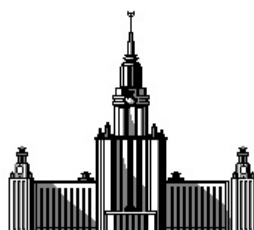


Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет

Кафедра органической химии
Лаборатория супрамолекулярной химии и нанотехнологии органических
материалов



Отчет.

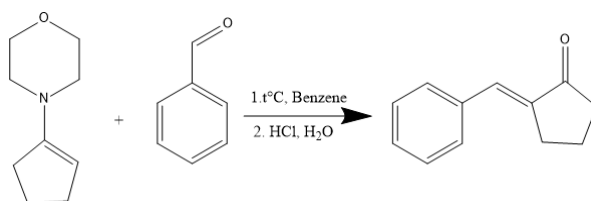
Научный руководитель:
к.х.н., доц. Нуриев В.Н.

Москва
2016

Содержание

| | |
|---|---|
| 1 Синтез 2-бензилиденциклопентанона. | 1 |
| 2 Синтез 2-бензилиден-5-(4-метоксибензилиден)циклопентанона. | 1 |
| 3 Синтез 2-бензилиден-5-(пиридин-3-илметилден)циклопентанона. | 2 |
| 4 Синтез бензил-1,4-диил-диметилидендициклопентанона. | 2 |
| Список литературы | 2 |

1 Синтез 2-бензилиденциклопентанона.

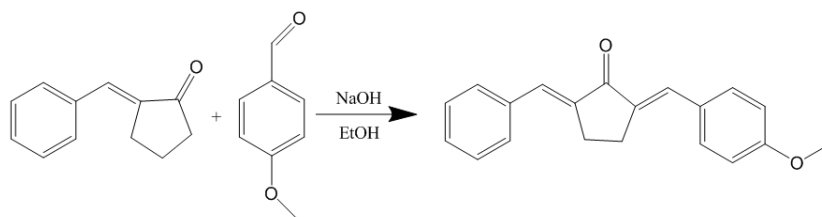


11.45г (74.84 ммоль) N-циклопентенилморфолина, 6.61г (62.36 ммоль) свежеперегнанного бензальдегида и 60 мл бензола помещают в круглодонную колбу и нагревают с насадкой Дина-Старка в течение 20 часов. За ходом реакции следят при помощи ТСХ (элюент – петролейный эфир : этилацетат, 4 : 1). Затем раствор охлаждают до комнатной температуры и при перемешивании добавляют 43.5 мл 6М HCl. После перемешивания в течение 2 часов органический слой отделяют и промывают водой до нейтрального pH, оставляют сушиться над Na₂SO₄ на ночь. Затем смесь фильтруют и отгоняют бензол на ротаторном растворителе. Остаток представляет собой темное масло, которое кристаллизуется при затирании палочкой. Очистку производят перекристаллизацией из циклогексана. Выход: 4.8г (44.75%).

Температура плавления очищенного вещества: $T_{melt.} = 62 - 63^{\circ}\text{C}$. $T_{melt.}^{lit.} = 60 - 62^{\circ}\text{C}$ [1]

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, 400 МГц, δ м.д., J Гц): 2.02 (2H, квинт., J = 7.8 Гц, H(1)), 2.40 (2H, т, J = 7.8 Гц, H(2)), 2.97 (2H, дт, J = 2.5 Гц, H(5)), 7.40 (4H, м, H(10),H(11),H(12),H(7)), 7.52 (2H, д, J = 7.3 Гц, H(9), H(13)).

2 Синтез 2-бензилиден-5-(4-метоксибензилиден)циклопентанона.



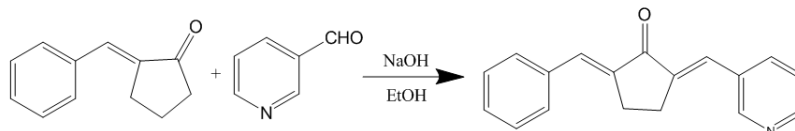
172 мг моноенона, 136 мг анисового альдегида, 230 мкл 2N NaOH и 1.5мл EtOH помещают в круглодонную колбу и перемешивают в течение часа. Реакция протекает при комнатной температуре, за ходом реакции следят при помощи ТСХ. Реакция сопровождается выпадением грязно-желтого осадка диенона. После окончания реакции реакционную смесь переносят на фильтр со стеклянным фильтрующим дном, осадок промывают небольшими количествами воды, сушат в пистолете Фисшера. Выход: 118 мг (40.69%).

$T_{melt.} = 169 - 170^{\circ}\text{C}$. $T_{melt.}^{lit.} = 170 - 171^{\circ}\text{C}$. [2]

Спектр ЯМР¹H (CDCl₃, 400 МГц, δ м.д., J Гц): 3.12 (4H, ушпр. с, H(3), H(4)), 3.87 (3H, с, H(22)),

6.99 (2H, д, $J = 8.69$ Гц, H(10), H(12)), 7.37 (1H, м, H(18)), 7.45 (2H, м, H(17), H(19)), 7.60 (6H, м, H(16), H(20), H(9), H(13), H(7), H(14)).

