁=19 Гц, J₂=8 Гц; 1,39; 1,43; 1,55; 1,68; 1,76; 1,82; 2,20 с 1H C¹⁵N; 2,28; 2,38; 2,56 д J=13 Гц; 2,75 д J=8 Гц; 2,85; 2,92; 3,10; 3,15; 3,83 тт J₁=12 Гц, J₂=2 Гц; 4,12 д J=6 Гц; 4,86; 4,88 4,91; 4,94; 4,95; 5,27; 5,30; 5,35; 5,57; 5,82; 5,86; 5,90; 5,97; 6,09; 6,91 с 1H C¹⁴N_{ар}; 7,02 д J=8 Гц; 7,19 д J=8 Гц 1H C¹¹N_{ар}; 7,28; 7,38. Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.д.: – 140,08; – 139,94; – 139,03; – 138,89; – 129,49; – 126,98; – 125,49; – 125,41; – 125,38; – 124,75; – 123,70; – 123,47; – 122,35.

Лабораторная работа № 10

Взаимодействие 3-(1,1,2,2,3,3,4,4-октафторпентокса)пропилабиетата с малеиновым ангидридом

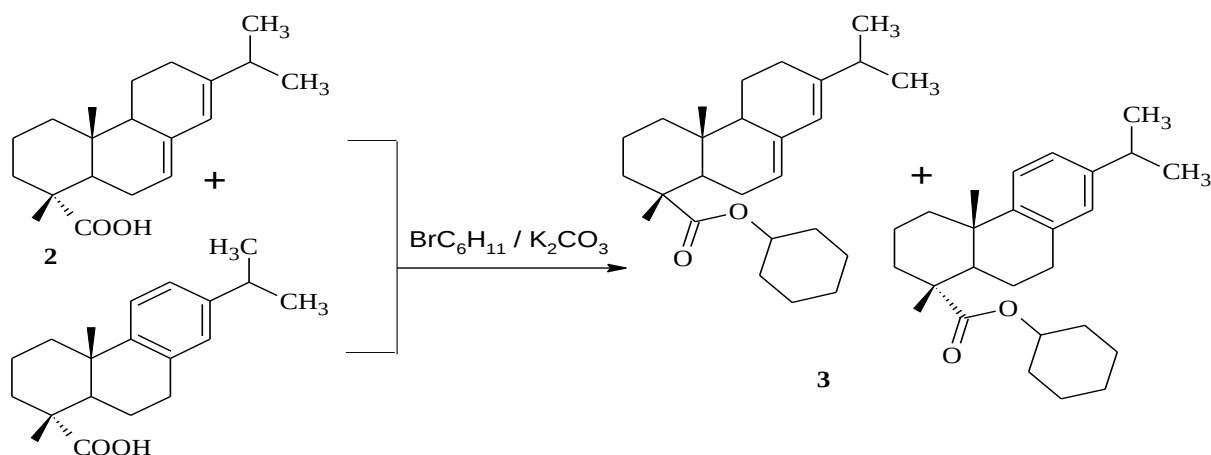


Реагенты	Приборы
3-(1,1,2,2,3,3,4,4-Октафторпентокси)-пропилабиетат	Колба трехгорлая круглодонная на 50 мл
Малеиновый ангидрид	Обратный холодильник
Серная кислота	Термометр, 0...150°C
Толуол	Делительная воронка
Дистиллированная вода	Электроплитка
Аргон	Масляная баня
Na ₂ SO ₄ .прок.	
P ₂ O ₅	

К 2,5 г (4,4 ммоль) 3-(1,1,2,2,3,3,4,4-октафторпентокси)пропилабиетата добавляют 0,51 г (5,2 ммоль) maleinového ангидрида, 3 капли конц. H₂SO₄ и нагревают при температуре 147...152°C в течение 12 ч. Реакцию контролируют с помощью ТСХ. По окончании реакцию массу охлаждают, растворяют в толуоле, промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции. Отделяют органический слой и высушивают прок. Na₂SO₄. Отгоняют толуол, остаток сушат в вакууме над P₂O₅. Выход: 2,65 г (89%), кристаллическое вещество песочного цвета, т.пл. 123...127°C, R_f 0.67 (C₆H₁₂-CH₂Cl₂-CH₃COCH₃, 1:1:0,4). ИК спектр (пленка), см⁻¹: 948 – 1190 (ν_{CF}); 1204; 1229 (ν_{C-O-C}); 1695 (ν_{C=C}); 1778 (ν_{C=O}); 2651 – 3027 (ν_{C-H}). УФ спектр (EtOH), нм (lg ε): 206 (5,26), 304 (5,18). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0,62; 0,81; 0,89 с 3H C²⁰H₃; 0,91 т J=7 Гц; 1,03 т J=6 Гц; 1,19; 1,26 дд J₁=20 Гц, J₂=7 Гц; 1,30; 1,43; 1,52; 1,67; 1,74; 1,79; 1,81; 2,20 с 1H C¹⁵H; 2,28; 2,38; 2,54; 2,57; 2,74; 2,76; 2,92; 3,00; 3,11; 3,15; 3,35; 3,50; 3,95 т J=14 Гц; 4,11; 4,16 д J=6 Гц; 4,91; 4,95; 5,28; 5,32; 5,37; 5,56; 5,83; 5,94; 6,09; 6,22; 6,43; 6,56; 6,91 с 1H C¹⁴H_{ар}; 7,02 д J=8 Гц; 7,10; 7,19 д J=8 Гц 1H C¹¹H_{ар}; 7,28; 7,38; 7,43; 7,90; 8,06. Спектр ЯМР ¹⁹F, δ, м.д.: – 137,44; – 137,32; – 137,21; – 137,09; – 130,43; – 130,27; – 129,96; – 129,80; – 129,53; – 125,70; – 125,28; – 123,48; – 122,37; – 122,24; – 119,83; – 119,80; – 119,59.

Лабораторная работа № 11

Синтез циклогексилабиетат и –дегидроабиетат



Реагенты	Приборы
Абиетиновая кислота	Колба трехгорлая круглодонная на 100 мл
Бромциклогексан	Обратный холодильник
K_2CO_3	Капельная воронка
1,4-Диоксан	Делительная воронка
Диэтиловый эфир	Термометр 0...150°C
Дистилл. вода	Электроплитка
Na_2SO_4 прок.	Масляная баня
P_2O_5	

В круглодонную колбу помещают 3,5 г (9,0 ммоль) абиетиновой кислоты, 0,8 г (5,8 ммоль) поташа, 15 мл 1,4-диоксана и перемешивают при комнатной температуре 15 мин до образования соли. Затем к реакционной массе добавляют 1,6 г (10 ммоль) бромциклогексана в 7 мл 1,4-диоксана. После этого смесь нагревают при 60...80°C в течение 2 ч. Контроль за ходом реакции осуществляют методом ТСХ. По окончании синтеза в реакционную смесь добавляют дистиллированную воду и экстрагируют диэтиловым эфиром (3 x 30 мл), затем органическую фазу промывают водой до pH 6...7. Далее эфирный раствор сушат над безводным сульфатом натрия, растворитель отгоняют, продукт выдерживают сначала на воздухе, затем в вакууме над P_2O_5 . Выход: 38,0 г (60%), светло-желтые аморфные кристаллы, т.пл. 125...126°C. R_f 0.68 ($C_6H_{12}-CH_2Cl_2-CH_3COCH_3$, 1:1:0,5). ИК спектр (пленка), cm^{-1} : 2997 2934 2868 (ν_{C-H}), 1693 ($\nu_{C=O}$). УФ спектр (EtOH), нм ($lg \epsilon$): 244 (2,41), 273 (2,66), 287 (2,75). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3,70 (с. 2H, CH_2), 4,19 (с. 1H, $OC_{щ}H$), 5,36 (с. 1H, C^7H), 5,77 (с. 1H, $C^{14}H$), 6,87 (с. 1H, $C^{14}H$), 6,99 (д. 1H, $C^{12}H$), 7,15 (д. 1H, $C^{11}H$).

Лабораторная работа № 12

Димеризация абиетиновой кислоты в ледяной уксусной кислоте

Реагенты	Приборы
Абиетиновая кислота	Колба трехгорлая круглодонная на 100 мл
Ледяная уксусная кислота	Обратный холодильник
Конц.серная кислота	Термометр, 0...150°C
Дистиллированная вода	Капельная воронка
Диэтиловый эфир	Механическая мешалка
Ацетон	Воронка Бюхнера и колба Бюнзена
Na_2SO_4 . 10%-ный раствор	Электроплитка
Na_2SO_4 прок.	Масляная баня

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, загружают 2,1 г абиетиновой кислоты, 40 мл ледяной уксусной кислоты и перемешивают при комнатной температуре в течение нескольких минут, до полного растворения абиетиновой кислоты в ледяной уксусной кислоте. Затем в капельную воронку загружают 2,1 мл конц. серной

кислоты и прикапывают в раствор (8 мин). После добавления всей серной кислоты раствор темнеет, реакционную массу перемешивают еще 2 ч при 40...45°C. Затем реакционную массу «гасят» 60 мл дистиллированной воды, смесь становится горчичного цвета и выпадает осадок, который отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают 10%-ным водным раствором Na_2SO_4 до pH 6. Отфильтрованный осадок оставляют сушиться на ночь на воздухе. После чего влажный осадок окрасился в желто-зеленный цвет, а высушенный в белый. Весь осадок растворяют в этиловом спирте. Раствор нагревают и добавляют 20 мл дистиллированной воды, в результате раствор мутнеет, после чего выдерживают в течение еще 8 ч (выпадения осадка не происходит!). Затем раствор подогревают до 50...60°C и добавляют 30 мл дистиллированной воды. После нагревания образуется осадок. Декантируют жидкость, осадок растворяют в 10 мл ацетона, затем добавляют 2,8 мл дистиллированной воды, по каплям до появления помутнения. Затем нагревают и добавляют еще 0,4 мл дистиллированной воды и оставляют кристаллизоваться. Кристаллизация не происходит, добавляют еще 2 мл воды и упаривают. Поскольку кристаллизация не происходит, продукт экстрагируют диэтиловым эфиром (3 x 10 мл), сушат прок. Na_2SO_4 , фильтруют и упаривают. Выход: 1,4 г.

Декантированную жидкость экстрагируют диэтиловым эфиром (3 x 20 мл), сушат прок. Na_2SO_4 , фильтруют и упаривают. Выход: 0,055 г. Суммарный выход димера 1,5 г (71%). R_f 0.11 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{-CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{COCH}_3$, 1:1:0,5). УФ спектр (EtOH), нм (lg ϵ): 209 (5,58) 226 (5,3). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5,31 (с. 1H, протон у C-14), 2,79 (2H, аммонийный протон у C-7 и C-9 (с. 1H, C^{14}H), 1,084(3H, C^{19}H_3), 0,7 (3H, C^{20}H_3).

Лабораторная работа № 13

Получение сульфогидроабиединовой кислоты

Реагенты	Приборы
Диспропорционированная канифоль	Колба трехгорлая круглодонная на 100 мл
Конц. серная кислота	Обратный холодильник
Дистиллированная вода	Термометр, -30...+50°C
Ледяная уксусная кислота	Термометр, 0...150°C
Диэтиловый эфир	Механическая мешалка
Изооктан	Воронка Бюхнера и колба Бюнзена
Этанол	Баня со льдом
NaOH 10%-ный раствор	Масляная баня
Na_2SO_4 .прок.	

В колбу 100 мл, снабженную мешалкой, загружают 40 мл конц. H_2SO_4 , охлаждают до -5°C, прибавляют 15,0 г (0,05 моль) растертой в порошок диспропорционированной канифоли небольшими порциями в течение 5 мин. Смесь выдерживают при перемешивании в течение 1,5 ч, поддерживая

температуру бани не выше 0°C. К полученной массе светло-коричневого цвета осторожно добавляют воду со льдом, охлаждая колбу в ледяной бане. Образуется твердая масса, разрушающаяся в крошку при перемешивании. Массу перегружают в ледяную воду (общее количество воды 300 мл), размешивают и фильтруют на воронке Бюхнера. (Осадок фильтруется плохо, имеет склонность к уплотнению на фильтре, поэтому вакуум должен быть небольшой!). К остатку добавляют воду, нагревают и выдерживают при ~ 100°C в течение 3 ч. Образуется почти прозрачный раствор и коричневого цвета масло (на стенках, дне и мешалке), твердеющее при остывании (см. примечание). Водный раствор фильтруют. При смешивании этого раствора с первым фильтратом происходит образование белого осадка. Этот осадок по охлаждению фильтруют и сушат при 80...90°C. Выход: 6,95 г (36,5%) сульфокислоты-сырца.

