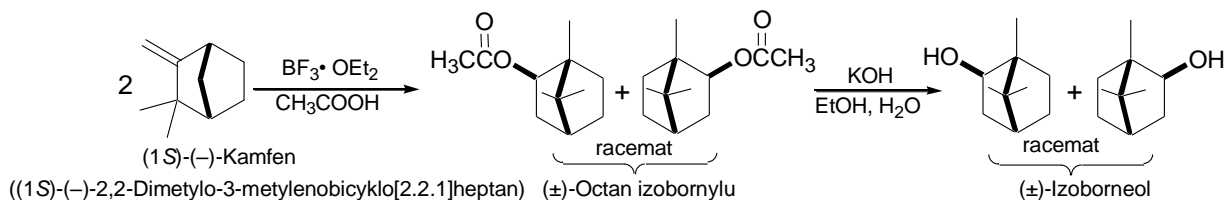


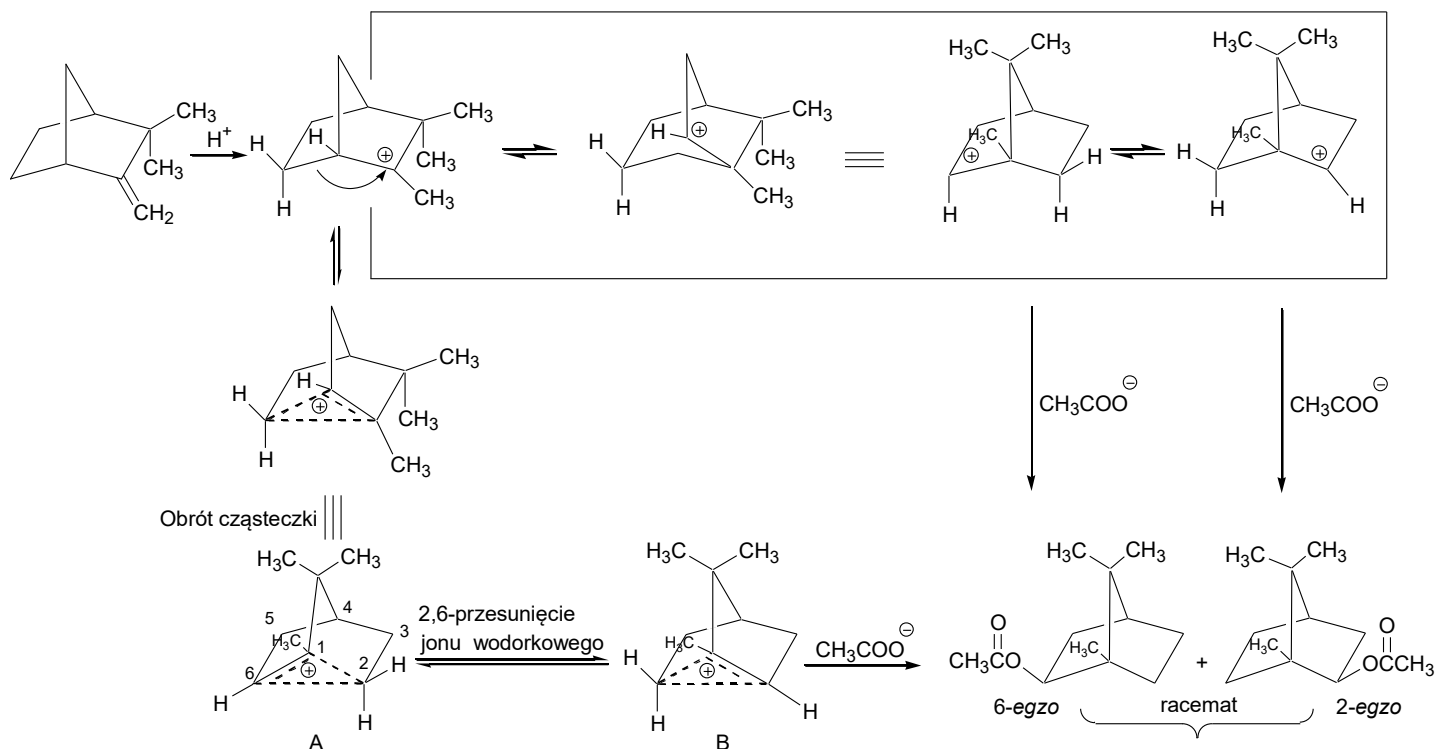
OCTAN IZOBORNYLU i IZOBORNEOL

Cel zadania. Poznanie przegrupowania wewnątrzcząsteczkowego Wagnera-Meerweina. Nieklasyczny karbokation. Stereochemia w układach bicyklicznych (*egzo*, *endo*). Konfiguracja *R*, *S*. Racemizacja. Interpretacja widm ^1H , ^{13}C NMR, MS i IR. Identyfikacja metodą GC przez porównanie z wzorcem. Poznanie techniki sublimacji.



Mechanizm

Mechanizm przyjmujący szybką równowagę dwóch klasycznych karbokationów. Ładunek dodatni zlokalizowany na atomie węgla w pozycji 2 lub 6
 H. C. Brown, P. v. R. Schleyer, *The Non-classical Ion Problem*, Plenum Press, New York, 1977.

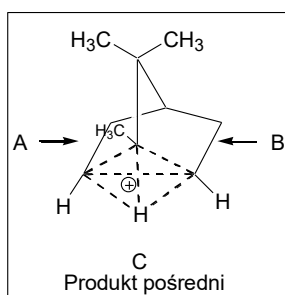


Obecnie uznawany mechanizm z udziałem nieklasycznych karbokationów ze zdelokalizowanym ładunkiem dodatnim. Podstawą tej interpretacji są badania spektroskopowe karbokationów w niskich temperaturach.

G. A. Olah, *Acc. Chem. Res.*, **1976**, 9, 41.

M. D. Saltzman, M. D. Wilson, *J. Chem. Educ.*, **1980**, 57, 298.

P. C. Myhre, G. C. Veib, C. S. Yannori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 8992.



Nieklasyczne karbokationy A i B reagują z nukleofilem (CH_3COO^-) w pozycjach 2-egzo i 6-egzo dając racemiczny produkt. Możliwy jest też symetryczny produkt pośredni C reagujący z jednakowym prawdopodobieństwem w pozycjach 2-egzo i 6-egzo.

