

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна

Должность: проректор по учебной работе

Дата подписания: 21.12.2019 16:59:25

Уникальный программный ключ:

0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943d74a4851fda56d089

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. Ч 3

Методические указания для выполнения лабораторных работ
для студентов направления подготовки 04.04.01 «Химия»

Курск 2019

УДК 547.873

Составитель: Л.М. Миронович

Рецензент:

доктор химических наук, профессор А.М.Иванов

Лабораторный практикум по химии гетероциклических соединений. Ч 3: методические указания для выполнения лабораторных работ для студентов направления подготовки 04.04.01 «Химия» / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Л.М. Миронович. Курск, 2029, 23 с. Библиогр.: 23 с.

Методические указания предназначены для студентов очной формы обучения, выполняющих лабораторный практикум по химии гетероциклических соединений и научно-исследовательскую работу (НИРС), а также для преподавателей, научных сотрудников, аспирантов и инженеров кафедры фундаментальной химии и химической технологии.

Методические указания соответствуют требованиям программы, утвержденной учебно-методическим объединением по курсу химия для студентов направления подготовки 04.04.01 «Химия».

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать 18.09.2019. Формат 60x84 1/16
Усл.печ.л. 1,34 Уч.-изд.л. 1,21 Тираж 50 экз. Заказ 551. Бесплатно.
Юго-Западный государственный университет.
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94

СОДЕРЖАНИЕ

Вступление.	4
Правила техники безопасности и организации работы в химической лаборатории.	4
Оказание первой помощи при несчастных случаях.	7
Лабораторная работа № 1 6-Фенил-1,2,4-триазин-3(2 <i>H</i>)- тион-5(4 <i>H</i>)-он.	8
Лабораторная работа № 2 4-Нитрозо-6-фенил-1,2,4- триазин-3(2 <i>H</i>)-тион-5-он.	10
Лабораторная работа № 3 4-Амино-6- <i>трет</i> -бутил- 1,2,4-триазин-3(2 <i>H</i>)-тион-5(4 <i>H</i>)-он.	11
Лабораторная работа № 4 4-Амино-6- <i>трет</i> -бутил-3- метилтио-1,2,4-триазин-5(4 <i>H</i>)-он.	12
Лабораторная работа № 5 5,6-Диметил-1,2,4-триазин-3(2 <i>H</i>)- тион.	13
Лабораторная работа № 6 3-Гидразино-5,6-диметил-1,2,4- триазин.	14
Лабораторная работа № 7 4-Амино-6- <i>трет</i> -бутил-3- гидразино-1,2,4-триазин-5(4 <i>H</i>)-он.	15
Лабораторная работа № 8 7-Амино-3- <i>трет</i> -бутил-4-оксо- 6 <i>H</i> -пиразоло[5,1- <i>c</i>][1,2,4]-триазин-8-карбонитрил.	16
Лабораторная работа № 9 Этил-7-амино-3- <i>трет</i> -бутил-4-оксо- 6 <i>H</i> -пиразоло[5,1- <i>c</i>][1,2,4]-триазина-8-карбоксилат.	17
Лабораторная работа №10 Этил-7-амино-3- <i>трет</i> -бутил-4- тиоксо-6 <i>H</i> -пиразоло[5,1- <i>c</i>][1,2,4]-триазина-8-карбоксилат.	17
Лабораторная работа № 11 3- <i>трет</i> -бутил-4,11-диоксо- 6 <i>H</i> ,10 <i>H</i> -пиримидо[4',5':3,4] пиразоло [5,1- <i>c</i>][1,2,4]триазин.	19
Лабораторная работа № 12 7-Амино-3- <i>трет</i> -бутил-4-оксо- 6 <i>H</i> -пиразоло[5,1- <i>c</i>][1,2,4] триазин-8-карбамид.	20
Лабораторная работа № 13 3- <i>трет</i> -Бутил-4,11-дитиоксо- 6 <i>H</i> ,10 <i>H</i> -пиримидо[4',5':3,4]пиразоло [5,1- <i>c</i>][1,2,4]триазин.	21
Литература.	23

Вступление

Лабораторный практикум для студентов химического направления обучения дает им возможность научиться практически осуществлять синтез гетероциклических соединений. Практикум отвечает программе курса.

Порядок выполнения:

1. Работать в химической лаборатории разрешается работать после ознакомления с правилами техники безопасности.
2. Перед выполнением работы необходимо защитить теоретическую часть работы и получить допуск на выполнение работы.
3. Лабораторная работа записывается в тетради для лабораторных работ.
4. Оформленные экспериментальные результаты в конце лабораторной работы должны подписываться преподавателем.
5. Обязательным является защита лабораторной работы.

