

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**им. М. В. ЛОМОНОСОВА**

**ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

**Получение 5-фенилциклогександиона-1,3**

Курсовая работа  
по органической химии  
студента 3XX группы  
XXXX X.X.

Научный руководитель:  
к.х.н., доцент XXXXX X.X.

**Москва**

**200X**



## Содержание

	стр.
<b>1. Введение</b>	<b>3</b>
<b>2. Литературный обзор</b>	<b>4</b>
<b>2.1. Химические свойства 5-фенилциклогександиона-1,3</b>	<b>4</b>
<b>2.2. Получение бензилиденацетона</b>	<b>5</b>
<b>2.3. Получение 2,4-диоксо-6-фенилциклогексанкарбоновая кислоты, этилового эфира</b>	<b>6</b>
<b>2.4. Получение 2,4-диоксо-6-фенилциклогексанкарбоновой кислоты</b>	<b>8</b>
<b>2.5. Получение 5-фенилциклогександиона-1,3</b>	<b>9</b>
<b>3. Экспериментальная часть</b>	<b>10</b>
<b>4. Обсуждение результатов</b>	<b>13</b>
<b>5. Выводы</b>	<b>17</b>
<b>6. Литература</b>	<b>18</b>

## 1. Введение.

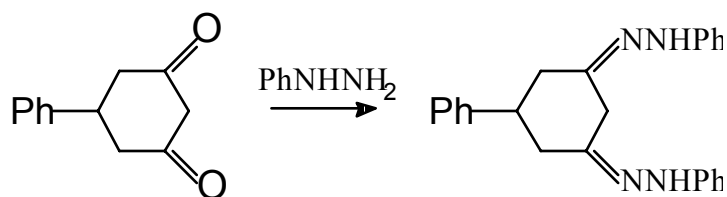
Цель данной курсовой работы связана с синтезом 5-фенил-циклогександиона-1,3.

По своим основным химическим свойствам это соединение следует отнести к классу кетонов, подклассу

## 2. Литературный обзор

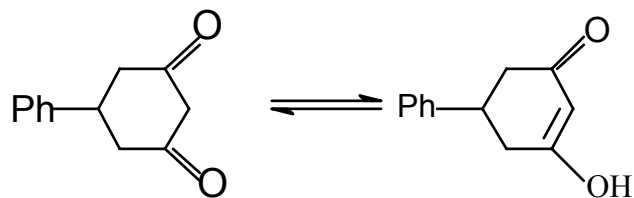
### 2.1. Химические свойства 5-фенилциклогександиона-1,3.

Как и любой другой кетон 5-фенил-дигидрорезорцин обладает характерными для этого класса химическими свойствами. Благодаря частичному положительному заряду на атоме углерода из-за разности в электроотрицательности к его карбонильным группам возможно присоединение различных нуклеофильных агентов. Таких как цианид-ион, аммиак, гидразин [1], гидросиламин, первичные и вторичные амины, образование ацеталей и т.д.



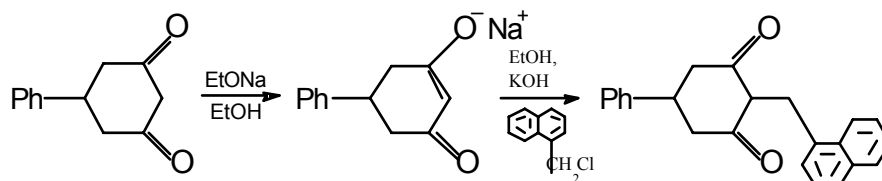
А также взаимодействие с различными металлоорганическими соединениями.