Odczynniki

(1S)-(-)-Kamfen	4,10 g
Kwas octowy	12,15 g (11,5 ml)
Eterat trifluorku boru	~1 ml
Wodorotlenek potasu	5 g
Eter naftowy	75 ml
Węglan sodu, roztwór 10%	30 ml
Siarczan magnezu bezw.	
Etanol	35 ml

Aparatura

Kolba dwuszyjna	100 ml
Kolba okrągłodenna	100 ml
Chłodnica zwrotna	
Rozdzielacz	
Mieszadło magnetyczne	
Sublimator	

OCTAN IZOBORNYLU

Wykonanie

W kolbie dwuszyjnej o poj. 100 ml zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, termometr i chłodnicę zwrotną umieszcza się (1S)-(-)-kamfen (4,10 g) (**Uwaga 1**) i kwas octowy (11,5 ml, 200 mmoli). Po rozpuszczeniu kamfenu, mieszając, dodaje się powoli eterat trifluorku boru (~1 ml). Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się przez godzinę w temperaturze 50-60 °C. Następnie dodaje się zimnej wody (15 ml), przenosi do rozdzielacza i produkt ekstrahuje eterem naftowym (2 x 15 ml). Połączone ekstrakty przemywa się wodą (15 ml), 10% wodnym roztworem węglanu sodu (2 x 15 ml) i ponownie wodą (15 ml). Ekstrakt eterowy suszy się bezw. siarczanem magnezu, odsąca środek suszący i usuwa rozpuszczalnik na wyparce obrotowej. Octan izobornylu zważyć i wykonać widmo IR (film cieczy). Następnie produkt przenosi się do erlenmeyerki ze szlifem na 100 ml, dodaje etanol (35 ml) oraz roztwór 5 g wodorotlenku potasu w 8 ml wody. Powstałą mieszaninę pozostawia się do kolejnych zajęć.