Правила оформления

Лабораторную работу оформляют в виде отчета.

- 1 Название лабораторной работы
- 2 Цель работы
- 3 Реактивы, материалы и оборудование
- 4 Уравнение химической реакции
- 5 Таблица расчета количества реагентов, физические характеристики
- 6 Описание эксперимента
- 7 Рисунок установки
- 8 Очистка полученного соединения
- 9 Расчеты по выходу продукта реакции
- 10 Вывод

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ И ОРГАНИЗАЦИИ РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

При работе в химической лаборатории всегда нужно помнить, что многие органические и неорганические соединения в той или иной мере ядовиты, а некоторые из них огнеопасны и взрывоопасны. Поэтому в процессе работы необходимо соблюдать

чистоту, следить за тем, чтобы вещества не попадали на кожу, не трогать руками лицо и глаза, не принимать пищу в химической лаборатории, после работы и перед едой тщательно мыть руки. Категорически запрещается работать в химической лаборатории одному. Существует ряд общих правил, выполнение которых строго обязательно.

1. Приступать к выполнению работы можно только с разрешения преподавателя, после прохождения соответствующего инструктажа по технике безопасности и правилам работы в лаборатории. Перед выполнением работы необходимо ознакомиться с имеющимися средствами противопожарной безопасности, аптечкой с набором необходимых средств оказания первой помощи при несчастных случаях.

2. Проводить лабораторную работу следует в рабочем халате из хлопчатобумажной ткани, быть аккуратным и внимательным. Запрещается держать на лабораторных столах портфели, сумки и другие посторонние предметы.

3. Перед выполнением каждой операции следует проверять правильность сборки прибора, а также соответствие взятых для проведения опыта веществ, указанных в описании работы. Прежде, чем взять необходимое количество вещества, следует внимательно прочитать надпись на этикетке лабораторной посуды, в которой содержится это вещество.

4. На всех банках, склянках и на другой посуде, в которой хранятся вещества, должно быть четко указано их название.

5. Нельзя проводить опыты в загрязненной посуде. После окончания эксперимента лабораторную посуду необходимо вымыть.

6. Категорически запрещается оставлять действующие приборы без наблюдения.

7. Запрещается пробовать химические вещества на вкус, всасывать ртом любые жидкости в пипетки. При исследовании запаха жидкости следует осторожно направлять к себе ее пара легким движением руки.

8. Нельзя наглухо закрывать приборы для проведения реакций, нагревания растворов и перегонки жидкостей, так как это может привести к взрыву.

9. Запрещается нагревать летучие и легко воспламеняющиеся жидкости и вещества (эфир, бензин, спирт, ацетон и др.) на открытом пламени горелки. Для этого необходимо использовать водяные или песчаные бани, а также электроплитки с закрытой спиралью. При перегонке таких веществ обязательно нужно применять холодильники с водяным охлаждением. Нельзя перегонять жидкости досуха – это может привести к взрыву или пожару.

10. Категорически запрещается держать ртуть в открытой посуде. В случае поломки прибора, содержащего ртуть, необходимо поставить об этом в известность преподавателя или лаборанта. Разлитую ртуть собирают с помощью амальгамированной медной пластинки в специальные толстостенные банки, закрытые пробкой. Остатки ртути следует обработать 20%-ным водным раствором хлорида железа (III) или порошком серы.

11. Металлический натрий следует обязательно хранить под слоем керосина, толуола или ксилола, не содержащих следов воды. Приступая к работе, необходимо насухо вытереть стол и высушить посуду, в которой будет проводиться реакция с металлическим натрием. После окончания работы следует уничтожить остатки натрия, растворяя их в спирте. Нельзя остатки натрия бросать в раковины или оставлять открытыми на воздухе.

12. Концентрированные кислоты, щелочи, ядовитые и сильно пахнущие вещества обязательно хранить в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу.

13. Концентрированные соляную и азотную кислоты переливать только в вытяжном шкафу. При разбавлении кислоты необходимо осторожно, небольшими порциями, при постоянном перемешивании прибавлять кислоту к воде, а не наоборот! Глаза при этом должны быть защищены очками.

14. Особую осторожность нужно проявлять при работе с бромом, так как это очень ядовитое вещество, сильно действующее на слизистые оболочки и дающее трудно заживающие ожоги. Все работы с бромом следует проводить только в вытяжном шкафу, в очках и специальных резиновых перчатках. При попадании брома на кожу необходимо немедленно протереть обожженное место спиртом, а затем смазать глицерином.