Однако наиболее интересные свойства 5-фенилциклогександиона-1,3 связаны с явлением кето-енольной таутомерии. Характерной особенностью 1,3-дикетонов является большая подвижность атома водорода во втором положении. Что можно представить в виде следующей схемы

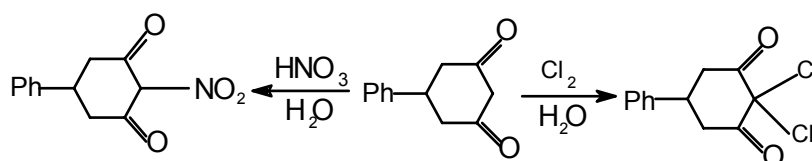


А количественной характеристикой подвижности служит  $pK_a$ , которая для 1,3-дикетонов принимает значения около 15. Благодаря этому становится возможным проведение широкого круга реакций, проходящих через состояние

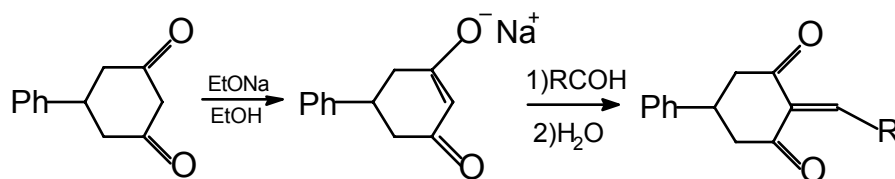
енола или енолята. Например алкилирование различными алкилгалогенидами [2].



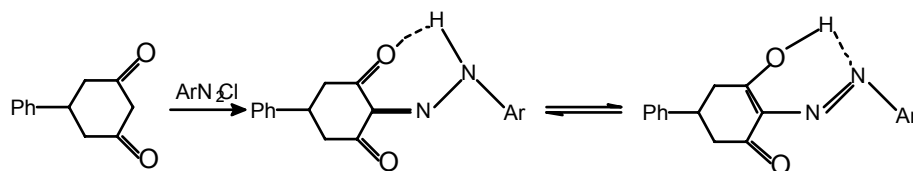
А также галогенирование [3], нитрование [4] сульфирование [5] во второе положение.



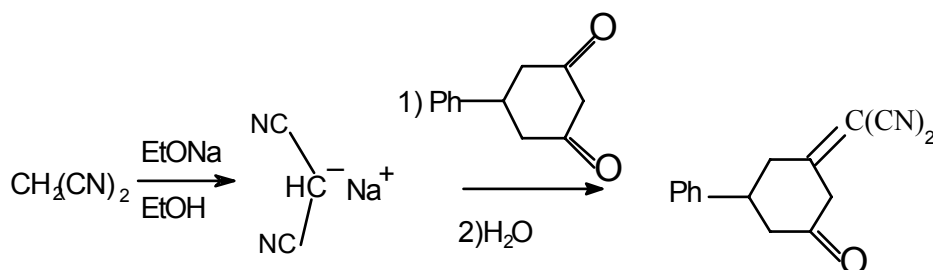
Точно также через образование енолятов или енолов происходит взаимодействие и с карбонильными соединениями [6],[7]



Либо с солями диазосоединений [1]



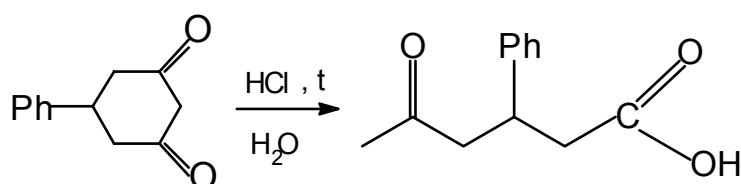
5-фенилциклогександион-1,3 также может выступать и в качестве карбонильного компонента в различных реакциях конденсации [8].



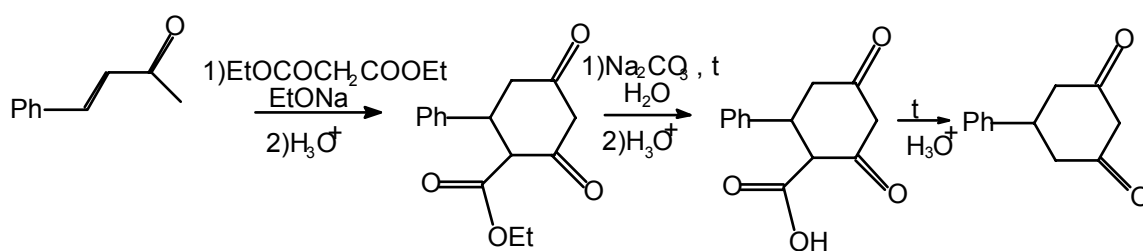
Кроме этих общих свойств 5-фенилциклогександион-1,3 обладает и рядом специфических .