Из маточного раствора (общим объемом 800 мл) после упаривания до 400 мл начинают выделяться белые хлопья. Маточник упаривают до 150 мл, фильтруют выделившийся блестящий шелковистый осадок, сушат, выход: 0,7 г.

Сырец (6,95 г) растворяют в 500 мл воды, фильтруют, воду упаривают при комнатной температуре до 100 мл объема, выделившийся продукт отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают из 30 мл ледяной уксусной кислоты, получив 3,47 г сульфокислоты (т.пл. 212...217°C). После упаривания фильтрата получают еще 1,01 г продукта.

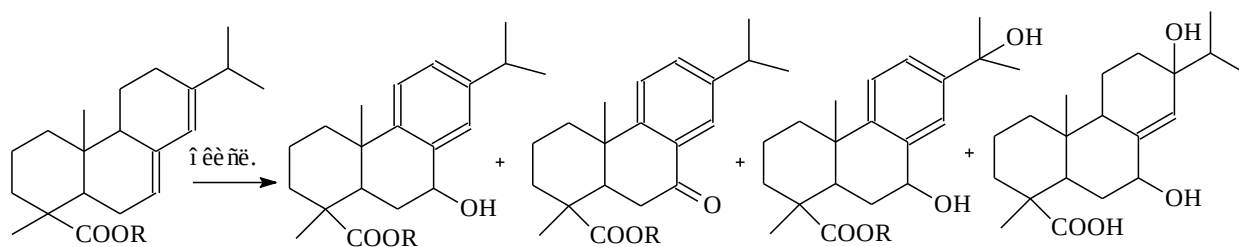
Примечание. Эту массу растворяют в 100...150 мл изookтана, фильтруют. Промывают водой (3 x 25 мл), сушат над безводным сульфатом натрия. Изookтан упаривают, получая в остатке 7,05 г коричневой прозрачной аморфной массы, содержащей лактон дигидроабиединовой кислоты. Остаток растворяют в ацетоне, кристаллический осадок отделяют. Получают 2,5...3 г лактона дигидроабиединовой кислоты, т.пл. 130-131°C (CH₃COOH).

Лабораторная работа № 14

Окисление производных смоляных кислот кислородом воздуха

без катализатора

Окисление абиединовой кислоты



Реагенты

Абиединовая кислота
Толуол

Приборы

Колба трехгорлая круглодонная на 100 мл

Na₂SO₄ прок.
P₂O₅

Газоотводная трубка
Склянка Тищенко

В круглодонную колбу, снабженную капилляром и подсоединенную к вакууму, помещают 1,9 г (6 ммоль) абиетиновой кислоты, добавляют 30 мл толуола и барботируют через реакционную массу воздух при комнатной температуре в течение 77 ч, поддерживая необходимый уровень жидкости. По истечении 13 ч раствор становится мутным и в дальнейшем в растворе наблюдается белый осадок. По окончании окисленный продукт высушивают сначала на воздухе, а затем до постоянной массы в вакууме над P₂O₅. Выход: 1,6 г (75%), светло-желтые аморфные кристаллы, т.пл. 105°C, R_f 0,25. ИК спектр (пленка), см⁻¹: 3677, 3597, 3510 (ν_{ОН}), 3028, 3014, 2933, 2872, 2652, 2537 (ν_{СН}), 1695 (ν_{СО}), УФ спектр (EtOH), нм (lg ε): 218 (2,62), 244 (1,10), 253 (1,06), 278 (0,64). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. 5,37 (с. 1H, C⁷H), 5,78 (с. 1H, C¹⁴H), 6,91 (с. 1H, C_{ар}¹⁴H), 7,0 (д. 1H, C_{ар}¹²H), 7,16 (д. 1H, C_{ар}¹¹H), 7,20 (д. 1H, C^{11α}H), 7,31 (д.д. 1H, C^{12α}H), 7,44 (д. 1H, C¹⁴H), 7,52 (д. 1H, C¹⁴H), 7,75, 7,90 (с. 1H, C_{ар}¹⁴H), 8,09.

Окисление смеси циклогексилабиетата и -дегидроабиетата

Реагенты	Приборы
Смесь циклогексилабиетата и – дегидроабиетата	Колба трехгорлая круглодонная на 100 мл
Толуол	Газоотводная трубка
Na ₂ SO ₄ прок.	Склянка Тищенко
P ₂ O ₅	

Окисление 2,0 г (5 ммоль) смеси циклогексилабиетата и –дегидроабиетата проводят аналогично окислению абиетиновой кислоты. Выход: 1,8 г (84%), светло-желтые аморфные кристаллы, т.пл. 80°C, R_f 0,47. ИК спектр (пленка), см⁻¹: 3677, 3597, 3510 (ν_{ОН}), 3028, 3014, 2934, 2872, 2651 (ν_{СН}), 1695 (ν_{СО}). УФ спектр (EtOH), нм (lg ε): 219 (3,39), 243 (плечо). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. 1,37 (2H, C^γH₂), 1,55 (4H, 2C^βH₂), 1,67 (4H, 2C^αH₂), 4,84 (д. 1H, ОС_{цр}H), 6,91 (с. 1H, C_{ар}¹⁴H), 7,02 (д. 1H, C_{ар}¹²H), 7,16 (д. 1H, C_{ар}¹¹H), 7,20 (д. 1H, C^{11α}H), 7,31 (д.д. 1H, C^{12α}H), 7,44 (д. 1H, C¹⁴H), 7,90 (с. 1H, C_{ар}¹⁴H), 8,09.

Окисление талловой канифоли

Реагенты	Приборы
Талловая канифоль	Колба трехгорлая круглодонная на 100 мл
Толуол	Газоотводная трубка
Na ₂ SO ₄ прок.	Склянка Тищенко
P ₂ O ₅	

Окисление 2,0 г (6,6 ммоль) канифоли проводят аналогично окислению абиетиновой кислоты. Выход: 2,22 г, светло-желтые кристаллы, КЧ 141, ЙЧ 45, бромное число 28, т.пл. 80...81°C, R_f 0,30 и 0,70. ИК спектр (пленка), см^{-1} : 3597, 3513 (ν_{OH}), 3006, 2956, 2931, 2871, 2653 (ν_{CH}), 1695 (ν_{CO}). УФ спектр (EtOH), нм ($\lg \epsilon$): 206 (4.89), 243(4.54), 252(4.18). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 5,40 (с. 1H, C^7H), 5,80 (с. 1H, C^{14}H), 6,91 (с. 1H, $\text{C}_{\text{ар}}^{14}\text{H}$), 7,02 (д. 1H, $\text{C}_{\text{ар}}^{12}\text{H}$), 7,16 (д. 1H, $\text{C}_{\text{ар}}^{11}\text{H}$), 7,20 (д. 1H, $\text{C}^{11\alpha}\text{H}$), 7,33 (д.д. 1H, $\text{C}^{12\alpha}\text{H}$), 7,44 (д. 1H, C^{14}H), 7,54 (д. 1H, C^{14}H), 7,90 (с. 1H, $\text{C}_{\text{ар}}^{14}\text{H}$), 8,10.

Лабораторная работа № 15

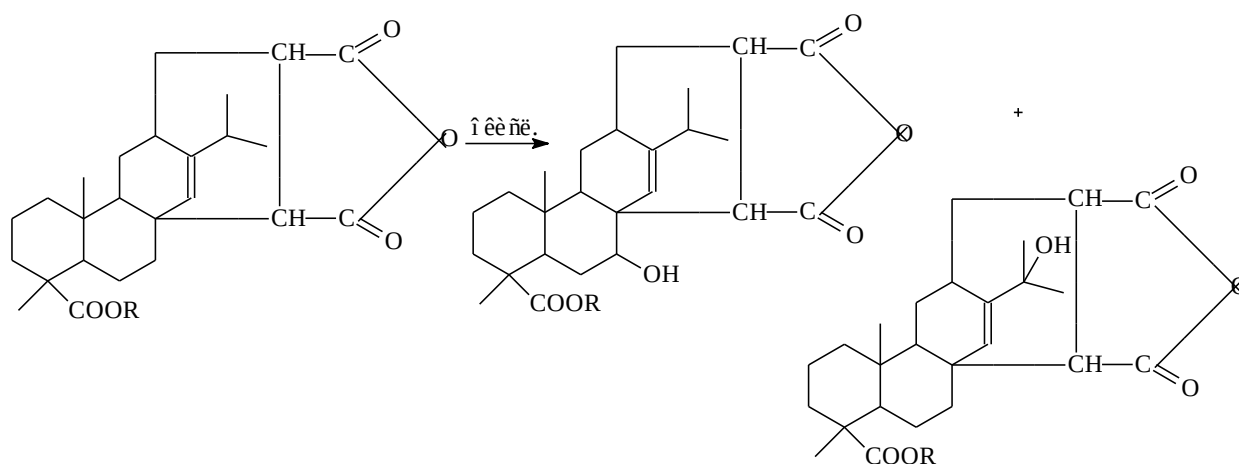
Окисление производных смоляных кислот пероксидом водорода при катализе FeSO_4

Окисление трифторэтилабиетата

Реагенты	Приборы
Трифторэтилабиетат	Колба трехгорлая круглодонная на 100 мл
Толуол	Обратный холодильник
H_2O_2 30%-ный	Термометр 0...100°C
FeSO_4	Делительная воронка
Диэтиловый эфир	Электроплитка
Na_2SO_4 прок.	
P_2O_5	

В плоскодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 0,57 г (1,47 ммоль) трифторэтилабиетата, 0,2 г (5,9 ммоль) 30%-ного раствора пероксида водорода, 0,0056 г (0,032 ммоль) сульфата железа (II) в 6 мл толуола и при интенсивном перемешивании при температуре 30°C выдерживают в течение 5 ч. После чего реакцию экстрагируют диэтиловым эфиром и промывают водой до нейтральной реакции, затем эфирный экстракт сушат Na_2SO_4 (прок.), отфильтровывают осушитель, отгоняют растворитель и остаток выдерживают в вакууме над P_2O_5 . Выход: 0,83 г (83%), т.пл. 86...87°C, R_f 0,31 ($\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{CH}_2\text{Cl}_2-\text{CH}_3\text{COCH}_3$, 1:1:0,5). ИК спектр (пленка), см^{-1} : 3688, 3597, 3510 (ν_{OH}), 3027, 3014, 2934, 2873, 2654 (ν_{CH}), 1738, 1697 (ν_{CO}), 1285, 1229, 1173 (ν_{CF}). УФ спектр (EtOH), нм ($\lg \epsilon$): 211 (3,25), 244 (плечо). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. 0,86 (3H, C^{20}H_3), 1,01 и 1,02 (6H, $\text{C}^{16,17}\text{H}_3$), 1,26 (3H, C^{19}H_3), 2,24 (1H, C^{15}H), 2,35; 2,39; 2,86; 4,48 (м. 2H, CH_2O , $J=8,5$ Гц), 6,91 (с. 1H, $\text{C}_{\text{ар}}^{14}\text{H}$), 7,02 (д. 1H, $\text{C}_{\text{ар}}^{12}\text{H}$); 7,16 (д. 1H, ^{12}H), 7,32 (д.д. 1H, $\text{C}^{12\alpha}\text{H}$), 7,44 (д. 1H, C^{14}H), 7,51 (д. 1H, C^{14}H), 7,76; 7,90 (с. 1H, $\text{C}_{\text{ар}}^{14}\text{H}$), 8,10. ЯМР ^{19}F , δ , м.д.: - 73,65 (д. 3F, CF_3 , $J=50$ Гц).

Окисление малеопимаровой кислоты



Реагенты

Малеопимаровая кислота
Толуол
 H_2O_2 30%-ный
 FeSO_4
Диэтиловый эфир
 Na_2SO_4 прок.
 P_2O_5

Приборы

Колба трехгорлая круглодонная на 100 мл
Обратный холодильник
Термометр $0 \dots 100^\circ\text{C}$
Делительная воронка
Электроплитка

Окисление 0,5 г (1,25 ммоль) малеопимаровой кислоты 0,2 г (5,9 ммоль) 30%-ным раствором H_2O_2 в присутствии 0,005 г (0,03 ммоль) сульфата железа (II) в 8 мл толуола проводят аналогично окислению трифторэтилабиетата. Выход: 0,35 г (65%), т.пл. $90 \dots 91^\circ\text{C}$, R_f 0.23 ($\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{CH}_2\text{Cl}_2-\text{CH}_3\text{COCH}_3$, 1:1:0,5). ИК спектр (пленка), cm^{-1} : 3603, 3513 (ν_{OH}), 3027, 3014, 3004, 2959, 2932, 2872, 2654, 2539 (ν_{CH}), 1856, 1841, 1778, 1695 (ν_{CO}). УФ спектр (EtOH), нм ($\lg \epsilon$): 202 (4,74), 247 (4,12). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. 0,63 (с. 3H), 1,01-1,03 (д. 6H), 1,19 (с. 3H), 1,24-1,82 (м. 13H), 2,20-2,32 (м. 1H), 2,54-2,58 (м. 1H), 2,70-2,74 (д. 1H), 3,11-3,13 (м. 2H), 5,57 (с. 1H, C^{14}H), 6,91 (с. 1H, $\text{C}_{\text{ар}}^{14}\text{H}$), 7,02 (д. 1H, $\text{C}_{\text{ар}}^{12}\text{H}$), 7,18 (д. 1H, ^{12}H), 7,32 (д.д. 1H, $\text{C}^{12\alpha}\text{H}$), 7,43 (д. 1H, C^{14}H), 7,90 (с. 1H, $\text{C}_{\text{ар}}^{14}\text{H}$), 8,10.