15. При работах, производимых с использованием вакуума или повышенного давления, при переливании кислот или растворов щелочей, при реакциях, сопровождающихся бурным вскипанием, необходимо надевать предохранительные очки или использовать щиток из органического стекла. Такие операции лучше проводить в вытяжном шкафу, закрыв дверцы шкафа таким образом, чтобы лицо было защищено от брызг или осколков в случае взрыва. При работе с вакуум-эксикатором или колбой Бунзена необходимо поместить их в специальные защитные мешочки или обернуть плотной тканью во избежание попадания осколков стекла в случае взрыва.

16. К работе со сжатым или сжиженным газом (баллонами) допускаются лица, прошедшие специальный инструктаж по технике безопасности.

17. При обнаружении запаха газа в лаборатории необходимо выключить газовую магистраль и тщательно проветрить лабораторию. Категорически запрещается в это время пользоваться спичками, а также включать электрический свет.

18. Следует бережно и аккуратно обращаться с посудой, приборами и предметами оборудования, стараться разумно экономить реактивы, газ, воду и электричество.

19. Уходя из лаборатории, необходимо выключить газовые горелки и электрические приборы, закрыть воду и привести в порядок свое рабочее место.

ОКАЗАНИЕ ПЕРВОЙ ПОМОЩИ ПРИ НЕСЧАСТНЫХ СЛУЧАЯХ

О травмах, ожогах, отравлениях необходимо сообщить преподавателю и воспользоваться медикаментами и приспособлениями, находящимися в лабораторной аптечке.

1. При термических ожогах обожженное место надо обработать 96%-ным этиловым или раствором перманганата калия. После этого нужно наложить на обожженную поверхность повязку с противожоговой мазью.

2. При попадании кислот на кожу нужно быстро промыть обожженное место струей воды, а затем – 2 – 3%-ным раствором соды. При ожоге едкими щелочами надо также хорошо промыть

обожженное место водой, затем – 2 – 3%-ным раствором уксусной кислоты. При случайном попадании кислоты или щелочи в глаза тотчас промыть их большим количеством воды, затем обработать тампоном, смоченным в растворе соды (при попадании кислоты), или 1 – 2%-ным раствором борной кислоты (при попадании щелочи), а затем вновь промыть водой и обратиться к врачу.

3. При ожогах бромом его смывают спиртом и смазывают пораженное место мазью от ожогов.

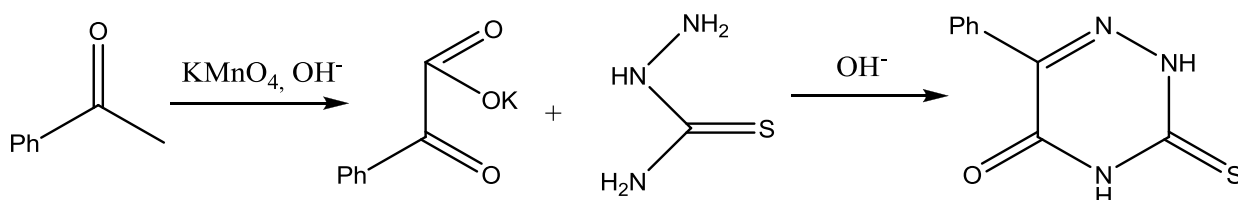
4. При ожогах жидким фенолом побелевший участок кожи растирают глицерином, пока не восстановится нормальный цвет кожи.

5. При порезах рук стеклом прежде всего удаляют осколки стекла пинцетом или под сильной струей воды, останавливают кровотечение 3%-ным раствором пероксида водорода, смазывают рану 5%-ным раствором йода и накладывают повязку. При капиллярном и венозном кровотечении на рану накладывают давящую повязку, при сильных кровотечениях – жгут.

6. При загрязнении помещения ртутью из разбитого термометра необходимо провести демеркуризацию, т.е. механическую очистку от шариков ртути и химическую обработку кашицей хлорида железа (III), а затем тщательно промыть поверхность 20%-ным раствором хлорида железа (III), мыльным раствором и чистой водой.

Лабораторная работа № 1

6-Фенил-1,2,4-триазин-3(2H)-тион-5(4H)-он



Название соединения	M_r , г/моль	$T_{пл}$ ($T_{кип}$)	ν , моль	m , г	V , мл	Примечание
Ацетофенон						
Тиосемикарбазид						
Перманганат						

калия						
Едкое кали						
Соляная кислота (1:3)						
2-Пропанол						

В трехгорлую колбу, емкостью 1 л, снабженную быстроходной мешалкой помещают 12 мл (0,1 моль) ацетофенона и 200 мл воды, включают перемешивание.

Отдельно готовят раствор перманганата калия в водной щелочи. Для этого в термостойкий стакан наливают 200 мл горячей дистиллированной воды и при перемешивании добавляют 12 г КОН до полного растворения, а затем 32 г KMnO_4 и перемешивают при нагревании до полного растворения перманганата калия.