Так например восстановление его дибораном дает 1,2-диол [9], в отличие от восстановления алюмогидридом лития, которое как и следовало бы ожидать приводит к 5-фенилциклогександиолу-1,3.

Другая специфическая особенность 5-фенилциклогександиона-1,3 заключается в возможности разрушения цикла под действием кислот или щелочей, что может быть рассмотрено как реакция, обратная сложноэфирной конденсации кетона и сложного эфира [10], [11].



Большинство методик синтеза фенилдигидрорезорцина, найденных в литературе, проходят по следующей схеме

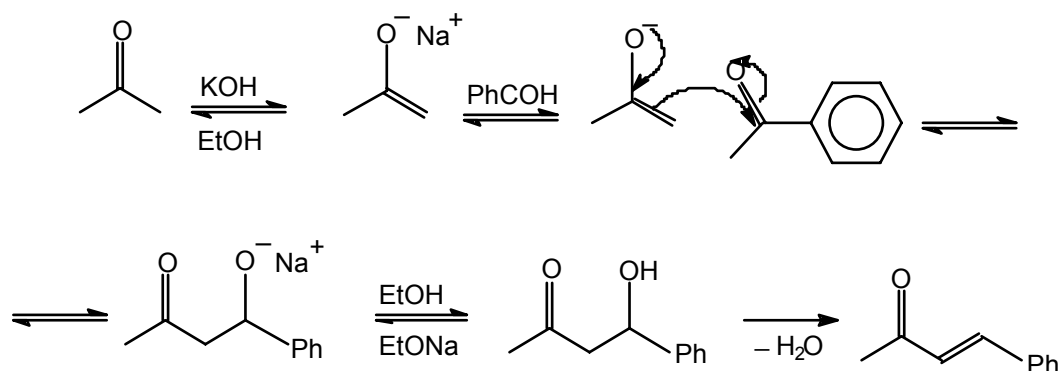


В связи с этим было решено придерживаться этого способа.

## 2.2. Получение бензилиденацетона.

Главным способом получения бензилиденацетона в лаборатории является кротоновая конденсация бензальдегида и ацетона, Бензальдегид, как не имеющий  $\alpha$ -атомов водорода, в этой реакции может выступать только в

качестве карбонильной компоненты. Кроме того, что характерно для ароматических альдегидов, реакция не останавливается на стадии образования альдоля, а происходит образование двойной связи, сопряженной с ароматическим ядром.

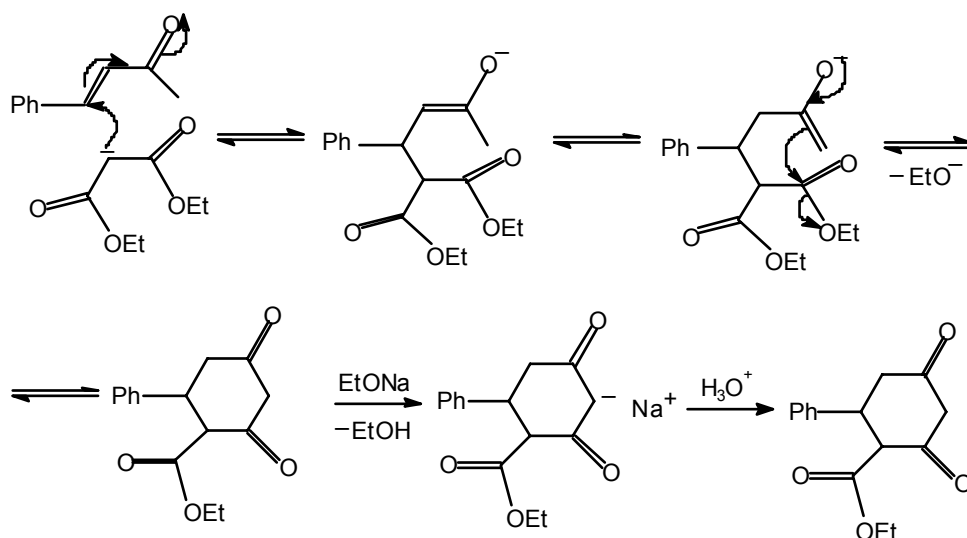


Данная реакция осложняется тем, что в молекуле ацетона имеется две метильные группы, и поэтому может происходить конденсация со второй молекулой бензальдегида. Для избежания образования дибензалиденацетона в реакцию вводят трехкратный избыток ацетона [12].