Окисление 1H,1H,9H-тригидрогексадекафторнонанил-малеопимарата

Реагенты

1H,1H,9H-Тригидрогексадекафторнонанилмалеопимарат
Толуол
 H_2O_2 30%-ный
 FeSO_4

Приборы

Колба трехгорлая круглодонная на 250 мл
Обратный холодильник
Термометр $0 \dots 100^\circ\text{C}$
Делительная воронка

Диэтиловый эфир
Na₂SO₄ прок.
P₂O₅

Электроплитка

Окисление 10,0 г (12 ммоль) 1Н,1Н,9Н-тригидрогексадекафторнона-нилмалеопимарата проводят 1,36 г (40 ммоль) 30%-ным раствором пероксида водорода в присутствии 0,1 г (0,66 ммоль) сульфата железа (II) в 15 мл толуола аналогично окислению трифторэтилабиетата. Выход: 3,89 г (37%), маслообразный продукт, R_f 0,83 (C₆H₁₂-CH₂Cl₂-CH₃COCH₃, 1:1:0,5). ИК спектр (пленка), см⁻¹: 3607 (ν_{OH}), 2958, 2930, 2871, 2858 (ν_{CH}), 1778, 1738, 1694 (ν_{CO}), 1201, 1185, 1167, 1149 (ν_{CF}). УФ спектр (EtOH), нм (lg ε): 194 (4,95), 197 (3,84), 201 (4,81), 220 (плечо). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 0,64 (с. 3H), 1,02 и 1,03 (6H, C^{16,17}H₃); 1,22-1,82 (м. 13H); 2,20-2,32 (м. 1H); 2,54-2,57 (м. 1H), 2,73-2,76 (д. 1H); 3,11-3,13 (м. 2H); 4,11 (т. 2H, OCH₂ J=14,3 Гц), 5,57 (1H, C¹⁴H), 6,06 (т.т., 1H, CF₂H J'=50,2, J''=5,4 Гц), 6,92 (с. 1H, C_{ар}¹⁴H), 7,04 (д. 1H, C_{ар}¹²H), 7,19 (д. 1H, ¹²H), 7,32 (д.д. 1H, C^{12α}H), 7,44 (д. 1H, C¹⁴H), 7,89 (с. 1H, C_{ар}¹⁴H). ЯМР ¹⁹F, δ, м.д.: -137,32; -137,21; -128,24; -122,17; -122,01; -120,49; -120,78.

Окисление абиетиновой кислоты

Реагенты	Приборы
Абиетиновая кислота	Колба трехгорлая круглодонная на 100 мл
Толуол	Обратный холодильник
H ₂ O ₂ 30%-ный	Термометр 0...100°C
FeSO ₄	Делительная воронка
Диэтиловый эфир	Электроплитка
Na ₂ SO ₄ прок.	
P ₂ O ₅	

Окисление 0,5 г (1,65 ммоль) абиетиновой кислоты 0,2 г проводят (5,88ммоль) 30%-ным раствором пероксида водорода в присутствии 0,005 г (0,03 ммоль) сульфата железа (II) в 11 мл толуола аналогично окислению трифторэтилабиетата. Выход: 0,35 г (70%), вязкий маслообразный продукт, кислотное число 147, R_f 0.65 (C₆H₁₂-CH₂Cl₂-CH₃COCH₃, 1:1:0,5). ИК спектр (пленка), см⁻¹: 3517 (ν_{OH}), 3005, 2959, 2930, 2870, 2653, 2535 (ν_{CH}), 1730, 1694 (ν_{CO}). УФ спектр (EtOH), нм (lg ε): 205 (4,44), 240 (4,57). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 5,40 (с. 1H, C⁷H), 5,80 (с. 1H, C¹⁴H), 6,91 (с. 1H, C_{ар}¹⁴H), 7,02 (д. 1H, C_{ар}¹²H), 7,16 (д. 1H, C_{ар}¹¹H), 7,20 (д. 1H, C^{11α}H), 7,31 (д.д. 1H, C^{12α}H), 7,54 (д. 1H, C¹⁴H), 7,91 (с. 1H, C_{ар}¹⁴H), 8,02.

Окисление смеси циклогексилабиетата и -дегидроабиетата

Реагенты	Приборы
Смесь циклогексилабиетата и дегидроабиетата	Колба трехгорлая круглодонная на 100 мл

Толуол
H₂O₂ 30%-ный
FeSO₄
Диэтиловый эфир
Na₂SO₄ прок.
P₂O₅

Обратный холодильник
Термометр 0...100°C
Делительная воронка
Электроплитка

Окисление 1,0 г (2,6 ммоль) смеси циклогексилабиетата и -дегидроабиетата 0,3 г (8,8 ммоль) проводят 30%-ным раствором пероксида водорода 0,01 г (0,06 ммоль) в присутствии сульфата железа (II) в 12 мл толуола аналогично окислению трифторэтилабиетата. Выход: 0,57 г (53%), т.пл. 100°C, R_f 0.60 (C₆H₁₂-CH₂Cl₂-CH₃COCH₃, 1:1:0,5). ИК спектр (пленка), см⁻¹: 3665, 3597, 3510 (ν_{OH}), 3008, 2934, 2871, 2653, 2537 (ν_{CH}), 1695 (ν_{CO}). УФ спектр (EtOH), нм (lg ε): 201 (4,00), 245 (3,94), 232 (3,72). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1,38 (2H, C^γH₂), 1,59 (4H, 2C^βH₂), 1,69 (4H, 2C^αH₂), 4,80 (д. 1H, ОС_{эф}H), 6,89 (с. 1H, C_{ар}¹⁴H), 7,00 (д. 1H, C_{ар}¹²H), 7,15 (д. 1H, C_{ар}¹¹H), 7,19 (д. 1H, C^{11α}H), 7,30 (д.д. 1H, C^{12α}H), 7,54 (д. 1H, C¹⁴H), 7,88 (с. 1H, C_{ар}¹⁴H).

Окисление 1Н,1Н,3Н-тригидрооктафторпропилабиетата

Реагенты
1Н,1Н,3Н-Тригидрооктафторпропил-
абиетат
Толуол
H₂O₂ 30%-ный
FeSO₄
Диэтиловый эфир
Na₂SO₄ прок.
P₂O₅

Приборы
Колба трехгорлая круглодонная на
100 мл
Обратный холодильник
Термометр 0...100°C
Делительная воронка
Электроплитка

Окисление 0,38 г (0,9 ммоль) 1Н,1Н,3Н-тригидрооктафторпропил-абиетата проводят 0,1 г (2,9 ммоль) 30%-ным раствором пероксида водорода в присутствии 0,0038 г (0,025 ммоль) сульфата железа (II) в 10 мл толуола аналогично окислению трифторэтилабиетата. Выход: 0,18 г (45%), R_f 0.60 (C₆H₁₂-CH₂Cl₂-CH₃COCH₃, 1:1:0,5). ИК спектр (пленка), см⁻¹: 3664, 3597, 3512 (ν_{OH}), 3027, 3010, 2933, 2872, 2652, 2537 (ν_{CH}), 1696 (ν_{CO}), 1190, 1152, 1124, 1111 (ν_{CF}). УФ спектр (EtOH), нм (lg ε): 204 (4,36), 240 (плечо), 252 (3,85). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 4,32 (т. 2H, ОСН₂, J=12,8 Гц), 5,39 (с. 1H, C⁷H), 5,73 (1H, C¹⁴H), 5,79 (с. 1H, C¹⁴H), 5,83 (т.т. 2H, CF₂H, J'=53,4 Гц), 6,90 (с. 1H, C_{ар}¹⁴H), 7,00 (д. 1H, C_{ар}¹¹H), 7,16 (д. 1H, C_{ар}¹²H), 7,33 (д.д. 1H, C^{12α}H), 7,38, 7,44 (д. 1H, C¹⁴H), 7,54 (д. 1H, C¹⁴H), 7,89 (с. 1H, C_{ар}¹⁴H), 8,09. Спектр ЯМР ¹⁹F, м.д.: -133,96 (д. 2F, C³F₂H, J=53,4 Гц), -125,84 (т. 2F, C²F₂).

Окисление 1Н,1Н,5Н-тригидрооктафторпентилабиетата

Реагенты	Приборы
1Н,1Н,5Н-Тригидрооктафторпентил-абиетат	Колба трехгорлая круглодонная на 100 мл
Толуол	Обратный холодильник
H ₂ O ₂ 30%-ный	Термометр 0...100°C
FeSO ₄	Делительная воронка
Диэтиловый эфир	Электроплитка
Na ₂ SO ₄ прок.	
P ₂ O ₅	

Окисление 0,15 г (0,3 ммоль) 1Н,1Н,5Н-тригидрооктафторпентилабиетата проводят 0,03 г (0,9 ммоль) 30%-ным раствором пероксида водорода в присутствии 0,0015 г (0,009 ммоль) сульфата железа (II) в 10 мл толуола аналогично окислению трифторэтилабиетата. Выход: 0,1 г (62%), (C₆H₁₂-CH₂Cl₂-CH₃COCH₃, 1:1:0,5). ИК спектр (пленка), см⁻¹: 3687, 3603, 3510 (ν_{OH}), 3006, 2931, 2871, 2858, 2652, 2537 (ν_{CH}), 1696 (ν_{CO}), 1174, 1132, 1037 (ν_{CF}). УФ-спектр (EtOH), нм (lg ε): 203 (4,24). 242 (плечо), 252 (3,76).

Окисление 1Н,1Н,5Н-тригидрооктафторпентилдегидроабиетата

Реагенты	Приборы
1Н,1Н,5Н-Тригидрооктафторпентил-дегидроабиетат	Колба трехгорлая круглодонная на 100 мл
Толуол	Обратный холодильник
H ₂ O ₂ 30%-ный	Термометр 0...100°C
FeSO ₄	Делительная воронка
Диэтиловый эфир	Электроплитка
Na ₂ SO ₄ прок.	
P ₂ O ₅	

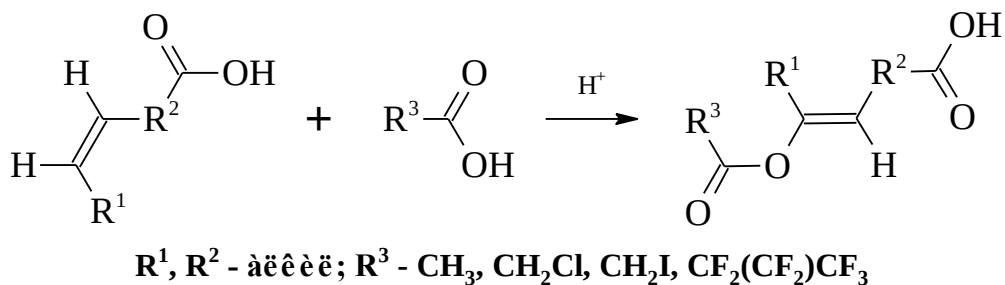
Окисление 0,75 г (1,6 ммоль) 1Н,1Н,5Н-тригидрооктафторпентилдегидроабиетата проводят 0,2 г (5,88 ммоль) 30%-ным раствором пероксида водорода в присутствии 0,0075 г (0,049 ммоль) сульфата железа (II) в 15 мл толуола аналогично окислению трифторэтилабиетата. Выход: 0,93 г, темно-коричневый маслообразный продукт, R_f 0,66 (C₆H₁₂-CH₂Cl₂-CH₃COCH₃, 1:1:0,5). ИК спектр (пленка), см⁻¹: 3671, 3603, 3517 (ν_{OH}), 3027, 3003, 2957, 2932, 2870, 2660 (ν_{CH}), 1738, 1695 (ν_{CO}), 1261, 1170, 1119, 1114 (ν_{CF}). УФ спектр (EtOH), нм (lg ε): 208 (4,11), 218 (3,72), 270 (плечо). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 4,51 (т. 2H, OCH₂ J=20 Гц), 5,88 (т.т. 1H, CF₂H J'=52, J''=4,5 Гц), 6,92 (с. 1H, C_{ар}¹⁴H), 7,04 (д. 1H, C_{ар}¹²H), 7,19 (д. 1H, C¹²H), 7,31 (д.д. 1H, C^{12α}H), 7,43 (д. 1H, C¹⁴H), 7,90 (с. 1H, C_{ар}¹⁴H). ЯМР ¹⁹F, δ, м.д.: -136 (д. 2F, CF₂H), -129 (2F, C⁴F₂), -124 (2F, C²F₂), -118 (2F, C³F₂).