Увеличивают скорость вращения мешалки в трехгорлой колбе и небольшими порциями через воронку добавляют щелочной раствор перманганата калия в суспензию ацетофенона. Следующую порцию добавляют после обесцвечивания раствора. После добавления окислительного раствора берут пробу на прохождение реакции (останавливают мешалку и стеклянной палочкой берут каплю реакционной смеси, которую переносят на фильтровальную бумагу. Бесцветное пятно указывает на полное прохождение реакции. В случае фиолетового окрашивания перемешивают реакционную смесь еще несколько минут. Затем опять берут пробу на обесцвечивание перманганата калия).

Фильтруют горячий раствор на воронке Бюхнера.

В прозрачном фильтрате находится калиевая соль фенилглиоксиловой кислоты.

Фильтрат помещают в одnogорлую колбу емкостью 500 мл, добавляют 12 г твердого КОН и перемешивают до полного растворения едкого калия, встряхивая колбу. Далее добавляют 5 г тиосемикарбазида, перемешивают до растворения. Кипятят содержимое колбы с обратным холодильником 4-4,5 ч, фильтруют горячей.

Фильтрат охлаждают и переносят в стакан емкостью 1 л. Берут приготовленный заранее раствор соляной кислоты (HCl : вода = 1:3) и при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой добавляют разбавленную соляную кислоту в стакан с фильтратом до pH 6-6,5. Выпадает осадок желтого цвета, который

отфильтровывают и сушат на воздухе. Очистку проводят перекристаллизацией из пропанола-2.

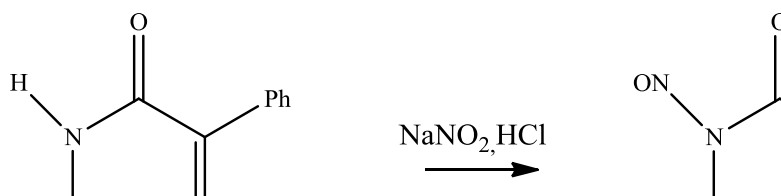
Элюент для хроматографии хлороформ:ацетон.

Выход 75-85%. Т. пл. 258-259°C.

Определяют выход продукта, температуру плавления, снимают УФ- и ИК-спектры.

Делают вывод.

Лабораторная работа № 2 4-Нитрозо-6-фенил-1,2,4-триазин-3(2H)-тион-5-он



Название соединения	M _r , г/моль	T _{пл} (T _{кип})	ν, моль	m, г	V, мл	Примечание
6-Фенил-1,2,4-триазин-3(2H)-тион-5(4H)-он						
Нитрит натрия						
Соляная кислота						
Ацетон						

В трехгорлую колбу, емкостью 250 мл, снабженную быстроходной мешалкой, капельной воронкой и нисходящим холодильником помещают 0,05 моль 6-фенил-1,2,4-триазин-3(2H)-тион-5(4H)-она, 50 мл 2 N HCl. Готовят ледяную баню помещают колбу, охлаждают содержимое колбы до 0°C и при интенсивном перемешивании прибавляют по каплям раствор 0,05 моль NaNO₂ в 25 мл воды, так чтобы не наблюдалось выделение нитрозных газов (1,5-2 ч). После окончания добавления раствора NaNO₂ смесь перемешивают 15-20 минут при охлаждении, осадок

отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод.

Сушат на воздухе. Очистку осуществляют переосаждением из ацетона водой (1:5). Для этого в стаканчик емкостью 100 мл помещают сухой 4-нитрозо-5-оксо-3-тиоксо-6-фенил-2*H*-1,2,4-триазин и добавляют небольшими порциями ацетон до полного растворения вещества. Фильтруют. К фильтрату добавляют дистиллированную воду (1:2) при перемешивании. Выпавший осадок отфильтровывают и сушат на воздухе.

Элюент для хроматографии хлороформ: ацетон (3:1).

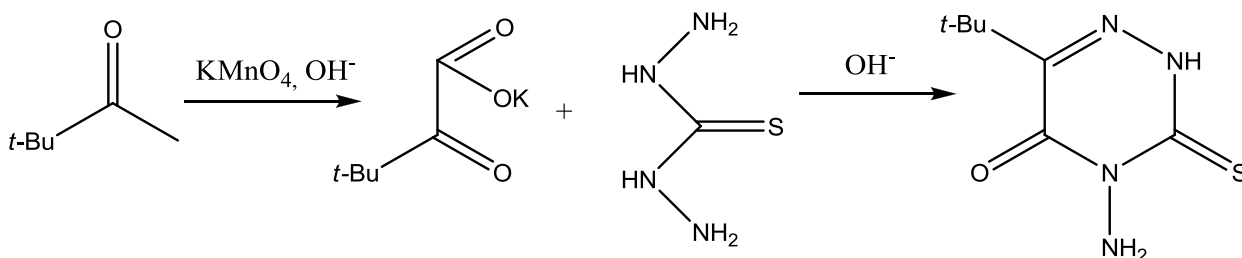
Выход 70-72 %. Т пл. 183 - 210 °С (разл.).