### 2.3. Получение 2,4-диоксо-6-фенилциклогексанкарбоновой кислоты, этилового эфира.

Бензилиденацетон относится к классу  $\alpha,\beta$ -непредельных карбонильных соединений. Поэтому к нему возможно 1,4-присоединение нуклеофильных агентов. В частности, Na-малонового эфира. Однако реакция не останавливается только лишь на стадии присоединения, а продолжается с образованием циклического продукта. Весь процесс становится необратимым благодаря последней стадии образования соли.





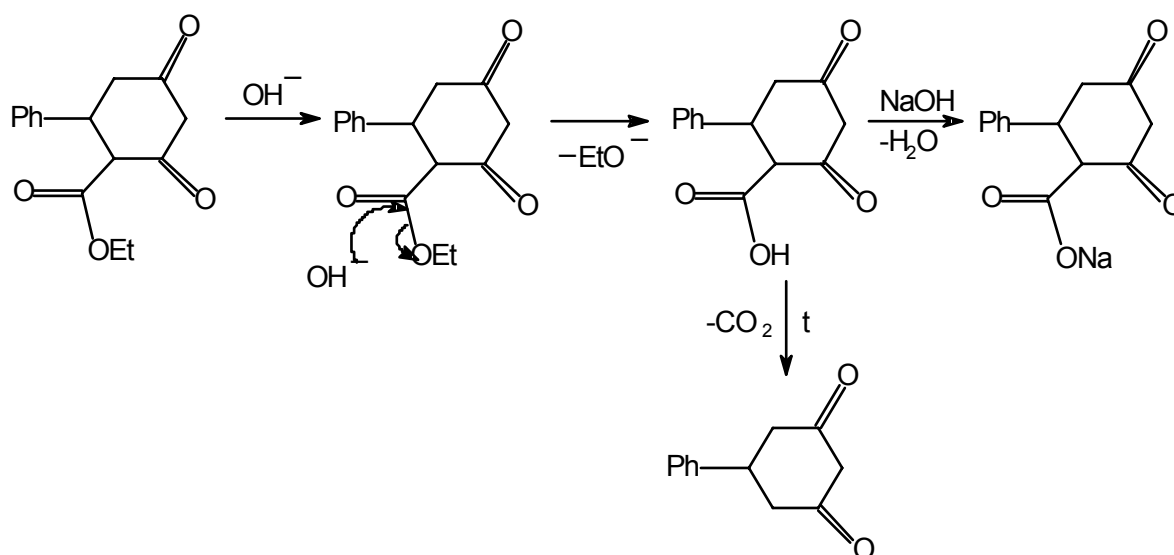
Полученную соль можно разложить водным раствором эквивалентного количества кислоты.

Очень важно, чтобы реакция началась сразу же после начала прибавления бензилиденацетона ( об этом судят по разогреванию реакционной смеси), и проходила при температуре 20-30 °С. Так как в случае избытка бензилиденацетона может происходить образование продукта присоединения двух его молекул к одной молекуле малонового эфира. Также для протекания второй стадии (циклизации) необходима ярко выраженная щелочная среда, поэтому для получения Na-малонового эфира следует брать 20%-ный избыток Na. В работах [11,13,14,15] использовались эквивалентные количества бензилиденацетона и малонового эфира и небольшой избыток натрия. Причем в [11,13] получающуюся соль сначала выделяли из реакционной смеси, а затем уже разлагали раствором кислоты. Тогда как, в работах [14,15] даже дальнейшее омыление проходило в той же колбе.

### 2.3. Получение 2,4-диоксо-6-фенилциклогексанкарбоновой кислоты.

Омыление полученного на предыдущей стадии эфира можно проводить различными способами.