Часть 2. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА

Лабораторная работа № 1

Ацетоксилирование ЖКТМ уксусной кислотой и ее галогенпроизводными

Ацетоксилирование ЖКТМ ледяной уксусной кислотой



Реагенты

ЖКТМ
Ледяная уксусная кислота
Толуол
 H_3PO_4
Дистиллированная вода
 NaHCO_3 5 %-ный водн. раствор
Гексан
 Na_2SO_4 прокал.

Приборы

Колба трехгорлая круглодонная 500 мл
Обратный холодильник
Насадка Дина-Старка
Термометр 0...150 °C
Делительная воронка
Электроплитка
Масляная баня

К 100 г (0,36 моль) ЖКТМ добавляют 20 г (0,33 моль) ледяной уксусной кислоты, 3,0 г ортофосфорной кислоты (катализатор), 40 мл толуола и кипят в течение 48 ч. По окончании процесса реакцию массу охлаждают и последовательно промывают дистиллированной водой, 5 %-ным раствором гидрокарбоната натрия и вновь дистиллированной водой. К полученной эмульсии добавляют 50 мл гексана, смесь отстаивают, осторожно декантируют верхний слой, сушат Na_2SO_4 , упаривают растворитель и сушат в вакууме. Выход 80%, светло-желтое масло со своеобразным запахом.

Ацетоксилирование ЖКТМ хлоруксусной кислотой

Реагенты

ЖКТМ
Хлоруксусная кислота
Толуол
 H_2SO_4 конц.
Вода дистиллированная

Приборы

Колба трехгорлая круглодонная 250 мл
Обратный холодильник
Насадка Дина-Старка
Термометр 0...150°C
Делительная воронка

NaHCO ₃ 5 %-ный водн. раствор	Электроплитка
Гексан	Масляная баня
Na ₂ SO ₄ прокал.	

Получают аналогично продукту ацетоксилирования ледяной уксусной кислотой (с. 28) из 56,8 г (0,20 моль) ЖКТМ, 30 г (0,50 моль) хлоруксусной кислоты, 4...5 капель конц. серной кислоты и 20 мл толуола. Выход: 72,24 г (83%), светло-желтое масло со своеобразным запахом.

Ацетоксилирование ЖКТМ йодуксусной кислотой

Реагенты	Приборы
ЖКТМ	Колба трехгорлая круглодонная 250 мл
Йодуксусная кислота	Обратный холодильник
Толуол	Насадка Дина-Старка
H ₂ SO ₄ конц.	Термометр 0...150°C
Вода дистиллированная	Делительная воронка
NaHCO ₃ 5 %-ный водн. раствор	Электроплитка
Гексан	Масляная баня
Na ₂ SO ₄ прокал.	

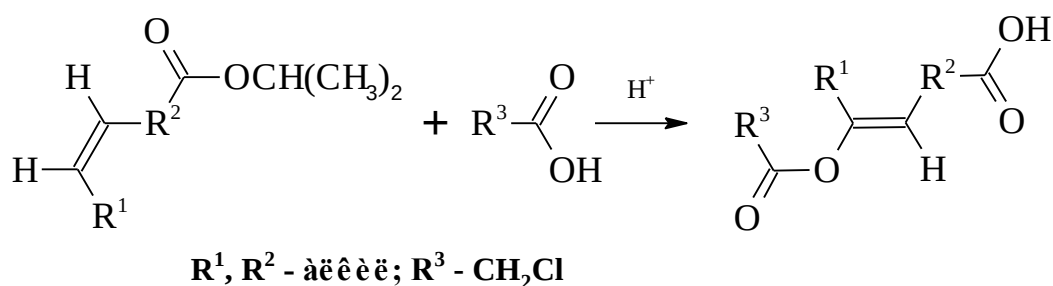
Получают аналогично продукту ацетоксилирования ледяной уксусной кислотой (с. 28) из 28,4 г (0,1 моль) ЖКТМ, 20 г (0,25 моль) йодуксусной кислоты, 4...5 капель конц. серной кислоты в 20 мл толуола. Выход: 7,54 г (61%), темно-коричневое вязкое масло со своеобразным запахом.

Ацетоксилирование ЖКТМ гептадекафторпеларгоновой кислотой

Реагенты	Приборы
ЖКТМ	Колба трехгорлая круглодонная 250 мл
Гептадекафторпеларгоновая кислота	Обратный холодильник
Толуол	Насадка Дина-Старка
H ₂ SO ₄ конц.	Термометр 0...150°C
Вода дистиллированная	Делительная воронка
NaHCO ₃ 5 %-ный водн. раствор	Электроплитка
Гексан	Масляная баня
Na ₂ SO ₄ прокал.	

Получают аналогично продукту ацетоксилирования ледяной уксусной кислотой (с. 28) из 2,84 г (0,01 моль) ЖКТМ, 11,6 г (0,025 моль) гептадекафторпеларгоновой кислоты, 3...4 капель концентрированной серной кислоты и 20 мл толуола. Выход: 7,3 г (74%), коричневое вязкое масло.

Ацетоксилирование изопропилового эфира ЖКТМ хлоруксусной кислотой



Реагенты

Изопропилат ЖКТМ
Хлоруксусная кислота
Толуол
 H_2SO_4 конц.
Вода дистиллированная
 NaHCO_3 5 %-ный водн. раствор
Гексан
 Na_2SO_4 прокал.

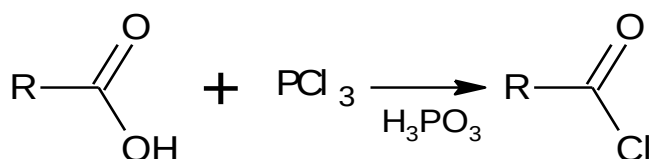
Приборы

Колба трехгорлая круглодонная 250 мл
Обратный холодильник
Насадка Дина-Старка
Термометр $0 \dots 150^\circ\text{C}$
Делительная воронка
Электроплитка
Масляная баня

Получают аналогично продукту ацетоксилирования ледяной уксусной кислотой (с. 28), используя 10 г (0,035 моль) изопропилового эфира ЖКТМ (с. 34), 5 г (0,053 моль) хлоруксусной кислоты, 5 капель конц. серной кислоты и 20 мл толуола. Выход: 8,63 г (79%), светло-желтое масло со своеобразным запахом.

Лабораторная работа № 2

Получение хлорангидридов ЖКТМ



Реагенты

ЖКТМ
Фосфора трихлорид
Бензол

Приборы

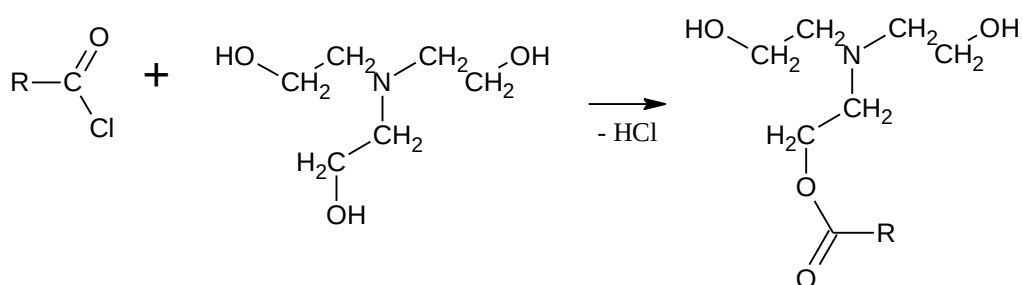
Колба коническая плоскодонная 250 мл
Обратный холодильник
Термометр $0 \dots 150^\circ\text{C}$
Делительная воронка
Электроплитка
Ротационный испаритель

К раствору 28,2 г (0,1 моль) ЖКТМ в 100 мл бензола добавляют по каплям 5,5 г (0,04 моль) трихлорида фосфора. Реакционную массу нагревают до $50 \dots 55^\circ\text{C}$ (при добавлении трихлорида фосфора) и 60°C после добавления.

Полученную реакционную массу перемешивают в течение 6 ч. По окончании реакции раствор отделяют от фосфористой кислоты с помощью делительной воронки. Бензол отгоняют на ротационном испарителе. Выход хлорангидрида ЖКТМ 30 г. Продукт представляет собой темно-желтую вязкую массу.

Лабораторная работа № 3

Получение моноэфира триэтаноламина и ЖКТМ ацилированием хлорангидридами кислот



Реагенты

Хлорангидриды ЖКТМ
Триэтаноламин
Бензол
NaCl насыщ. водный раствор
Спирт этиловый 96 %-ный
MgSO₄ прокал.

Приборы

Колба коническая плоскодонная 250 мл
Обратный холодильник
Термометр 0...150°C
Делительная воронка
Баня ледяная
Ротационный испаритель

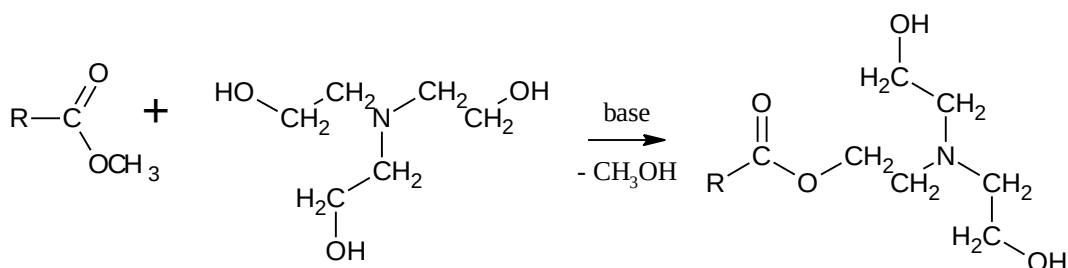
К 74,5 г (0,5 моль) триэтаноламина в 100 мл бензола добавляют по каплям при перемешивании 30 г (0,1 моль) хлорангидридов ЖКТМ (с. 30). Реакционную массу охлаждают до температуры 13...15°C и перемешивают в течение 4 ч. По окончании реакции массу выливают в 250 мл насыщенного водного раствора NaCl, бензольный слой отделяют (образовавшуюся эмульсию разрушают добавлением 20 мл этилового спирта). Далее бензольный слой сушат прокаленным сульфатом магния. Выход 87 %.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 3,6-3,8 (NCH₂CH₂OH), 2,0 (1H, OH), 5,4-5,5 (HC=CH).

Исходя из данных спектра, можно предположить, что образование триэфира триэтаноламина не происходит, так как в данном случае в спектре должны отсутствовать сигналы OH-групп.

Лабораторная работа № 4

Получение моноэфира триэтаноламина и ЖКТМ переэтерификацией метиловых эфиров кислот



Реагенты

Метиловые эфиры ЖКТМ
Триэтаноламин
Метилат натрия в метаноле

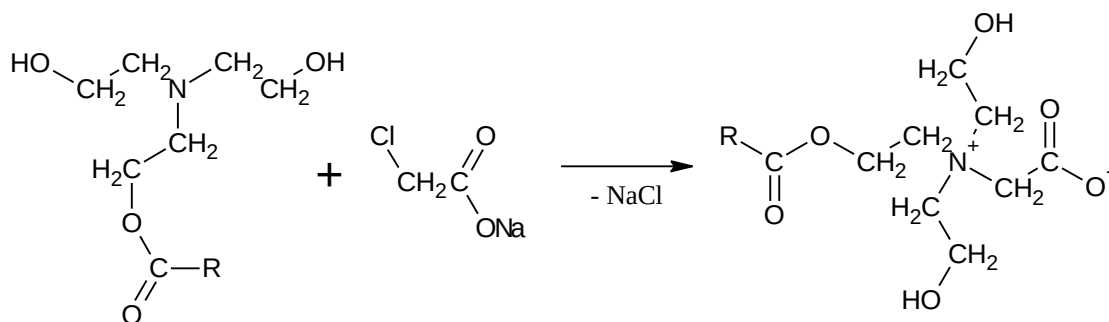
Приборы

Колба коническая плоскодонная 250 мл
Обратный холодильник
Термометр 0...150°C
Делительная воронка
Плитка электрическая

К 32 г (0,1 моль) метиловых эфиров ЖКТМ (с. 33) добавляют суспензию метилата натрия в 15 мл метанола и по каплям с помощью делительной воронки 42 г (0,1 моль) триэтаноламина. Реакционную массу нагревают не выше 70°C. По прошествии 20 мин реакционная масса сильно вспенивается и темнеет. Продукт не выделяют.