Определяют выход продукта, температуру плавления, снимают УФ- и ИК-спектры.

Делают вывод.

Лабораторная работа № 3

4-Амино-6-*трет*-бутил-1,2,4-триазин-3(2*H*)-тион-5(4*H*)-он



Название соединения	M _г , г/моль	T _{пл} (T _{кип})	ν, моль	m, г	V, мл	Примечание
Пинаколин						
Тиокарбгидразид						
Перманганат калия						
Едкое кали						
Соляная кислота (1:1)						
2-Пропанол						

К раствору 28 г (0,5 моль) едкого калия в 500 мл дистиллированной воды и 102 мл (1 моль) пинаколина при

интенсивном перемешивании и комнатной температуре в течение 2-2,5 ч прибавляли небольшими порциями 316 г KMnO_4 (2 моль) до полного обесцвечивания, при этом реакционная смесь разогревается (в случае необходимости реакционную колбу охлаждали в ледяной воде). После прибавления KMnO_4 повышали температуру до $50-60^\circ\text{C}$ и перемешивали еще приблизительно 2 ч. Контроль прохождения реакции осуществляли проверкой капли реакционной смеси на фильтровальной бумаге (если пятно бесцветное, то реакция закончилась, если нет, то продолжали перемешивание).

Осадок диоксида марганца отфильтровывали и промывали 15 мл дистиллированной воды.

В прозрачный фильтрат добавляли 10-12 г KOH и 84,5 (0,8 моль) тиосемикарбгидразида. Кипятили с обратным холодильником 3,5-4 ч. Фильтровали горячей, фильтрат охлаждали и подкисляли разбавленной HCl (1:1) до pH 5-6. Осадок отфильтровывали и сушили на воздухе. Перекристаллизовывали из 2-пропанола и получали белые кристаллы массой 154 г с т. пл. $212-214^\circ\text{C}$.

Элюент для хроматографии хлороформ : ацетон – 3:1.

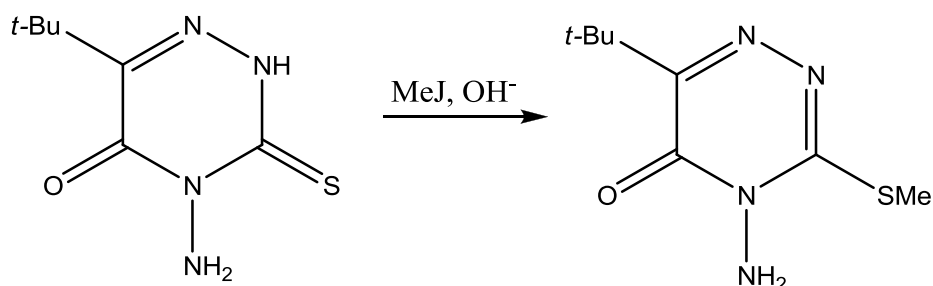
Выход соединения 77%.

Определяют выход продукта, температуру плавления, снимают УФ- и ИК-спектры.

Делают вывод.

Лабораторная работа № 4

4-Амино-6-*трет*-бутил-3-метилтио-1,2,4-триазин-5(4*H*)-он



Название соединения	M_r , г/МОЛЬ	$T_{пл}$ ($T_{кип}$)	ν , МОЛЬ	m , г	V , мл	Примечание
4-Амино-6- <i>трет</i> -бутил-1,2,4-триазин-						