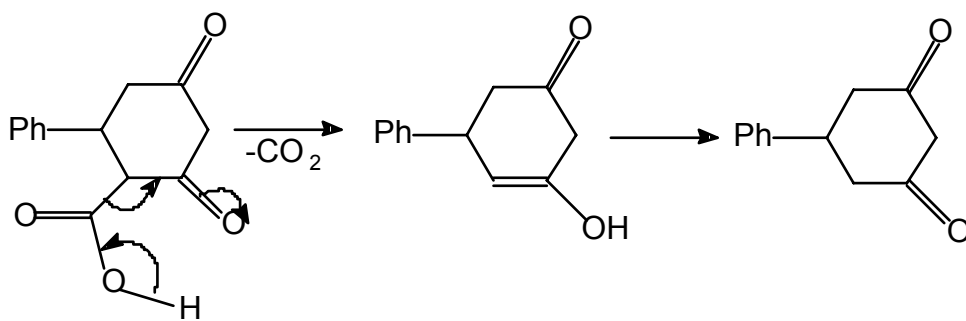
В работе первоисточнике [11] для этой цели использовался раствор соды. 1 моль эфира, 2 моль соды и 6 моль воды кипятили с обратным холодильником в течение 10 часов до полного растворения осадка эфира. При этом происходило частичное декарбоксилирование получающейся кислоты, и выделялось желтое масло, которое при нейтрализации реакционной смеси кислотой затвердевает.



Такого декарбоксилирования можно избежать если омыление эфира проводить раствором щелочи. Так в [14,15] это делалось с помощью кипячения раствора 1 моль Na-соли эфира в спирте с водным раствором 2 моль KOH в течении 5 часов.

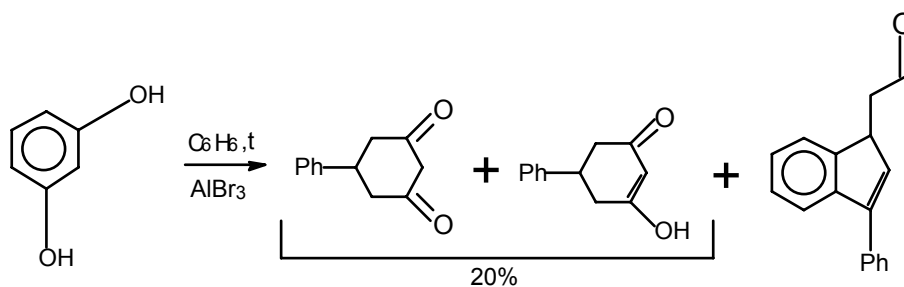
#### 2.4. Получение 5-фенил-циклогександиона-1,3.

Как известно  $\beta$ -кетокислоты при нагревании могут декарбоксилироваться с выделением углекислого газа. Катализатором этого процесса являются сильные минеральные кислоты.



Без использования кислоты декарбоксилирование проходит довольно долго [11]. Однако в присутствии соляной кислоты ( $\text{Ph}=3$ ) декарбоксилирование протекает быстро [14,15].

Кроме описанного способа в литературе имеется ссылка на получение 5-фенил-циклогександиона-1,3 прямым способом из резорцина и бензола, нагреванием их с  $\text{AlBr}_3$  [16]. Однако выход 5-фенил-циклогександиона-1,3 не превышает 20%, а основным продуктом является 3-ацетонил-1-фенилинден. Кроме того эти продукты очень трудно разделять. Поэтому эта методика и не была нами использована.



### 3. Экспериментальная часть.

#### Бензилиденацетон.

В трехгорлую колбу на 1,5 литра с мешалкой, капельной воронкой и внутренним термометром помещают 330 мл ацетона ( марки "ХЧ" с  $n_D^{20}=1,3570$  лит.  $n_D^{20}=1,3590$ ) и 153 мл бензальдегида ( после перегонки под вакуумом  $n_D^{20}=1,5445$  лит.  $n_D^{20}=1,5450$ ) и 300 мл метилового спирта.

К раствору при перемешивании добавляют раствор 4,2 г гидроксида калия в 35 мл метанола при  $t=20-25^{\circ}\text{C}$ . Смесь перемешивают 3 часа, охлаждают ледяной водой и отделяют продукт эфирными вытяжками. Эфирные вытяжки сушат над безводным сульфатом натрия и, отогнав эфир на роторном испарителе, перегоняют под вакуумом.

