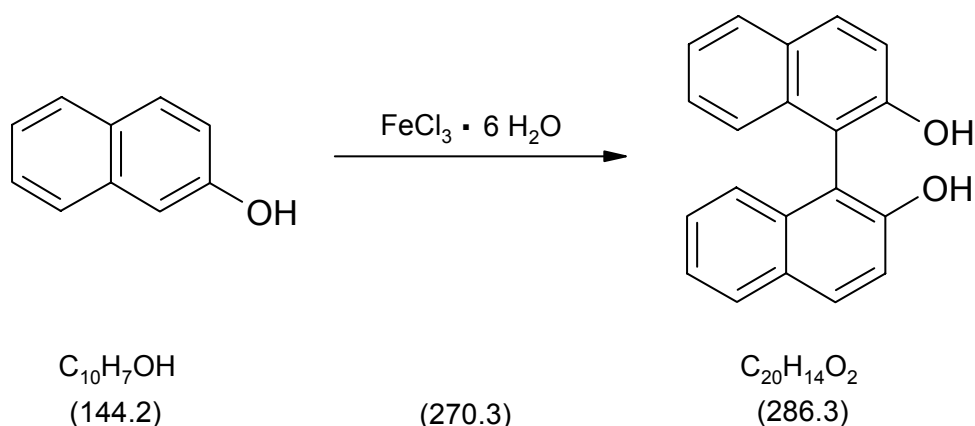


4016 Синтез (±)-2,2'-дигидрокси-1,1'-бинафтил (1,1'-би-2-нафтола)



Классификация

Типы реакций и классы веществ

Окислительное сочетание

Нафтолы, ароматические соединения

Методы работы

Нагревание с обратным холодильником, перемешивание с помощью магнитной мешалки, удаление воды путем азеотропной перегонки, фильтрование, выпаривание на роторном испарителе, нагревание на масляной бане

Для методики с размером загрузки 100 ммоль дополнительно:

Перемешивание с помощью механической мешалки, нагревание с помощью колбонагревателя с регулируемой мощностью вместо нагревания на масляной бане

Методика (размер загрузки 10 ммоль)

Оборудование

Двугорлая колба на 250 мл, обратный холодильник, капельная воронка с уравниванием давления и длинным носиком, круглодонная колба на 100 мл, магнитная мешалка с подогревом, воронка Бюхнера ($\varnothing = 5,5$ см), колба Бунзена, водный сепаратор, эксикатор, масляная баня.

Вещества

2-нафтол (т.пл. 122-123 °С)	1,44 г (10,0 ммоль)
хлорид железа(III) гексагидрат	2,70 г (10,0 ммоль)
толуол (т.кип. 111 °С)	примерно 30 мл
вода	120 мл

Реакция

Прибор для проведения реакции включает двугорлую колбу на 250 мл, оснащенную магнитной мешалкой, обратный холодильник и капельную воронку с длинным носиком, который опущен в реакционную смесь, находящуюся в колбе, а также масляную баню, которая служит для нагревания реакционной смеси.

В реакционной колбе 1,44 г (10,0 ммоль) 2-нафтола растворяют в 100 мл воды при перемешивании и нагревании до кипения на масляной бане, имеющей температуру 130°C. Поддерживая сильное перемешивание, непосредственно в реакционную смесь из капельной воронки медленно (в течение 20 минут) добавляют раствор 2,70 г (10,0 ммоль) гексагидрата хлорида железа (III) в 20 мл воды. Затем смесь перемешивают еще 1 час при температуре масляной бани 100 °С.