Лабораторная работа № 5

Получение бетаина (бис-(гидроксиэтил)-[2-(ацилокси)этил]- аммония)ацетата взаимодействием моноэфира триэтаноламина и ЖКТМ с хлорацетатом натрия



Реагенты

Моноэфир триэтаноламина
и ЖКТМ (с. 32)
Монохлорацетат натрия
Этиловый спирт

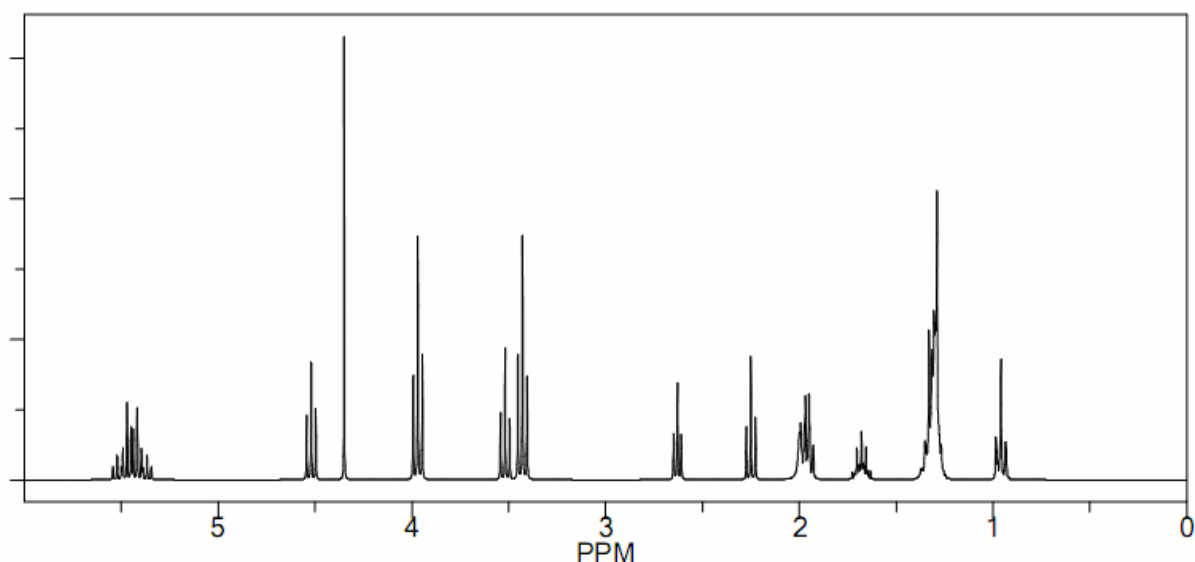
Приборы

Колба круглодонная 500 мл
Обратный холодильник
Термометр 0...150°C
Фильтр Шотта

Гексан
Бензол
Петролейный эфир 40/70

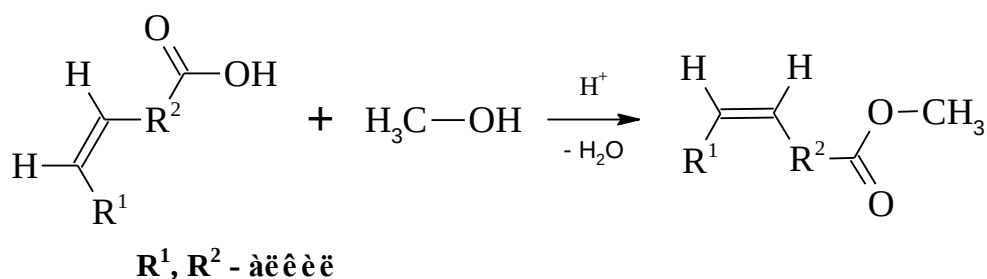
Плитка электрическая
Ротационный испаритель

К 22 г (0,05 моль) моноэфира триэтаноламина и ЖКТМ (с. 32) добавляют 6,5 г (0,05 моль) монохлорацетата натрия, 100 мл этилового спирта, 50 мл гексана и 50 мл бензола. Смесь нагревают 8 ч при температуре не выше 45°C. По окончании нагревания реакционная масса представляет собой двухфазную жидкую систему над кристаллическим осадком (pH~8,5). Из реакционной массы отгоняют растворители. К остатку прибавляют 60 мл легкого петролейного эфира, перемешивают до полного растворения органического вещества, фильтруют от неорганических веществ. Далее отгоняют растворитель. Остаток – бетаин (бис-(гидроксиэтил)[2-(ацилокси)-этил]аммония)ацетат. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0,9 (CH_3 , т, 3H), 1,3 (CH_2 , с, 2H), 1,7 ($\text{CH}_2\text{-C-COO}$, т, 2H), 2,0 (ОН, с, 1H); 3,9 ($\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$, т, 2H):



Лабораторная работа № 6

Синтез метилового эфира ЖКТМ



Реагенты

ЖКТМ
Метанол
 H_2SO_4 конц.
Толуол

Приборы

Колба круглодонная 250 мл
Обратный холодильник
Плитка электрическая
Насадка Дина-Старка

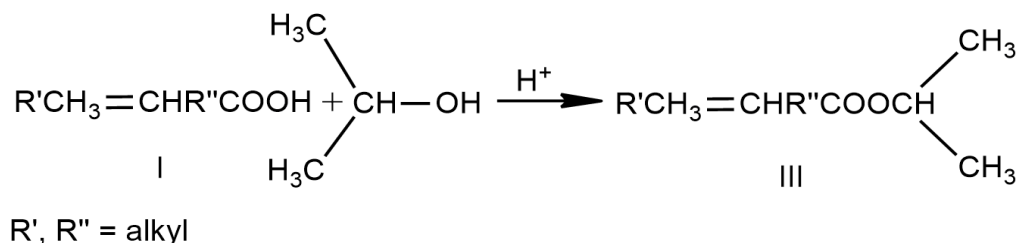
Вода дистиллированная
NaHCO₃ 5 %-ный водн. раствор

Делительная воронка

В круглодонную колбу на 250 мл помещают 95,7 г (0,32 моль в пересчете на линолевую) ЖКТМ, 41 мл (1,28 моль) метанола, 3 капли катализатора (концентрированной серной кислоты) и 20 мл толуола для азеотропной отгонки воды. Полученную смесь нагревают до кипения и кипятят до окончания выделения воды в насадке Дина Старка. В процессе смесь меняет свой цвет с бледно-желтого на темно-оранжевый. Затем реакционную массу промывают (3 x 100 мл) в делительной воронке сначала водой, затем 5%-ным раствором соды и снова водой. Выход 74 %.

Лабораторная работа № 7

Синтез изопропилового эфира ЖКТМ

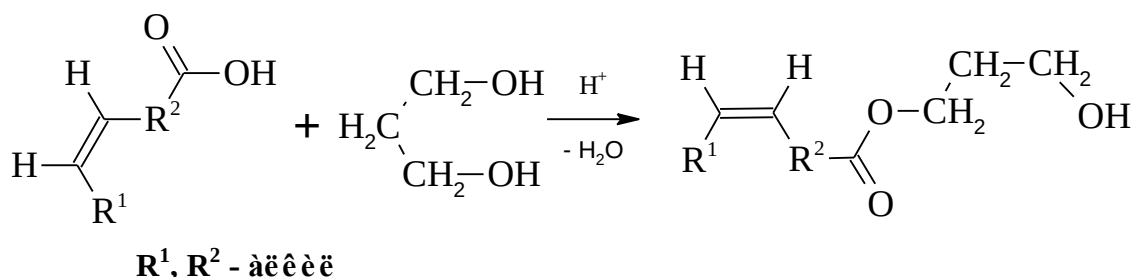


Реагенты	Приборы
ЖКТМ	Колба трехгорлая круглодонная 250 мл
Изопропиловый спирт	Обратный холодильник
Толуол	Насадка Дина-Старка
H ₂ SO ₄ конц.	Термометр 0...150°C
Вода дистиллированная	Делительная воронка
Гексан	Электроплитка
Na ₂ SO ₄ прокал.	Масляная баня

К 28,4 г (0,1 моль) ЖКТМ добавляют 15 г (0,25 моль) изопропилового спирта, 4...5 капель конц. серной кислоты в качестве катализатора, 20 мл толуола и кипятят в течение 48 ч. По окончании процесса реакционную массу охлаждают и промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции. К органической фазе добавляют 50 мл гексана и сушат прок. Na₂SO₄, после чего упаривают растворитель и сушат в вакууме. Выход: 33,02 г (71%), светло-желтое масло.

Лабораторная работа № 8

Синтез сложного моноэфира 1,3-пропандиола и ЖКТМ



Реагенты

ЖКТМ
Пропандиол-1,3
 H_2SO_4 конц.
Толуол
Вода дистиллированная
 NaHCO_3 5 %-ный водн. раствор

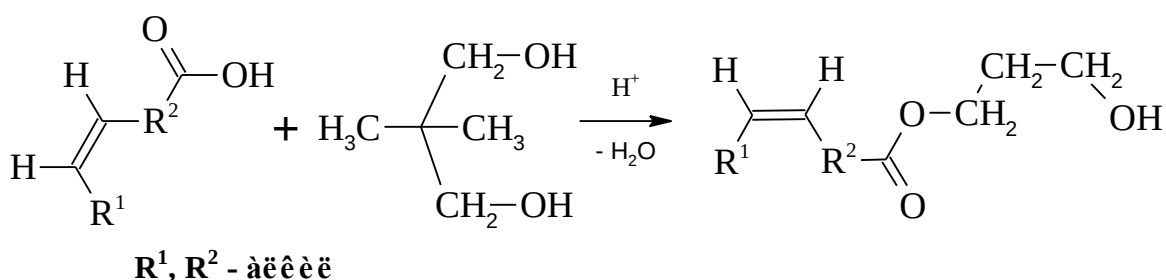
Приборы

Колба круглодонная 250 мл
Обратный холодильник
Плитка электрическая
Насадка Дина-Старка
Делительная воронка

В круглодонную колбу на 250 мл помещают 37,0 г (0,13 моль в пересчете на линолевую) ЖКТМ, 10,0 г (0,13 моль) 1,3-пропандиола, 3 капли катализатора (концентрированной серной кислоты) и 20 мл толуола для азеотропной отгонки воды. Полученную смесь нагревают до кипения и кипятят до окончания выделения воды в насадке Дина-Старка. В процессе смесь меняет свой цвет с бледно-желтого на темно-оранжевый. Затем реакционную массу промывают (3 x 100 мл) в делительной воронке сначала водой, затем 5%-ным раствором соды и снова водой. Выход 82 %.

Лабораторная работа № 9

Получение сложного эфира 2,2-диметил-1,3-пропандиола и ЖКТМ



Реагенты

ЖКТМ
2,2-Диметилпропандиол-1,3
 H_2SO_4 конц.
Толуол
Вода дистиллированная
 NaHCO_3 5 %-ный водн. раствор

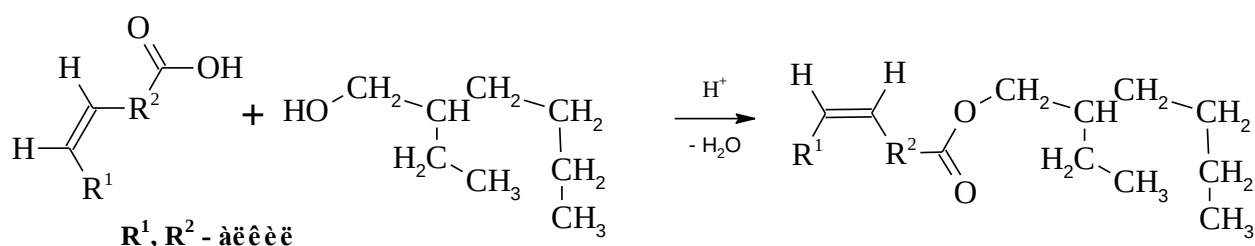
Приборы

Колба круглодонная 250 мл
Обратный холодильник
Плитка электрическая
Насадка Дина-Старка
Делительная воронка

В круглодонную колбу на 250 мл помещают 29,0 г (0,10 моль в пересчете на линолевую) ЖКТМ, 5,0 г (0,048 моль) 2,2-диметил-1,3-пропандиола, 3 капли катализатора (концентрированной серной кислоты) и 20 мл толуола для азеотропной отгонки воды. Полученную смесь нагревают до кипения и кипятят до окончания выделения воды в насадке Дина Старка. В процессе смесь меняет свой цвет с бледно-жёлтого на черный. Затем реакционную массу промывают (3 x 100 мл) в делительной воронке сначала водой, затем 5%-ным раствором соды и снова водой. Выход 65%.