5(4H)-он-3(2H)-тион						
Йодистый метил						
Едкий натрий						
Метанол						

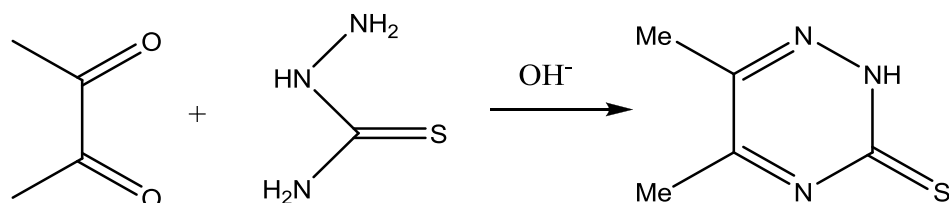
В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную быстроходной мешалкой, капельной воронкой и нисходящим холодильником, наливают 30 мл 1N водно-метанольного раствора гидроксида натрия (метанол: вода – 1:1). Включают мешалку и добавляют 0,4 г (0,002 моль) 4-амино-6-*трет*-бутил-1,2,4-триазин-5(4H)-он-3(2H)-тиона. После полного растворения триазина при комнатной температуре и интенсивном перемешивании прибавляют по каплям 0,002 моль йодистого метила. Перемешивают 3-3,5 ч при температуре 20-25°C. По мере прохождения реакции продукт метилирования выпадает в осадок. Реакционную смесь оставляют на ночь, выпавший осадок отфильтровывают и сушат на воздухе. Очистку проводят перекристаллизацией из 2-пропанола и получают белое кристаллическое вещество с т.пл. 125,5-126,5°C. Выход 89-93 % . Элюент для хроматографии – хлороформ : ацетон (3:1).

Определяют выход продукта, температуру плавления, снимают УФ- и ИК-спектры.

Делают вывод.

Лабораторная работа № 5

5,6-Диметил-1,2,4-триазин-3(2H)-тион



Название соединения	M _r , г/моль	T _{пл} (T _{кип})	ν, моль	m, г	V, мл	Примечание
Тиосемикарбазид						

Диацетил						
Едкий калий						
Соляная кислота 15%						

В однокорную круглодонную колбу емкостью 250 мл наливают 70 мл воды и добавляют 6,72 г (0,12 моль) КОН и при перемешивании растворяют. К полученному раствору прибавляют 9,1 г (0,1 моль) тиосемикарбазида и снова хорошо размешивают, до полного растворения тиосемикарбазида.

Помещают в колбу кипяточные камушки и приливают к реакционной смеси 9,65 мл (0,11 моль) диацетила. Кипятят полученный раствор в течение 3-4 ч.

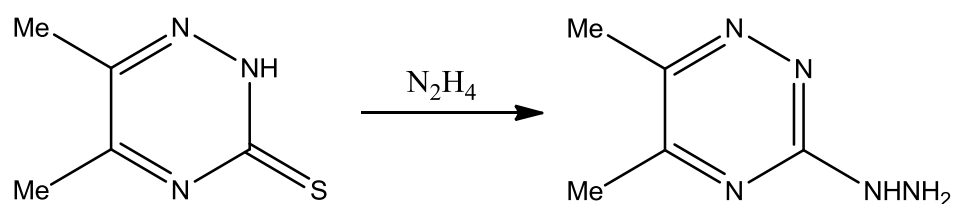
Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера. Осадок промывают 15%-ной соляной кислотой. Получают хроматографически чистое соединение с т. пл. 219°C. Выход 65 %. Полученное вещество – мелкокристаллический порошок коричневого цвета.

Определяют выход продукта, температуру плавления, снимают УФ- и ИК-спектры.

Делают вывод.

Лабораторная работа № 6

3-Гидразино-5,6-диметил-1,2,4-триазин



Название соединения	M _г , г/моль	T _{пл} (T _{кип})	ν, моль	m, г	V, мл	Примечание
5,6-Диметил-1,2,4-триазин-3(2H)-тион						
Гидразин-гидрат (85%)						

В двугорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и верхнеприводной мешалкой, загружают 1,41 г (0,01 моль) 5,6-диметил-1,2,4-триазин-3(2*H*)-тиона и 15 мл 2-пропанола. Включают перемешивание и прикапывают через холодильник 1,2 мл (0,03 моль) 85%-ного гидразингидрата, кипятят в течение 4-5 ч.

85%-ный гидразингидрат получают перегонкой 64%-ного гидразингидрата с ксилолом.

После прохождения реакции (хроматографический контроль) смесь охлаждают до комнатной температуры, отфильтровывают выпавший осадок на фильтре Шотта, промывают 2-пропанолом. Осадок переносят в чашку Петри и сушат на воздухе.

Получают хроматографически чистое вещество с т.пл. 125 °С. Выход 82 %. Полученное вещество – желто-коричневый кристаллический порошок.

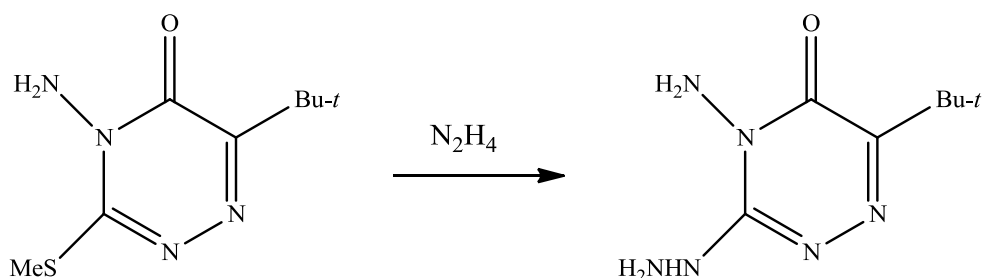
Элюент для хроматографии – хлороформ : метанол = 9 : 1.