Выделение продукта

Осевшее твердое вещество отсасывают из горячей реакционной смеси на воронке Бюхнера. Твердое вещество смывают обратно в реакционную колбу с помощью 20 мл воды, перемешивают и нагревают с обратным холодильником в течение 10 минут, а затем снова отсасывают. Для очистки и удаления остаточной воды полученный таким образом сырой продукт нагревают с 30 мл толуола с обратным холодильником при перемешивании с помощью магнитной мешалки в круглодонной колбе на 100 мл с водным сепаратором в течение 2 часов. После охлаждения до комнатной температуры колбу оставляют в холодильнике с целью кристаллизации продукта. Осажденный продукт отсасывают и сушат в эксикаторе.

Выход: 0,930 г (3,25 ммоль, 66%); т.пл. 216 °С.

Дополнительное количество кристаллической фракции можно получить путем выпаривания маточной жидкости на ротаторном испарителе до 50% от исходного объема с последующим охлаждением в холодильнике.

Выход: 0,110 г (0,384 ммоль, 8%), т.пл. 212°C.

Общий выход: 1,04 г (3,63 ммоль, 73%); светло-желтое твердое вещество.

Комментарии

Продукт этого синтеза используется в качестве исходного вещества в синтезе 4014.

Организация сбора и удаления отходов**Утилизация отходов**

Отход	Тип емкости для слива
Водные фазы	Смеси растворитель-вода, содержащие галогены
Маточная жидкость (толуол)	Органические растворители, не содержащие галогенов

Время

5-6 часов

Перерыв

Перед нагреванием с водным сепаратором

Степень сложности

Средняя

Методика (размер загрузки 100 ммоль)**Оборудование**

Двугорлая колба на 2 л, обратный холодильник, капельная воронка с уравниванием давления и длинным носиком, круглодонная колба на 500 мл, механическая мешалка, воронка Бюхнера ($\varnothing = 10$ см), колба Бунзена, магнитная мешалка с подогревом, водный сепаратор, эксикатор, масляная баня, регулируемый колбонагреватель в качестве замены для масляной бани.

Вещества

2-нафтол (т.пл. 122-123 °С)	14,4 г (100 ммоль)
хлорид железа(III) гексагидрат	27,0 г (100 ммоль)
толуол (т.кип. 111 °С)	примерно 200 мл
вода	1,5 л

Реакция

Прибор для проведения реакции включает двугорлую колбу на 2 л, оснащенную механической мешалкой, обратный холодильник и капельную воронку с длинным носиком, который опущен в реакционную смесь, находящуюся в колбе, а также масляную баню, которая служит для нагревания реакционной смеси, или вместо масляной бани регулируемый колбонагреватель.

В реакционной колбе 14,4 г (100 ммоль) 2-нафтола растворяют в 1 л воды при перемешивании и нагревании до кипения на масляной бане, имеющей температуру 130°С. Поддерживая сильное перемешивание, непосредственно в реакционную смесь из капельной воронки медленно (в течение 1 часа) добавляют раствор 27,0 г (100 ммоль) гексагидрата хлорида железа (III) в 200 мл воды. Затем смесь перемешивают еще 1 час при температуре масляной бани 100 °С.

Выделение продукта

Осевшее твердое вещество отсасывают из горячей реакционной смеси на воронке Бюхнера. Твердое вещество смывают обратно в реакционную колбу с помощью 500 мл воды, перемешивают и нагревают с обратным холодильником в течение 10 минут, а затем снова отсасывают. Для очистки и удаления остаточной воды полученный таким образом сырой продукт нагревают с 200 мл толуола с обратным холодильником при

перемешивании с помощью магнитной мешалки в круглодонной колбе на 500 мл с водным сепаратором в течение 2 часов. После охлаждения до комнатной температуры колбу оставляют в холодильнике с целью кристаллизации продукта. Осажденный продукт отсасывают и сушат в эксикаторе.

Выход: 9,80 г (34,2 ммоль, 68%); т.пл. 216 °С; светло-желтое твердое вещество.

Полноту кристаллизации проверяют путем выпаривания маточной жидкости на роторном испарителе до 50% от исходного объема с последующим охлаждением в холодильнике.