Лабораторная работа № 10

Получение сложного эфира 2-этилгексанола и ЖКТМ



Реагенты

ЖКТМ
2-Этилгексанола
 H_2SO_4 конц.
Толуол
Вода дистиллированная
 NaHCO_3 5 %-ный водн. раствор

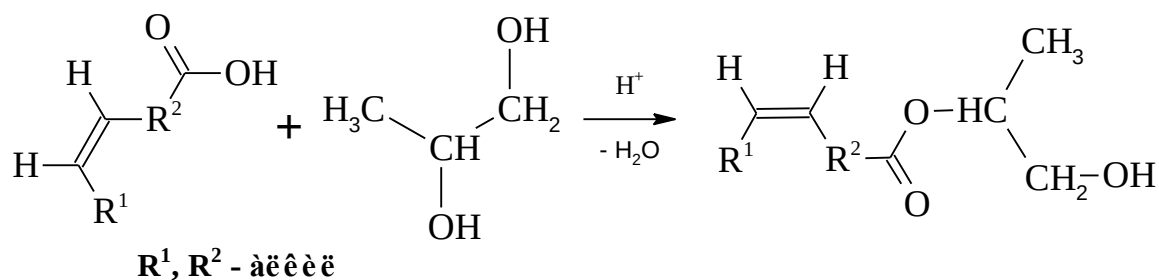
Приборы

Колба круглодонная 250 мл
Обратный холодильник
Плитка электрическая
Насадка Дина-Старка
Делительная воронка

В круглодонную колбу на 250 мл помещают 31,0 г (0,111 моль в пересчете на линолевую) ЖКТМ, 10,5 г (0,081 моль) 2-этилгексанола, 3 капли катализатора (концентрированной серной кислоты) и 20 мл толуола для азеотропной отгонки воды. Полученную смесь нагревают и кипятят до окончания выделения воды в насадке Дина-Старка. В процессе смесь меняет свой цвет с бледно-желтого на черный. Затем реакционную массу промывают (3 x 100 мл) в делительной воронке сначала водой, затем 5 %-ным раствором соды и снова водой. При промывке раствором соды образуется эмульсия кофейного цвета. Для более быстрого её расслаивания добавляют метанол. Выход 85%.

Лабораторная работа № 11

Синтез сложного эфира 1,2-пропиленгликоля и ЖКТМ



Реагенты

ЖКТМ
1,2-Пропиленгликоль
 H_2SO_4 конц.
Толуол
Вода дистиллированная
 NaHCO_3 5 %-ный водн. раствор

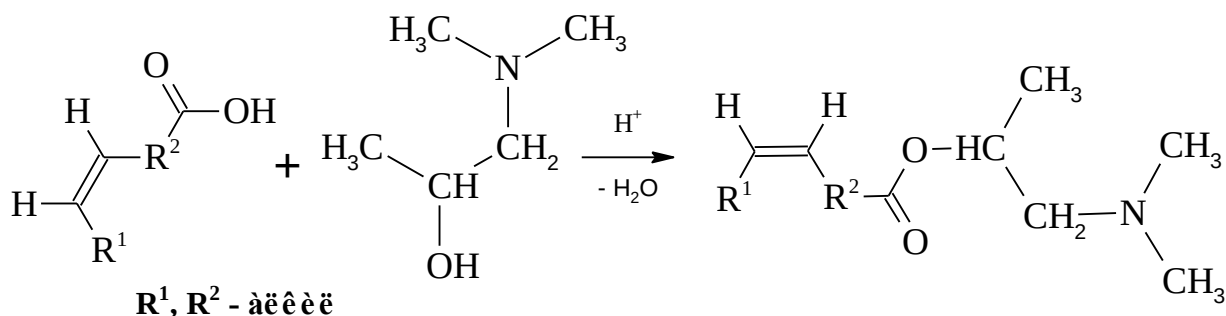
Приборы

Колба круглодонная 250 мл
Обратный холодильник
Плитка электрическая
Насадка Дина-Старка
Делительная воронка

В круглодонную колбу на 200 мл помещают 45,9 г (0,164 моль в пересчете на линолевую) ЖКТМ, 15,5 г (0,204 моль) 1,2-пропиленгликоля, 3 капли катализатора (концентрированной серной кислоты) и 20 мл толуола для азеотропной отгонки воды. Полученную смесь нагревают до кипения и кипятят до окончания выделения воды в насадке Дина-Старка. В процессе смесь меняет свой цвет с бледно-желтого на темно-оранжевый. Затем реакционную массу промывают (3 x 100 мл) в делительной воронке сначала водой, затем 5 %-ным раствором соды и снова водой. При промывке содой образуется плотная сметанообразная эмульсия белого цвета. Выход 69 %.

Лабораторная работа № 12

Синтез 1-диметиламинпропанол-2 производного жирных кислот



Реагенты

ЖКТМ
1-диметиламинпропанол-2
n-Толуолсульфокислота
Толуол

Приборы

Колба круглодонная 250 мл
Обратный холодильник
Плитка электрическая
Насадка Дина-Старка

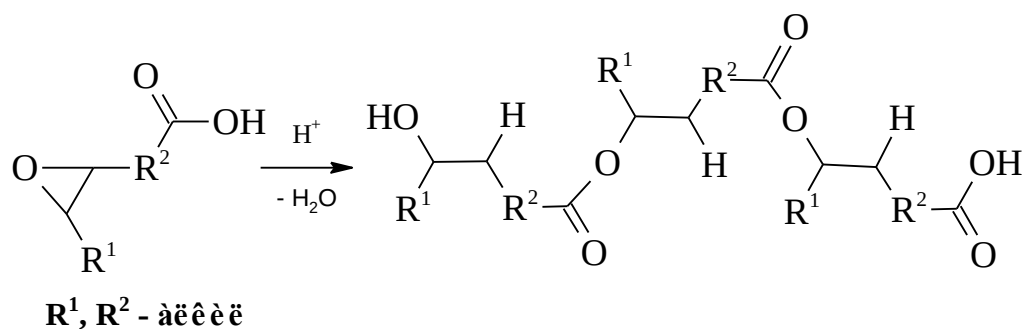
Вода дистиллированная
 NaHCO₃ 5 %-ный водн. раствор
 Хлорид кальция безводн.
 Петролейный эфир 40/70

Делительная воронка

11,3 г 1-диметиламинпропанола-2 этерифицируют ЖКТМ (30,8 г) в толуоле (50 мл) *para*-толуолсульфоокислоту (1 г) используют как катализатор. После полного удаления воды (1,2 мл) и охлаждения содержимое колбы переносят в делительную воронку. Туда добавляют 5 %-ный раствор гидрокарбоната натрия и петролейный эфир. Сливают нижний слой, верхний промывают водой до нейтральной реакции, сушат хлоридом кальция. Растворители удаляют при пониженном давлении.

Лабораторная работа № 13

Получение сложных эфиров гидроксикислот



Реагенты

Эпоксидированные ЖКТМ
 Ортофосфорная кислота
 Изопропиловый спирт
 Толуол
 Вода дистиллированная
 NaHCO₃ 5 %-ный водн. раствор
 Хлорид кальция
 Петролейный эфир 40/70

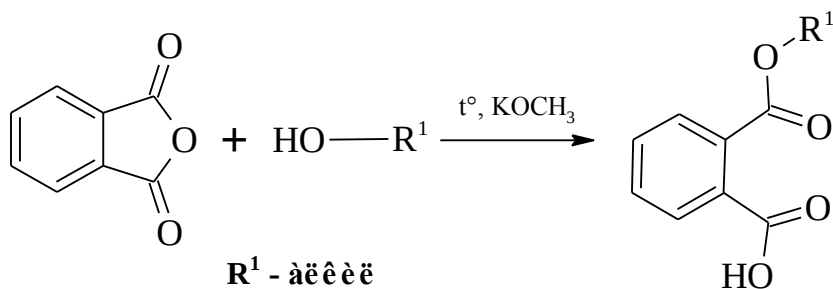
Приборы

Колба круглодонная 250 мл
 Обратный холодильник
 Плитка электрическая
 Насадка Дина-Старка
 Делительная воронка
 Ротационный испаритель

К эпоксидированным ЖКТМ (0,5 моль) (с. 43) добавляют 50 мл толуола, 0,5 мл концентрированной ортофосфорной кислоты. Смесь кипятят в колбе, снабженной ловушкой Дина-Старка до прекращения выделения воды. Полученную реакционную смесь промывают водой до нейтральной реакции промывных вод, а затем изопропиловым спиртом. Остатки растворителей отгоняют на ротационном испарителе под вакуумом. В зависимости от условий получения продукт представляет собой белое воскообразное или мазеобразное вещество (эстолиды). Выход 81%.

Лабораторная работа № 14

Сложный эфир на основе фталевого ангидрида и высших жирных спиртов



Реагенты

Фталевый ангидрид
Высшие жирные спирты
Гидроксид калия
Метанол

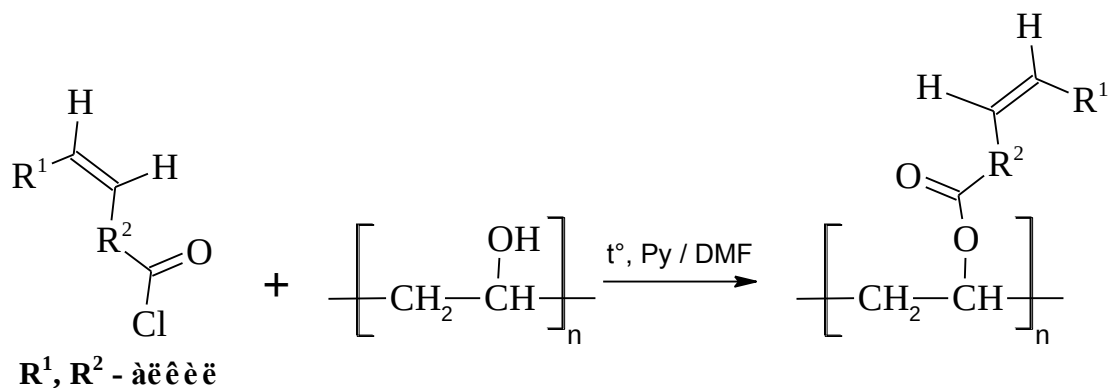
Приборы

Колба кварцевая 50 мл
Насадка Вюрца
Холодильник водяной
Плитка электрическая
Ротационный испаритель

В цилиндрическую колбу из кварцевого стекла помещают 6.46 г (0.044 моль) фталевого ангидрида, 10.65 г (0.045 моль) высших жирных спиртов и 15 мл раствора гидроксида калия в метаноле в качестве катализатора. Смесь нагревают на песчаной бане до 200°C и затем кипятят 1.5 ч. После этого реакцию проводят до тех пор, пока объем отогнанного метанола не станет равным 15 мл. Кипение, сильное вначале, со временем уменьшается. В результате реакции получают воскообразный продукт от бледно-жёлтого до кремового цвета. Полученное вещество нерастворимо в ацетоне и ограниченно растворимо в метаноле. Продукт реакции растворяют в метаноле насколько это возможно, затем полученную смесь отфильтровывают на фильтре Шотта, и из полученного раствора жёлтого цвета отгоняют на водяной бане метанол. Выход 82%.