Определяют выход продукта, температуру плавления, снимают УФ- и ИК-спектры.

Делают вывод.

Лабораторная работа № 7

4-Амино-6-*трет*-бутил-3-гидразино-1,2,4-триазин-5(4*H*)-он



Название соединения	M _r , г/моль	T _{пл} (T _{кип})	ν, моль	m, г	V, мл	Примечание
4-амино-6- <i>трет</i> -бутил-3-метилмеркапто-						

1,2,4-триазин-5(4 <i>H</i>)-он						
Гидразин-гидрат (85%)						
2-пропанол						

В одnogорлую колбу, емкостью 100 мл, снабженную нисходящим холодильником, помещают 10 г (0,045 моль) 4-амино-6-*трет*-бутил-3-метилмеркапто-1,2,4-триазин-5(4*H*)-она и 20 мл 2-пропанола.

Перемешивают до растворения триазина и добавляют при комнатной температуре 10 мл 85% гидразина в течение 5 мин. Включают обогрев и реакционную смесь кипятят 5-6 ч (кипятильный камешек).

Охлаждают до комнатной температуры, выпавший осадок отфильтровывают. Промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, сушат на воздухе.

Очистку проводят перекристаллизацией из 2-пропанола и получают кристаллическое вещество с т.пл. 240-243°C. Выход 70-75%.

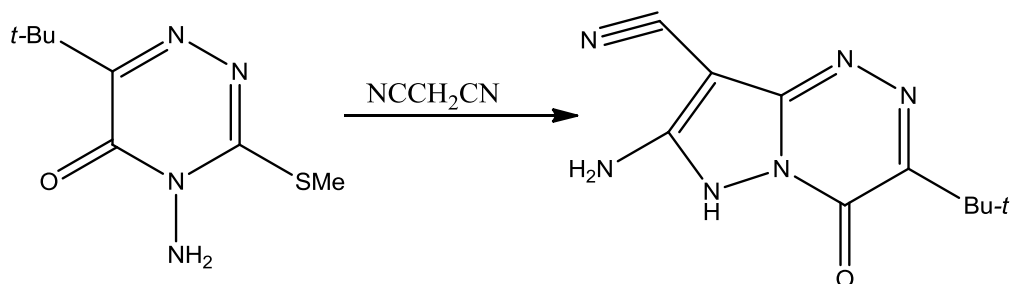
Элюент для хроматографии хлороформ : метанол (9:1).

Определяют выход продукта, температуру плавления, снимают УФ- и ИК-спектры.

Делают вывод.

Лабораторная работа № 8

7-Амино-3-*трет*-бутил-4-оксо-6*H*-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]-триазин-8-карбонитрил



Название	M _r ,	T _{пл}	ν,	m, г	V,	Примечание
----------	------------------	-----------------	----	------	----	------------

соединения	г/МОЛЬ	(T _{кип})	МОЛЬ		мл	
4-Амино-6- <i>трет</i> -бутил-3-метилмеркапто-1,2,4-триазин-5(4 <i>H</i>)-он						
Малонодинитрил						
Пиридин						

К суспензии 3,21 г (15 ммоль) 4-амино-6-*трет*-бутил-3-метилмеркапто-1,2,4-триазин-5(4*H*)-она в 10 мл пиридина (предварительно перегнанного) прибавляют 1,13 г (21 ммоль) малонодинитрила (малонодинитрил предварительно нагревают в сушильном шкафу) и кипятят 3,5-4 ч.

Охлаждают, отфильтровывают осадок, сушат на воздухе.

Очистку проводят из пиридина.

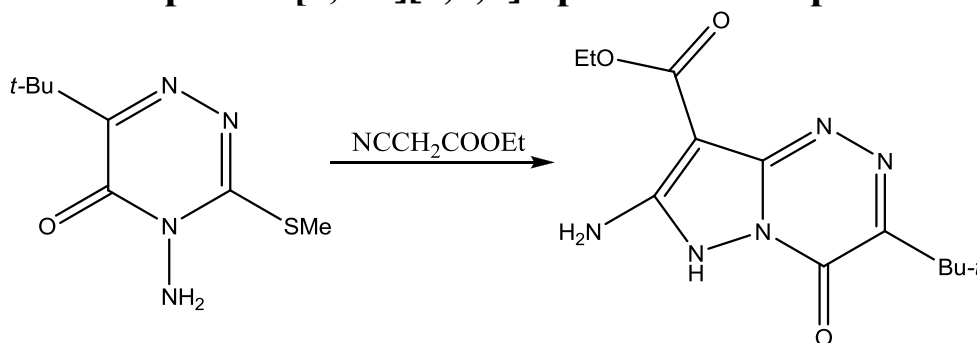
Получают белые кристаллы массой 3,16 г с т. пл >305°C (разл.). Выход 91%.