При давлении 8 мм рт. ст. предгон собирали при температуре до  $120^{\circ}\text{C}$ , основной продукт при  $124-126^{\circ}\text{C}$  (лит.  $t_{\text{кип}}=140^{\circ}\text{C}$  при 16 мм рт. ст.), а остатки при  $130^{\circ}\text{C}$ . В кубе оставался смолообразный продукт. Полученный бензилиденацетон массой 116,7 г (53,3% от теории и 88,8% от методики) был желтым кристаллическим веществом и имел  $t_{\text{пл}}=40,5-41^{\circ}\text{C}$  ( лит.  $t_{\text{пл}}=41^{\circ}\text{C}$ ) [12].

#### 2,4-диоксо-6-фенилциклогексанкарбоновая кислота, этилового эфира.

В четырехгорлую колбу на 500 мл с мешалкой, капельной воронкой, внутренним термометром и обратным холодильником помещают 60 мл абсолютного ( $n_D^{20}=1,3600$ ) этилового спирта, в нем растворяют 3,5 г металлического натрия. После полного растворения и охлаждения раствора до

комнатной температуры добавляют 21 мл малонового эфира ( $n_D^{20}=1,4130$  лит.  $n_D^{20}=1,4140$ ).

Через капельную воронку постепенно вносят 20 г бензилиденацетона в 10 мл абсолютного спирта. Очень важно чтобы реакционная смесь начала разогреваться сразу после добавления первых порций бензилиденацетона, что свидетельствует о начале протекания реакции. Температура реакционной смеси должна быть в пределах 30-40<sup>0</sup>С. После прибавления всех реагентов смесь оставляют стоять на ночь.

Натриевую соль продукта реакции отделяют на воронке Бюхнера. Растворяют в воде, при этом образуется мутный раствор с небольшим осадком. Затем его разлагают водным раствором кислоты до слабокислого рН. Образующийся в виде осадка эфир также отделяют на воронке Бюхнера и частично перекристаллизовывают из спирта для анализа.

Получают эфир в виде кристаллов желтого цвета, которые после перекристаллизации светлеют. Выход продукта 8,5 г (24% от теории).  $t_{пл}=144-145,3^0\text{C}$  (лит.  $t_{пл}=144-145^0\text{C}$ ).

ИК-спектр содержал полосы колебаний монозамещенного бензольного ядра (770-730  $\text{см}^{-1}$ , 710-690  $\text{см}^{-1}$ ), полосы поглощения 1,3-дикетонов ( широкая полоса поглощения енольной формы 3200-2700  $\text{см}^{-1}$  и  $\sim 1720 \text{ см}^{-1}$  кетонной формы), а также колебания  $\beta$ -кетозэфиров ( сильная широкая полоса енольной формы  $\sim 1630 \text{ см}^{-1}$  и 1735  $\text{см}^{-1}$  кетонной формы).

### **2,4-диоксо-6-фенилциклогексанкарбоновая кислота.**

В круглодонной колбе с обратным холодильником кипятят 8,3 г эфира с раствором 7 г соды в 50 мл воды в течение  $\sim 10$  часов до полного растворения эфира. Реакционную смесь после омыления нейтрализуем до кислой реакции

концентрированной соляной кислотой. Выделяющееся масло постепенно затвердевает. Его отделяем декантацией.

### **5-фенилциклогександион-1,3.**

Полученное на предыдущей стадии масло кипятили с водой до прекращения выделения пузырьков углекислого газа. Для ускорения процесса декарбоксилирования добавляли кислоту. После охлаждения реакционной смеси выпадает белый кристаллический осадок фенилдигидрорезорцина, его отделяют горячим фильтрованием.

Выход продукта 0,93 г (15% от теории) с  $t_{пл}=182-184^{\circ}\text{C}$  (лит.  $t_{пл}=184-186^{\circ}\text{C}$ ).

ИК-спектр содержал полосы поглощения монозамещенного бензола ( $770-730\text{ см}^{-1}$  и  $710-690\text{ см}^{-1}$ ) и полосы поглощения 1,3-дикетонов (широкая полоса енольной формы колебаний связи О-Н  $3200-2700\text{ см}^{-1}$  и полоса поглощения кетонной формы при  $1720\text{ см}^{-1}$ ).