Analiza

Wykonanie widma IR (film cieczy). Interpretacja widm ^1H , ^{13}C NMR i MS.

IZOBORNEOL

Wykonanie

Mieszaninę reakcyjną przelewa się do kolby okrągłodennej na 100 ml, doprowadza do wrzenia i utrzymuje w tej temperaturze przez 0,5 godziny. Po ochłodzeniu do kolby dodaje się zimną wodę (25 ml), eter naftowy (25 ml); mieszaninę przenosi do rozdzielacza i rozdziela warstwy. Kolbę przepłukuje się eterem naftowym (20 ml) i łączy roztwory eterowe, przemywa się wodą (30 ml). Oddziela się warstwę organiczną i suszy bezw. siarczanem magnezu. Rozpuszczalnik usuwa się na wyparce obrotowej, a produkt oczyszcza przez sublimację pod zmniejszonym ciśnieniem. T.t. 203–204,5 °C.

Analiza

Analiza GC. Zidentyfikować izoborneol przez porównanie z wzorcem i określić czystość. Wykonanie widma IR (nujol). Interpretacja widm ^1H , ^{13}C NMR i MS.

Oznaczenia

- 1) Temperatura topnienia (w zatopionej kapilarze).
- 2) Skręcalność właściwa produktu.

W kolbie miarowej o pojemności 10 ml odważyć około 0,3 g produktu (na wadze analitycznej) i dopełnić do kreski etanolem. Skręcalność właściwa:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

gdzie: α — zmierzony kąt skręcania,
l — długość rurki polarymetrycznej w dm,
c — stężenie w g/ml.

Sposób zapisu:

$$[\alpha]_D^{20} = \dots\dots\dots (c = \dots\dots\dots, C_2H_5OH)$$

c - stężenie w g/100ml.

Uwagi

- 1) Oznaczyć skręcalność właściwą kamfenu (c = 5, C₂H₅OH). Oznaczyć w rurce o długości 2 dm.

Literatura

- 1) R. T. Morison, R. N. Boyd, *Chemia Organiczna*, II tom, PWN, Warszawa, s. 121.
- 2) J. March, *Chemia Organiczna*, WNT, Warszawa, 1975, s. 693.
- 3) H. C. Brown, P. v. R. Schleyer, *The Non-classical Ion Problem*, Plenum Press, New York, 1997.
- 4) G. A. Olah, *Acc. Chem. Res.*, **1976**, 9, 41.
- 5) P. C. Myhre, G. C. Webb, C. S. Yannori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 8992.

BHP

Kwas octowy jest silnie żrący i drażniący. Należy zachować ostrożność w pracy. W razie kontaktu natychmiast zmyć dużą ilością wody. Przemyć 3% roztworem kwaśnego węgla sodu. Ponownie zmyć wodą.

Eterat trifluorku boru jest bardzo łatwopalny, reaguje gwałtownie z wodą, powoduje oparzenia. Należy zachować ostrożność w pracy.

Wodorotlenek potasu jest silnie żrący, powoduje dotkliwe oparzenia. W razie kontaktu zmyć natychmiast dużą ilością wody. Przemyć 3% roztworem kwasu. Ponownie zmyć wodą.

Eter naftowy jest łatwopalny. Nie używać podczas pracy otwartego ognia.

Etanol — związek łatwopalny; podczas pracy nie używać otwartego ognia.

Opracowali: dr hab. Mirosław Welniak i mgr Barbara Hrycz