Лабораторная работа № 15

Этерификация поливинилового спирта хлорангидами ЖКТМ



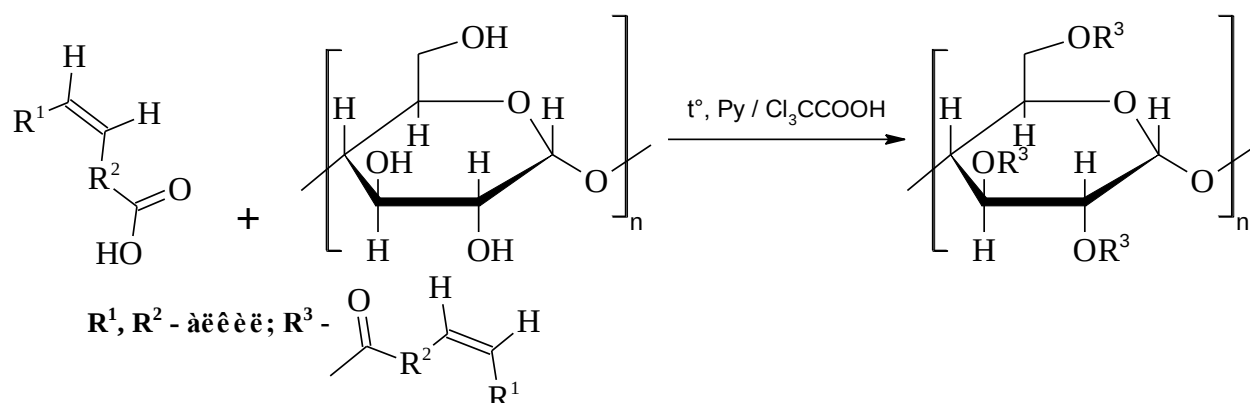
Реагенты
Хлорангидриды ЖКТМ
Пиридин
Диметилформамид
Этанол
Толуол

Приборы
Колба плоскодонная коническая 250 мл
Магнитная мешалка
Делительная воронка
Плитка электрическая

К раствору 3,6 г поливинилового спирта в 50 мл диметилформамида добавлено 50 мл пиридина. Смесь перемешивалась в течение 30 минут при 50°C. Затем к ней прибавляют раствор хлорангидридов ЖКТМ (с. 30) в толуоле и нагревают при 50°C в течение 10 ч. Реакционную смесь промывают этанолом, полимер фильтруют, высушивают на воздухе. Выход продукта 17,5 г.

Лабораторная работа № 16

Синтез сложного эфира крахмала и ЖКТМ с использованием трихлоруксусной кислоты и пиридина



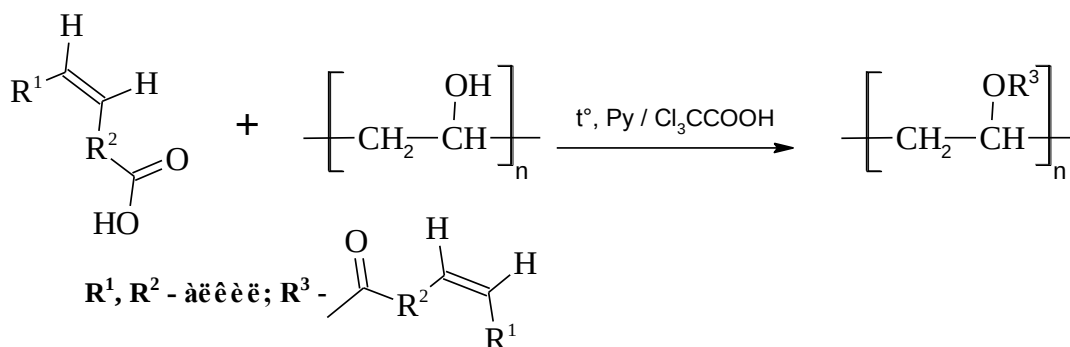
Реагенты
ЖКТМ
Крахмал
Пиридин
Трихлоруксусная кислота
Этанол

Приборы
Колба плоскодонная коническая 250 мл
Магнитная мешалка
Обратный холодильник
Делительная воронка
Плитка электрическая

140 мл (35,3 моль/моль ангидроглюкозных звеньев) трихлоруксусной кислоты и 156 мл (23,9 моль/моль ангидроглюкозных звеньев) ЖКТМ смешивают и добавляют 50 г пиридина. Полученную смесь перемешивают в течение 20 мин. В этот раствор добавляют 30 г (37 ммоль) крахмала и нагревают с обратным холодильником при 50°C в течение 9 ч. Реакционную смесь промывают этанолом и полимер фильтруют, высушивают в вакуум-эксикаторе с H₂SO₄. Выход продукта 30,5 г.

Лабораторная работа № 17

Синтез сложного эфира поливинилового спирта и ЖКТМ с использованием трихлоруксусной кислоты и пиридина



Реагенты

ЖКТМ
Поливиниловый спирт
Пиридин
Трихлоруксусная кислота
Этанол

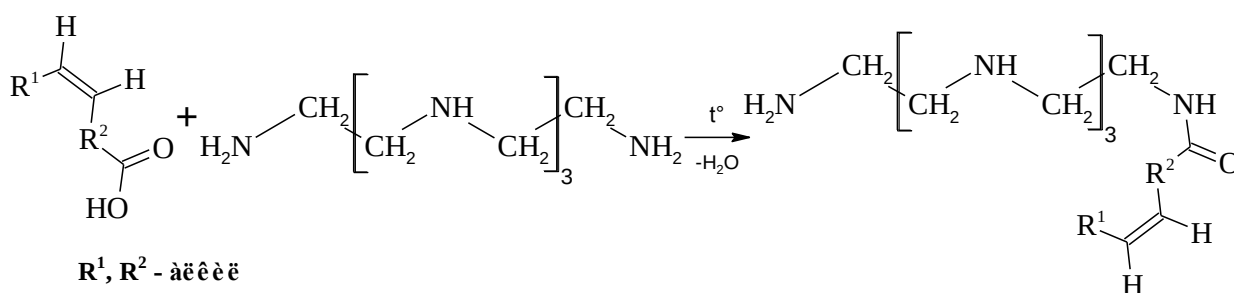
Приборы

Колба плоскодонная коническая 250 мл
Магнитная мешалка
Обратный холодильник
Делительная воронка
Плитка электрическая

140 мл (35,3 моль/моль ангидроглюкозных звеньев) трихлоруксусной кислоты и 150 мл (23,9 моль/моль ангидроглюкозных звеньев) ЖКТМ смешивают и добавляют 50 г пиридина. Полученную смесь перемешивают в течение 20 мин. В этот раствор добавляют 30 г поливинилового спирта и нагревают с обратным холодильником при 50°C в течение 9 ч. Реакционную смесь промывают этанолом и полимер фильтруют, высушивают в вакуум-эксикаторе с H₂SO₄. Выход продукта 32 г.

Лабораторная работа № 18

Получение амида тетрена и ЖКТМ



Реагенты

Метилловые эфиры ЖКТМ
Тетрен
Уксусная кислота, 1% -ный раствор

Приборы

Колба круглодонная 100 мл
Установка для простой перегонки
Обратный холодильник
Делительная воронка
Плитка электрическая

В круглодонную колбу на 100 мл помещают смесь метиловых эфиров ЖКТМ (с. 33) массой 20,0 г (0,068 моль в пересчете на линолевую), добавляют 10,0 г (0,75 моль) тетрена. Процесс ведут без участия катализатора. Смесь кипятят в течение 1 ч. Примеси отгоняют атмосферной дистилляцией, остаток промывают (3 x 100 мл) в делительной воронке последовательно водой, 1%-ным раствором уксусной кислоты и снова водой. При промывании водой образуется обильная пена. Выход 63%.

Лабораторная работа № 19

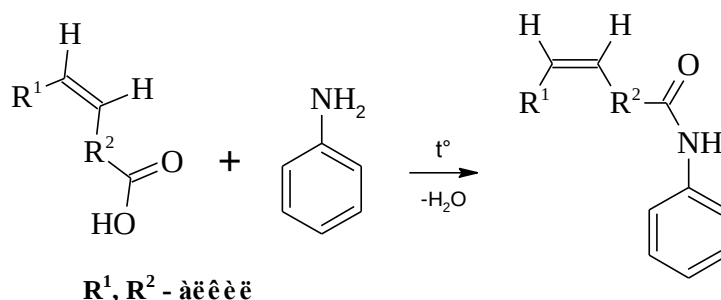
Получение производного тиацетамида и ЖКТМ

Реагенты	Приборы
Метиловые эфиры ЖКТМ	Колба круглодонная 100 мл
Тиацетамид	Установка для простой перегонки
Уксусная кислота, 1% -ный раствор	Обратный холодильник
	Делительная воронка
	Плитка электрическая

В круглодонную колбу на 100 мл помещают смесь метиловых эфиров ЖКТМ (с. 33) массой 20,0 г (0,068 моль в пересчете на линолевую), добавляют 5,8 г (0,75 моль) тиацетамида. Затем смесь кипятят в течение часа. Реакционную массу очищают простой перегонкой и промывают (3 x 100 мл) в делительной воронке последовательно водой, 1%-ным раствором уксусной кислоты и снова водой. Процесс ведут без участия катализатора. При кипячении образуется небольшое количество пены. Ощущается запах сероводорода. Выход 77%.

Лабораторная работа № 20

Синтез анилида ЖКТМ



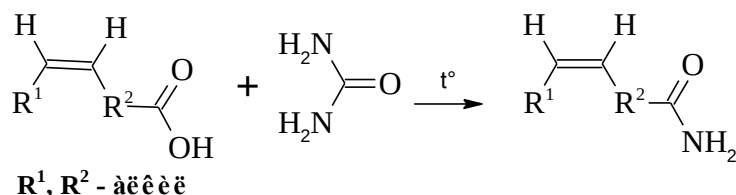
R^1, R^2 - алкены

Реагенты	Приборы
Метиловые эфиры ЖКТМ	Колба круглодонная 100 мл
Анилин	Установка для простой перегонки
Уксусная кислота, 1% -ный раствор	Обратный холодильник
	Делительная воронка
	Плитка электрическая

В круглодонную колбу на 100 мл помещают смесь метиловых эфиров ЖКТМ (с. 33) массой 20,0 г (0,068 моль в пересчете на эфир линолевой кислоты), добавляют 7,2 г (0,75 моль) анилина, смесь кипятят в течение часа. Реакционную массу очищают методом простой перегонки и промывают (3 x 100 мл) в делительной воронке последовательно водой, 1%-ным раствором уксусной кислоты и снова водой. Выход 84%.

Лабораторная работа № 21

Получение амида ЖКТМ из формамида



Реагенты

Метиловые эфиры ЖКТМ
 Формамид
 Уксусная кислота, 1% -ный раствор

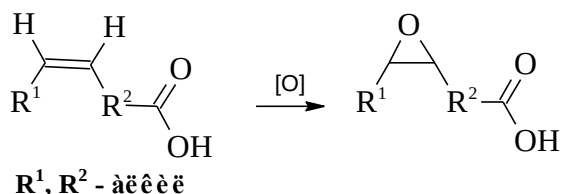
Приборы

Колба круглодонная 100 мл
 Установка для простой перегонки
 Обратный холодильник
 Делительная воронка
 Плитка электрическая

В круглодонную колбу на 100 мл помещают смесь метиловых эфиров ЖКТМ (с. 33) массой 20,0 г (0,068 моль в пересчете на эфир линолевой кислоты), добавляют 3,5 г (0,75 моль) формамида. Затем смесь кипятят в течение часа. Реакционную массу очищают методом простой перегонки и промывают (3 x 100 мл) в делительной воронке последовательно водой, 1%-ным раствором уксусной кислоты и снова водой. Выход 88%.

Лабораторная работа № 22

Синтез эпоксидированных ЖКТМ



Реагенты

ЖКТМ
 Уксусная кислота или
 Муравьиная кислота
 Пероксид водорода, 30 %-ный раствор

Приборы

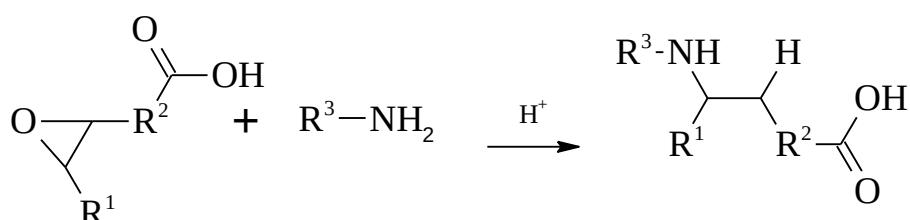
Колба плоскодонная коническая 250 мл
 Обратный холодильник
 Делительная воронка
 Ротационный испаритель

Эфир диэтиловый
Вода дистиллированная

Смесь, состоящую из (1,70 моль) (102,5 г уксусной кислоты или 78,2 г муравьиной кислоты) и 46,2 г 30%-ного раствора пероксида водорода (0,75 моль в пересчете на химически чистую), перемешивают в течение 24 ч при комнатной температуре для образования надуксусной кислоты. Затем к ней добавляют 84,3 г (0,3 моль) ЖКТМ и продолжают перемешивать еще в течение 48 ч без нагрева. После чего смесь выливают в равное количество воды, и продукт реакции экстрагируют эфиром. Эфирный слой несколько раз промывают водой. Растворитель отгоняют под вакуумом на роторном испарителе. Продукт по внешнему виду представляет собой масло светло-желтого цвета, нерастворимое в воде. Выход 85%.