Комментарии

Продукт этого синтеза используется в качестве исходного вещества в синтезе 4014.

Организация сбора и удаления отходов

Утилизация отходов

Отход	Тип емкости для слива
Водные фазы	Смеси растворитель-вода, содержащие галогены
Маточная жидкость (толуол)	Органические растворители, не содержащие галогенов

Время

6-7 часов

Перерыв

Перед нагреванием с водным сепаратором

Степень сложности

Средняя

Анализ

Условия ГЖХ:

Колонка: DB-1, 28 м, внутренний диаметр 0,32 мм, пленка 0,25 мкм

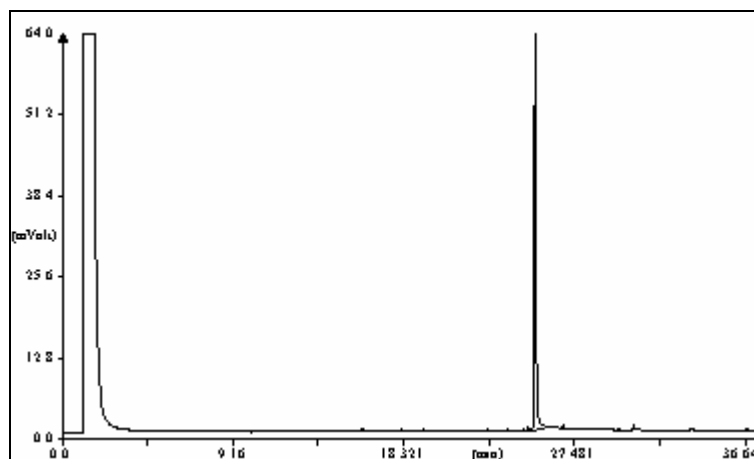
Ввод: Ввод в колонку

Газ-носитель: водород (40 см/с)

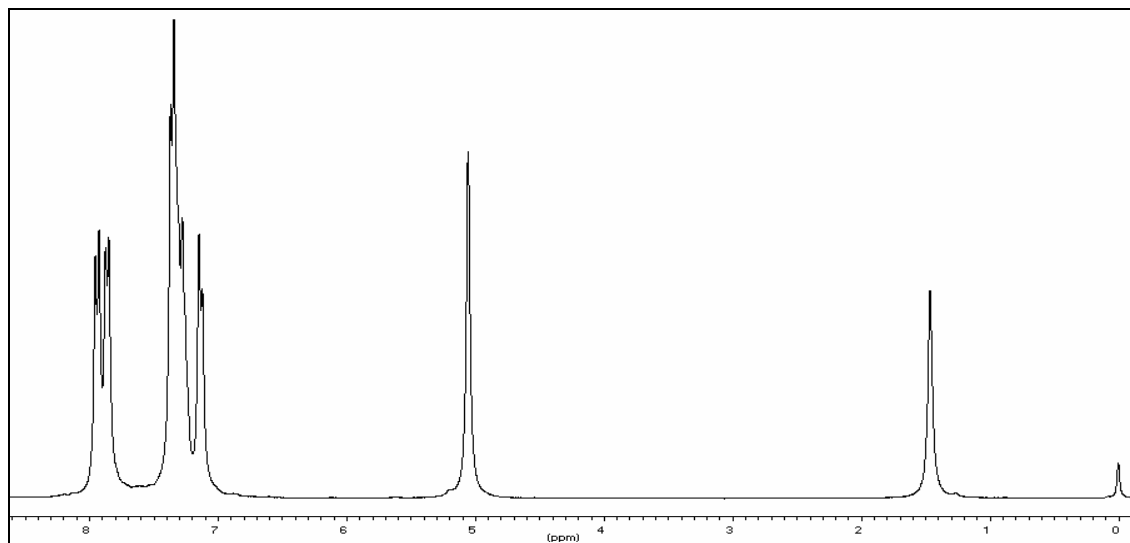
Печь: 90 °С (5 мин), 10 °С/мин до 240 °С (30 мин)