3 Синтез 2-бензилиден-5-(пиридин-3-илметилен)циклопентанона.

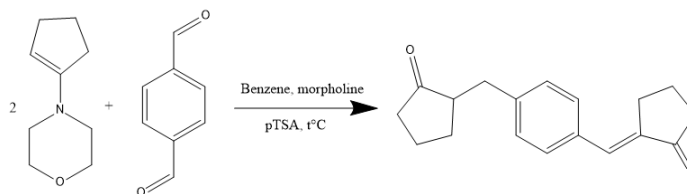


172 мг моноенона, 107 мг 3-пиридинкарбальдегида, 330 мкл 2N NaOH и 1.5 мл EtOH помещают в круглодонную колбу и перемешивают в течение часа. Реакция протекает при комнатной температуре, за ходом реакции следят при помощи ТСХ. Реакция сопровождается выпадением оранжево-желтого осадка диенона. После окончания реакции реакционную смесь переносят на фильтр со стеклянным фильтрующим дном, осадок промывают небольшими количествами воды, сушат в пистолете Фишера. Выход: 117 мг (44.83%).

$T_{melt.} = 187 - 188^\circ\text{C}$. $T_{melt.}^{lit.} = 198^\circ\text{C}$. [3]

Спектр ЯМР¹H (CDCl₃, 400 МГц, δ м.д., J Гц): 3.15 (4H, ушир. с, H(11), H(12)), 7.42 (4H, м, H(17), H(18), H(19), H(3)), 7.56 (1H, с, H(14)), 7.65 (3H, м, H(16), H(20), H(7)), 7.91 (1H, д, $J = 8.1$ Гц, H(4)), 8.61 (1H, д, $J = 4.5$ Гц, H(6)), 8.86 (1H, с, H(2))

4 Синтез бензил-1,4-диил-диметилидендициклопентанона.



К раствору 50 ммоль N-циклопентенморфолина в 50 мл бензола добавляют 2-3 капли морфолина и 50 мг п-толуолсульфокислоты. Смесь кипятят с насадкой Дина-Старка до прекращения выделения воды (30-60 минут). Затем к смеси добавляют 25 ммоль терефталевого альдегида, интенсивно перемешивают и кипятят с азеотропной отгонкой воды 12-14 часов, в результате чего получается черная смолообразная смесь. После охлаждения к смеси прибавляют 20 мл конц. HCl и перемешивают при 20° в течение 3 часов. Продукт экстрагируют CH₂Cl₂, объединенные вытяжки сушат над Na₂SO₄ и упаривают в ротаторном испарителе. Затем готовят смесь остатка с минимальным количеством силикагеля (до получения пересыпчатого порошка) и проводят флэш-хроматографию с элюентом EtOAc - C₆H₁₄ (с плавным возрастанием полярности от 1:5 до 3:1). Получают 34.89% целевого диенона. Выход: 2.32 г (34.89 %). $T_{melt.} = 181 - 184^\circ\text{C}$. $T_{melt.}^{lit.} = 185^\circ\text{C}$ [4]

Спектр ЯМР¹H (CDCl₃, 400 МГц, δ м.д., J Гц): 2.04 (4H, квинт. H(18), H(1)), 2.40 (4H, т, $J = 7.9$ Гц, H(17), H(2)), 2.98 (4H, тд, $J = 7.14, 2.15$ Hz, H(19), H(5)), 7.35 (2H, т, $J = 2.57$ Гц, H(7), H(14)), 7.56 (4H, с, H(9), H(10), H(12), H(13)).

Список литературы

- [1] Koudai; Sasaki Kaori; Tanaka Ken Takeishi, Kenzo; Sugishima. Rhodium-catalyzed intramolecular hydroacylation of 5- and 6-alkynals: Convenient synthesis of α -alkylidenecycloalkanones and cycloalkenones. *Chemistry - A European Journal*, 10:5681-5688, 2004.

- [2] Marilena A.; Scott Janet L.; Strauss Christopher R. Rosamilia, Anthony E.; Giarusso. A direct, efficient synthesis of unsymmetrically substituted bis(arylidene)alkanones. *Green Chemistry*, 8:1042–1050, 2006.
- [3] N.V.; Manaenkova M.A.; Semashko V.S.; Zyk N.V. Vatsadze, S.Z.; Sviridenkova. Synthesis of unsymmetrical dienones with heteroatomic substituents. *Russian Chemical Bulletin*, 54:224–2225, 2005.
- [4] Dimmock J.R. *et al.* Cytotoxic 1,4-bis(2-oxo-1-cycloalkylmethylene)benzenes and related compounds. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 37:35–44, 2002.