## 4. Обсуждение результатов

На первой стадии получения бензилиденацетона после прибавления раствора гидроксида калия реакционная смесь слабо разогревалась, а затем после примерно получаса стала желтеть. Окончание реакции отмечали с помощью тонкослойной хроматографии (“Silufol”, растворитель - эфир, проявляли раствором перманганата калия) с бензальдегидом в качестве свидетеля. Было показано, что через 3 часа перемешивания в системе полностью исчезает бензальдегид.

Избыток ацетона и растворитель отгоняли на роторном испарителе. Полученный маслянистый продукт растворили в 450 мл эфира, который промывали 3 раза водой для удаления неорганических веществ (гидроксида калия). Полученные после перегонки в вакууме продукты были проанализированы спомощью ТСХ. Так как в качестве основных побочных реакций при получении бензилиденацетона рассматривалась самоконденсация ацетона и конденсация двух молекул бензальднгида с одной молекулой ацетона, то в качестве свидетеля использовалась окись мезитила (растворитель – эфир) . Было показано, что основной продукт, собранный при температуре 124-126<sup>0</sup>С не содержит значительных количеств этой примеси и продуктов поликонденсации, которые остаются в кубе. Полученный бензилиденацетон после перегонки представлял из себя желтую маслянистую жидкость, которая сначала очень долго не хотела кристаллизоваться, что по-видимому объяснялось ее чистотой и отсутствием центров кристаллизации. Температура плавления и кипения полученного бензилиденацетона хорошо согласовывались с литературными данными.

Вторая стадия присоединения по Михаэлю проводилась несколько раз. Первый раз она не удалась, так как было взято недостаточное количество натрия

и, по-видимому, не произошло циклизации продукта. При этом после нейтрализации кислотой был получен густой маслянистый продукт вместо твердого эфира, как было описано в литературе.

При повторном проведении второй стадии все предыдущие неудачи были учтены. Уже при добавлении первых порций бензилиденацетона в колбу происходил разогрев реакционной смеси до  $40^{\circ}\text{C}$ , в результате чего понадобилось ее дополнительное охлаждение. Это разогревание было вызвано интенсивным протеканием реакции конденсации, которые, как известно, являются экзотермическими. По мере протекания реакции смесь желтела, а после стояния ночь загустела с образованием не текучей кашицы. Из чего можно сделать вывод о том, что продукт реакции циклизации менее растворим в спирте, чем исходные вещества. Длительное проведение синтеза было необходимо для наиболее глубокого протекания реакции, так как все ее стадии кроме последней являются обратимыми. Полученную соль отделяли на воронке Бюхнера и после растворения в воде разлагали соляной кислотой. При этом образовывался желтый осадок эфира, который также отделяли на воронке Бюхнера. Низкий выход на этой стадии (24%) говорит о том, что соль была частично растворима в спирте, и для повышения выхода необходимо выделять ее и из фильтрата. Эфир имел такую же температуру плавления (после перекристаллизации из спирта) как и было указано в литературе [11]. Кроме температуры плавления для подтверждения строения полученного вещества был снят его ИК спектр в вазелиновом масле.

В спектре хорошо видны полосы колебания монозамещенного бензольного ядра ( $770\text{-}730\text{ см}^{-1}$ ,  $710\text{-}690\text{ см}^{-1}$ ), полосы поглощения 1,3-дикетонов (широкая полоса поглощения енольной формы  $3200\text{-}2700\text{ см}^{-1}$  и  $\sim 1720\text{ см}^{-1}$  кетонной формы), а также колебания  $\beta$ -кетозэфиров (сильная широкая полоса енольной формы  $\sim 1630\text{ см}^{-1}$  и  $1735\text{ см}^{-1}$  кетонной формы).



Омыление эфира проводили раствором соды. По мере кипячения эфир растворялся, а водный раствор приобретал желтый цвет. Полное растворение эфира происходит примерно после 12-14 часового кипячения с обратным холодильником. Уже после часа кипячения начало выделяться желтое масло в виде маленьких капелек на поверхности воды и стенках колбы. Как известно из литературных источников это масло представляет собой продукт декарбоксилирования – 5-фенилциклогександион-1,3. По мере протекания реакции количество масла заметно увеличивается.