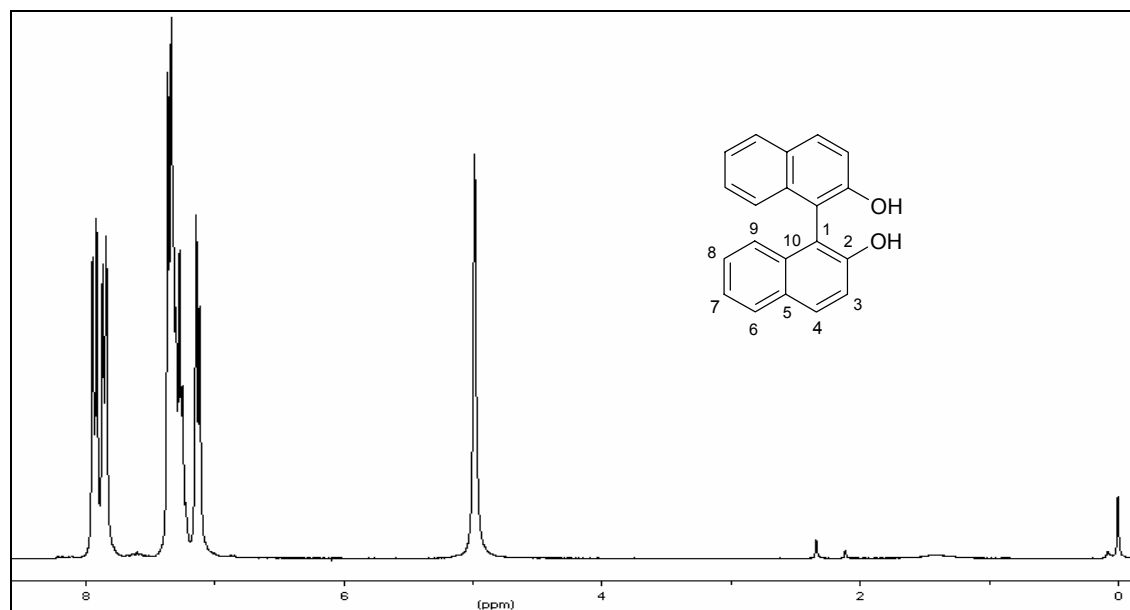
Детектор: ДИП, 270 °С

Процентную концентрацию устанавливали на основании площадей пиков.