Лабораторная работа № 23

Получение аминокислот на основе эпоксициклических ЖКТМ



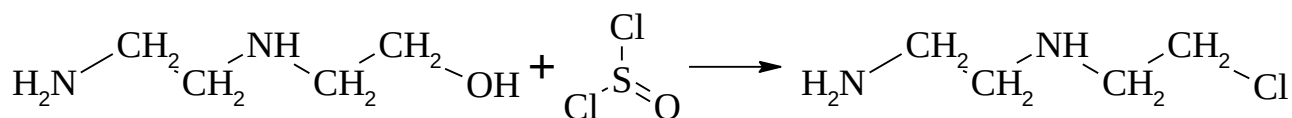
R^1, R^2 - α, β -эпоксициклогексан; R^3 - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

Реагенты	Приборы
Эпоксициклические ЖКТМ	Колба круглодонная 500 мл
Этилендиамин или	Обратный холодильник
Гидроксиэтилэтилендиамин или	Плитка электрическая
диэтилентриамин	
Соляная кислота	
Бутиловый спирт	
Вода дистиллированная	

Раствор эпоксициклических ЖКТМ (с. 43) (1,75 моль) в бутаноле добавляют при перемешивании к смеси (5,20 моля) амина (этилендиамин, гидроксиэтилэтилендиамин, диэтилентриамин), (1,0 моль) воды и (около 0,1 моль) концентрированной соляной кислоты в течение 3,5 ч. При этом температура постепенно повышается до 45-50°C. После кипячения еще в течение 12 ч получают гидроксиаминокислоту (с выходом 74-83%).

Лабораторная работа № 24

Получение хлорэтилэтилендиамина



Реагенты

Гидроксиэтилэтилендиамин
Метиленхлорид
Хлороформ
Тионилхлорид
Толуол
Этилацетат

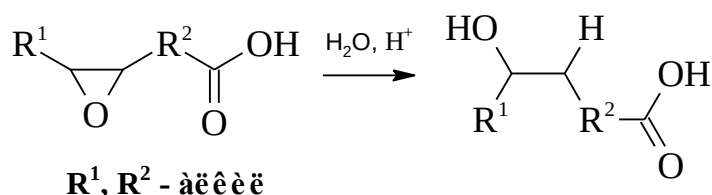
Приборы

Колба круглодонная 500 мл
Обратный холодильник
Баня ледяная
Плитка электрическая
Фильтр Шотта

К раствору (1,0 моль) гидроксиэтилэтилендиамина в 100 мл метиленхлорида при охлаждении добавляют раствор (1,1 моль) тионилхлорида в 100 мл хлороформа, таким образом, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 20°C. После добавления раствора тионилхлорида смесь перемешивают 1 ч при комнатной температуре, а затем кипятят в течение 2 ч. После охлаждения смесь фильтруют, осадок промывают (3 x 50 мл) смесью толуола и этилацетата (5:1). Осадок высушивают на воздухе. Выход 84%.

Лабораторная работа № 25

Получение гидроксикислот на основе эпоксициклических ЖКТМ



Реагенты

Эпоксициклические ЖКТМ
Ортофосфорная кислота
Изопропиловый спирт
Хлороформ
Вода дистиллированная

Приборы

Колба круглодонная 250 мл
Обратный холодильник
Плитка электрическая
Делительная воронка
Ротационный испаритель

К эпоксициклическим ЖКТМ (с. 43) (0,5 моль) добавляют 90 мл (5,0 моль) воды, 5 мл концентрированной орто-фосфорной кислоты. Смесь при перемешивании нагревают до 65°C и выдерживают при этой температуре 12 ч. Полученную реакционную смесь промывают водой до нейтральной реакции промывных вод, а затем хлороформом и изопропиловым спиртом. Остатки растворителей отгоняют на ротационном испарителе под вакуумом.

Продукт представляет собой белое мазеобразное вещество. Выход 90%.

Лабораторная работа № 26

Получение сульфолкилированных ЖКТМ

Реагенты	Приборы
ЖКТМ	Колба плоскодонная коническая 500 мл
Уксусная кислота	Обратный холодильник
Пероксид водорода, 40 %-ный	Магнитная мешалка с подогревом
Петролейный эфир	Делительная воронка
Диэтиловый эфир	Ротационный испаритель
Вода дистиллированная	
Сульфит натрия	
Метиленхлорид	
Изопропиловый спирт	
Этиловый спирт	

Смесь, состоящую из (1,70 моль) 102,5 г уксусной кислоты, 63,75 г 40%-ного раствора пероксида водорода (0,75 моль в пересчете на химически чистую) и 84,3 г ЖКТМ, перемешивают в течение 5 ч при температуре 50°C. Полученную реакционную смесь переносят в делительную воронку и разделяют. Верхний слой промывают водой в три приема по 100 мл. Нижний водный слой промывают петролейным и диэтиловым эфиром, переносят в делительную воронку, где отделяют эфирный слой, содержащий ЖКТМ, и прибавляют его к верхнему слою от предыдущей операции. К полученной смеси добавляют 10 г сульфита натрия, 8 г метиленхлорида и 100 мл изопропилового спирта. Реакцию ведут в течение 3 ч при температуре 65°C. Полученный продукт фильтруют под вакуумом (от непрореагировавшего сульфита натрия и возможно образовавшегося в ходе побочной реакции хлорида натрия) и промывают водным раствором этилового спирта. Продукт по внешнему виду представляет собой масло светло-желтого цвета, нерастворимое в воде. Выход 60%.

Библиографический список

1. Лазурьевский Г.В., Терентьева И.В., Шамшурин А.А. Практические работы по химии природных соединений. Методы выделения, разделения и идентификация. – М.: Высш. шк., 1966. Вып. 1. – 192 с.
2. Handbook on oleoresin and pine chemicals (rosin, terpene derivatives, tall oil, resin and dimmer acids). H.Panda. – Asia Pacific Buisness Press Inc. 2008. – 608 p.

3. Препаративная химия терпеноидов. В 5 ч. Ч. 2(3). Смоляные кислоты – абиединовая, дегидроабиединовая, ламбертиановая, пимаровая, изопимаровая, левопимаровая / Л.Н.Рогоза и др. – М.: Академиздат, 2013. – 316 с.

4. Справочник лесохимика / С.В.Чудинов, А.Н.Трофимов, Г.А.Узлов и др. 2-е изд. - М.: Лесн. пром-ть, 1987. – 272 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Часть 1. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ КАНИФОЛИ И ЕЕ КОМПОНЕНТОВ.....	3
Лабораторная работа № 1. Выделение абиединовой кислоты из талловой канифоли.....	3
Лабораторная работа № 2. Методы обессеривания талловой канифоли.....	7
Окислительно-экстракционный способ обессеривания.....	7
Экстракционный способ обессеривания.....	8
Лабораторная работа № 3. Получение малеопимарового аддукта талловой канифоли.....	9
Лабораторная работа № 4. Синтез абиединола и дегидроабиеди- нола восстановлением абиединовой и дегидроабиединовой кислоты.....	10
Лабораторная работа № 5. Синтез 18-(перфторгептаноилноил)- 7,13-абиедиана и -8,11,13-абиедиатриена.....	11
Лабораторная работа № 6. Получение триола восстановлением малеопимаровой кислоты.....	13
Лабораторная работа № 7. Синтез 6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11- додекафтор-4-оксаундек-1-ена.....	14
Лабораторная работа № 8. Синтез 3-(1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6- додекафторгептокса)пропилабиетата.....	15
Лабораторная работа № 9. Взаимодействие малеопимаровой кислоты с 6,6,7,7-тетрафтор-4-оксагепт-1-еном.....	16
Лабораторная работа № 10. Взаимодействие 3-(1,1,2,2,3,3,4,4- октафторпентокса)пропилабиетата с малеиновым ангидридом.....	17
Лабораторная работа № 11. Синтез циклогексилабиетата и – дегидроабиедита.....	18
Лабораторная работа № 12. Димеризация абиединовой кислоты в ледяной уксусной кислоте.....	19
Лабораторная работа № 13. Получение сульфогидро- абиединовой кислоты.....	20
Лабораторная работа № 14. Окисление производных смоляных кислот кислородом воздуха без катализатора.....	21
Окисление абиединовой кислоты.....	21
Окисление смеси циклогексилабиетата и –дегидроабиедита.....	22
Окисление талловой канифоли.....	22

Лабораторная работа № 15. Окисление производных смоляных кислот пероксидом водорода при катализе FeSO_4	23
Окисление трифторэтилабиетата.....	23
Окисление малеопимаровой кислоты.....	24
Окисление 1Н,1Н,9Н-тригидрогексадекафторнонанил- малеопимарата.....	24
Окисление абиетиновой кислоты.....	25
Окисление смеси циклогексилабиетата и –дегидроабиетата.....	25
Окисление 1Н,1Н,3Н-тригидрооктафторпропилабиетата.....	26
Окисление 1Н,1Н,5Н-тригидрооктафторпентилабиетата.....	27
Окисление 1Н,1Н,5Н-тригидрооктафторпентилдегидроабиетата...	27
Часть 2. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА.....	28
Лабораторная работа № 1. Ацетоксилирование ЖКТМ уксусной кислотой и ее галогенпроизводными.....	28
Ацетоксилирование ЖКТМ ледяной уксусной кислотой.....	28
Ацетоксилирование ЖКТМ хлоруксусной кислотой.....	28
Ацетоксилирование ЖКТМ йодуксусной кислотой.....	29
Ацетоксилирование ЖКТМ гептадекафторпеларгоновой кислотой.....	29
Ацетоксилирование изопропилового эфира ЖКТМ хлоруксусной кислотой.....	30
Лабораторная работа № 2. Получение хлорангидридов ЖКТМ.....	30
Лабораторная работа № 3. Получение моноэфира триэтаноламина и ЖКТМ ацилированием хлорангидридами кислот.....	31
Лабораторная работа № 4. Получение моноэфира триэтаноламина и ЖКТМ переэтерификацией метиловых эфиров кислот.....	32
Лабораторная работа № 5. Получение бетаина (бис-(гидрокси- этил)[2-(ацилокси)этил]-аммония)ацетата взаимодействием моноэфира триэтаноламина и ЖКТМ с хлорацетатом натрия.....	32
Лабораторная работа № 6. Синтез метилового эфира ЖКТМ.....	33
Лабораторная работа № 7. Синтез изопропилового эфира ЖКТМ..	34
Лабораторная работа № 8. Синтез сложного моноэфира 1,3– пропандиола и ЖКТМ.....	35
Лабораторная работа № 9. Получение сложного эфира 2,2-диметил-1,3-пропандиола и ЖКТМ.....	35
Лабораторная работа № 10. Получение сложного эфира 2- этилгексанола и ЖКТМ.....	36
Лабораторная работа № 11. Синтез сложного эфира 1,2– пропиленгликоля и ЖКТМ.....	37
Лабораторная работа № 12. Синтез 1-диметиламинпропанол-2 производного жирных кислот.....	37
Лабораторная работа № 13. Получение сложных эфиров гидроксикислот.....	38

Лабораторная работа № 14. Сложный эфир на основе фталевого ангидрида и высших жирных спиртов.....	39
Лабораторная работа № 15. Этерификация поливинилового спирта хлорангидридами ЖКТМ.....	39
Лабораторная работа № 16. Синтез сложного эфира крахмала и ЖКТМ с использованием трихлоруксусной кислоты и пиридина.....	40
Лабораторная работа № 17. Синтез сложного эфира поливинилового спирта и ЖКТМ с использованием трихлоруксусной кислоты и пиридина.....	41
Лабораторная работа № 18. Получение амида тетрена и ЖКТМ.....	41
Лабораторная работа № 19. Получение производного тиацетамида и ЖКТМ.....	42
Лабораторная работа № 20. Синтез анилида ЖКТМ.....	42
Лабораторная работа № 21. Получение амида ЖКТМ из формамида.....	43
Лабораторная работа № 22. Синтез эпоксидированных ЖКТМ.....	43
Лабораторная работа № 23. Получение аминокислот на основе эпоксидированных ЖКТМ.....	44
Лабораторная работа № 24. Получение хлорэтилэтилен-диамина.....	45
Лабораторная работа № 25. Получение гидроксикислот на основе эпоксидированных ЖКТМ.....	45
Лабораторная работа № 26. Получение сульфоалкилированных ЖКТМ.....	46
Библиографический список.....	46