Реакционную смесь после омыления нейтрализуют до кислой реакции концентрированной соляной кислотой. При этом образуется густая субстанция бело-коричневого цвета, которая затем затвердевает. Так как полученное вещество представляло собой смесь 2,4-диоксо-6-фенилциклогексанкарбоновой кислоты и 5-фенил-дигидрорезорцина, то анализ его проводить было бессмысленно. Поэтому весь полученный продукт был использован в следующей стадии. Для этого его помыли водой и поставили кипятиться с водой в колбе с обратным холодильником. При этом вещество в виде расплава плавало на поверхности воды и хорошо было видно выделение пузырьков газа. Происходило декарбоксилирование. Для ускорения декарбоксилирования в колбу была добавлена серная кислота. Горячий раствор был отфильтрован на воронке для горячего фильтрования от остатков масла (коричневого цвета). Из фильтрата после охлаждения выпадает белый осадок в виде маленьких пластинок. Этот фенилдигидрорезорцин при нагревании примерно до  $150^{\circ}\text{C}$  краснеет и плавится при температуре  $182-184^{\circ}\text{C}$ , что хорошо согласуется с описанным в литературе [11].

Для подтверждения строения конечного продукта был получен его ИК спектр. Он содержал полосы поглощения монозамещенного бензола ( $770-730\text{ см}^{-1}$  и  $710-690\text{ см}^{-1}$ ) и полосы поглощения 1,3-дикетонов (широкая полоса

енольной формы колебаний связи О-Н 3200-2700  $\text{см}^{-1}$  и полоса поглощения кетонной формы при 1720  $\text{см}^{-1}$ ).

## **5. Выводы.**

1. В результате комплексного анализа литературных данных была выбрана подходящая методика синтеза 5-фенилциклогександиона-1,3.

2. Проверена методика синтеза, приведенная в работе-первоисточнике, и показано, что этот способ дает не высокий выход.

## 6. Литература

1. Гудриниеце Э., Ванаг Г., Тире Е. // LatvPSR Zinatnu Akad. vestis. 1960. N2. p. 87-94.
2. Katarska A. // Soc. scient. Lodz. acta. chim. 1961. v. 7. N3. p. 77-87.
3. Нейланд О.Я., Ванаг Г.Я. // Ж. общ. хим. 1961. v. 31. N1. с. 146-156.
4. Kırkor W., Kotarska A., Miodek M. // Soc. sci. lodz. Acta. chim. 1971. v. 16. p. 83-88.
5. Гудриниеце Э., Матеус Э., Исвиньш А., Ванаг Г., Стипниеце Х. // LatvPSR Zinatnu Akad. vestis. 1960. v. 8. p. 95-98.
6. Hellmann H., Schroder M. // Liebigs Ann. chem. 1961. v. 639. N1-3. p. 72-76.
7. Hellmann H., Schroder M., Heinrich P. // Liebigs Ann. chem. 1961. v. 641. N1-3. p. 75-77, 78-81.
8. Гудриниеце Э.Ю., Юхневич А.Д. // Изв. АНЛатв. ССР, сер. хим. 1972. N6. с. 722-725.
9. Dunkelblum E., Levene R., Klein J. // Tetrahedron. 1972. v. 28. N4. p. 1009-1024.
10. Gohdes, Vorlander, Knoetzsch // J. pr. chem.[2]. v.123. p. 183.
11. Vorlander A. // Chem. Ber. v. 27. p. 2030-2058.
12. Органикум т.2, с. 127-137.
13. Vorlander D., Erig J. // Liebigs Ann. chem. v. 294. p. 274-275.
14. Setter H., Sandhagen H., // Liebigs Ann. chem. 1968. v. 712. p. 67-72.
15. Rosenmund K. W., Herzberg H., Schutt H. // Chem. Ber. 1954. v. 87. p. 1258-1265.

16. Goloumin A.V., Koryug V.A. // Zh. Org. Khim. 1973. v. 9(II). p.2364-2367.

17. Казицина Л.А., Куплетская П.А. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектропии в органической химии. М. 1985.

18. Синтезы органических препаратов. М. 1974. т.4. С. 158-160.

19. Агрономов, Шабаров. Лабораторные работы. М 1974.