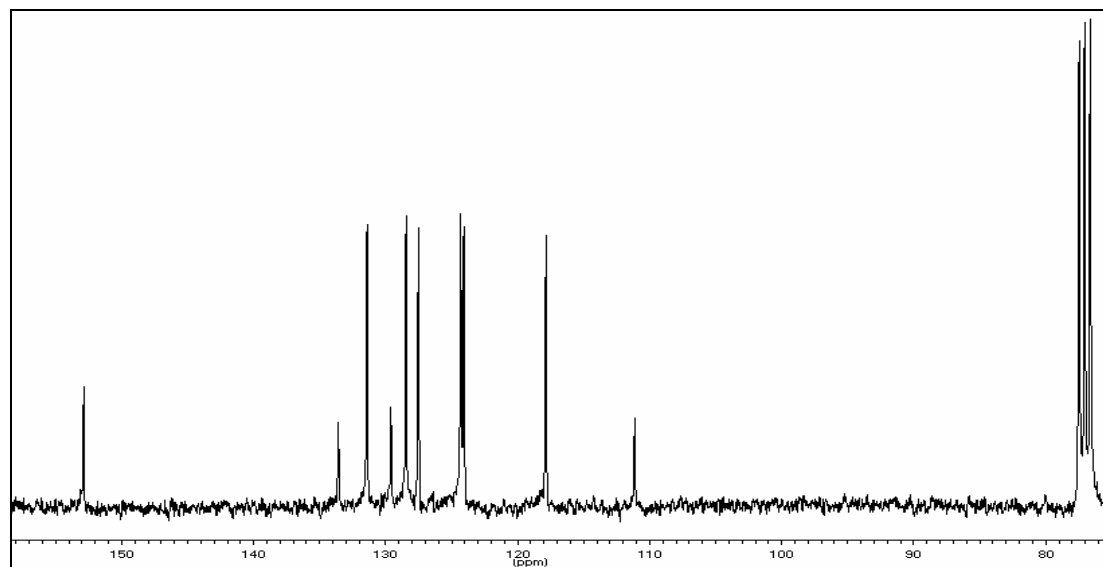
ГЖХ сырого продукта

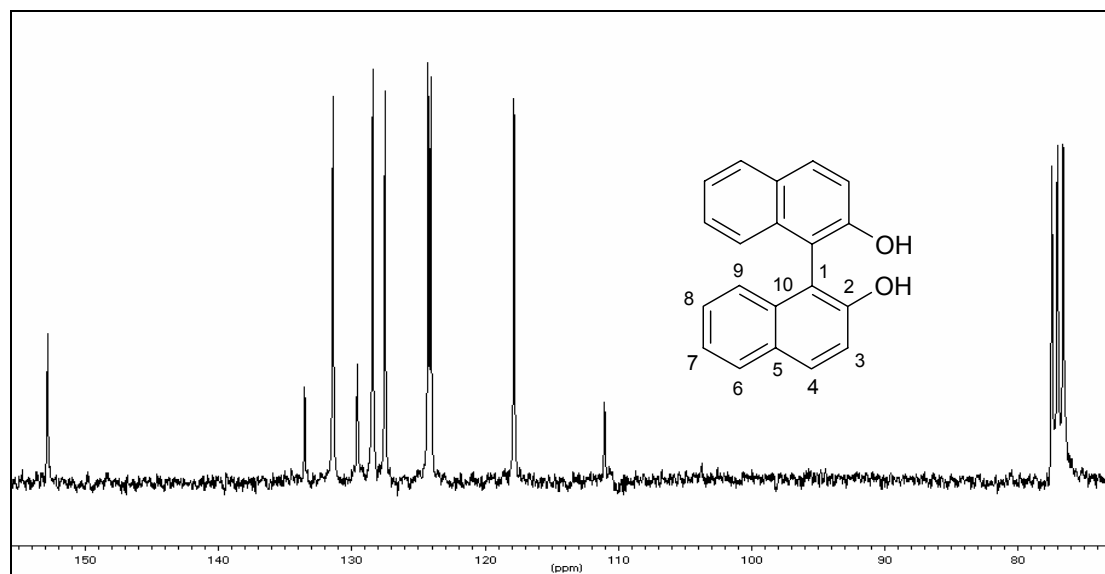
Время удерживания (мин)	Вещество	Площадь пика %
25,39	продукт	97,8
	примеси	< 1,2

 ^1H ЯМР спектр сырого продукта (300 МГц, CDCl_3)

^1H ЯМР спектр очищенного продукта (300 МГц, CDCl_3)

δ (ppm)	Мультиплетность	Число H	Отнесение
5,05	s	2	ОН
7,13	d	2	3-Н
7,40-7,21	m	6	7-Н, 8-Н, 9-Н
7,85	d	2	4-Н (6-Н)
7,93	d	2	6-Н (4-Н)

 ^{13}C ЯМР спектр сырого продукта (75,5 МГц, CDCl_3)

^{13}C ЯМР спектр очищенного продукта (75,5 МГц, CDCl_3)

δ (ppm)	Отнесение
152,8	C-2
133,5	C-10
131,4	C-5
129,6	C-4
128,4	C-6
127,5	C-8
124,2	C-9
124,0	C-7
117,8	C-3
111,0	C-1
76,5-77,5	растворитель