Элюент для хроматографии – хлороформ : метанол (9:1).

Определяют выход продукта, температуру плавления, снимают УФ- и ИК-спектры.

Делают вывод.

Лабораторная работа № 9 Этил-7-амино-3-*трет*-бутил-4-оксо-6*H*-пиразоло[5,1-с][1,2,4]-триазина-8-карбоксилат



Название соединения	M _r , г/МОЛЬ	T _{пл} (T _{кип})	ν, МОЛЬ	m, г	V, мл	Примечание
4-амино-6- <i>трет</i> -бутил-3-метилмеркапто-						

1,2,4-триазин-5(4H)-он						
Цианоуксусный эфир						
Пиридин						

В однокорную колбу емкостью 50 мл наливают 5 мл пиридина и загружают 1,07 г (5 ммоль) 4-амино-6-*трет*-бутил-5-оксо-3-метилмеркапто-1,2,4-триазин-5(4H)-она. К реакционной смеси прибавляют 0,8 г (7 ммоль) цианоуксусного эфира. Кипятят 3,5-4 ч.

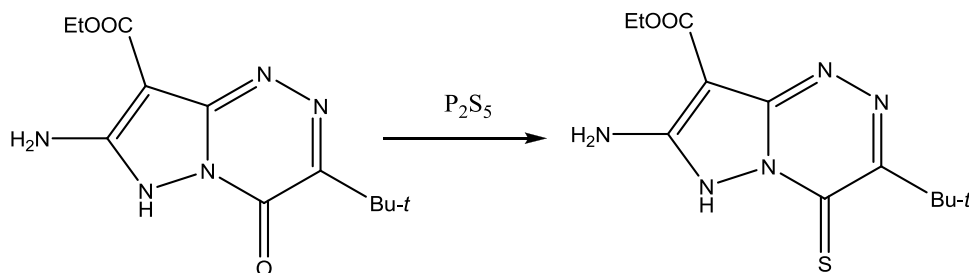
Охлаждают, отфильтровывают осадок, сушат на воздухе. Перекристаллизовывают из диоксана. Получают 0,94 г белого кристаллического вещества с т. пл. 242-244°C (разл.). Выход (68%).

Элюент для хроматографии – хлороформ : метанол (9:1).

Определяют выход продукта, температуру плавления, снимают УФ- и ИК-спектры.

Делают вывод.

Лабораторная работа №10 Этил-7-амино-3-*трет*-бутил-4-тиоксо-6H-пирозоло[5,1-с][1,2,4]-триазина-8-карбоксилат



Название соединения	M _r , г/моль	T _{пл} (T _{кип})	ν, моль	m, г	V, мл	Примечание
Этил-7-амино-3- <i>трет</i> -бутил-4-оксо-6H-пирозоло[5,1-с][1,2,4]-триазина-8-карбоксилат						
Пентасульфид						

фосфора						
Пиридин						

В круглодонную колбу на 50 мл снабженную обратным холодильником загружают 1,4 г (5 ммоль) этил-7-амино-3-*трет*-бутил-4-оксо-6*H*-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]-триазина-8-карбоксилата и 5 мл пиридина, встряхивают при перемешивании до растворения. К полученному раствору прибавляют 1,56 г (7 ммоль) пентасульфида фосфора. Кипятят смесь с обратным холодильником в течение 3,5-4 ч.

По окончании реакции реакцию смесь фильтруют горячей на фильтре Шотта. Фильтрат охлаждают до комнатной температуры в бане с холодной водой и переносят в термостойкий стакан на 50 мл. Прибавляют 10 мл дистиллированной воды для гидролиза избытка пентасульфида фосфора и перемешивают в течение 1 ч стеклянной палочкой.

Смесь переносят в фарфоровую чашку и выпаривают досуха на водяной бане. Сухой осадок переносят в термостойкий стакан на 50 мл и растворяют в небольшом количестве ДМФА (3-5 мл). При охлаждении стакана в ледяной бане по каплям прибавляют 10-15 мл дистиллированной воды. Наблюдают выпадение осадка. Отфильтровывают на фильтре Шотта, тщательно промывая дистиллированной водой. После чего осадок переносят в чашку Петри и сушат на воздухе.

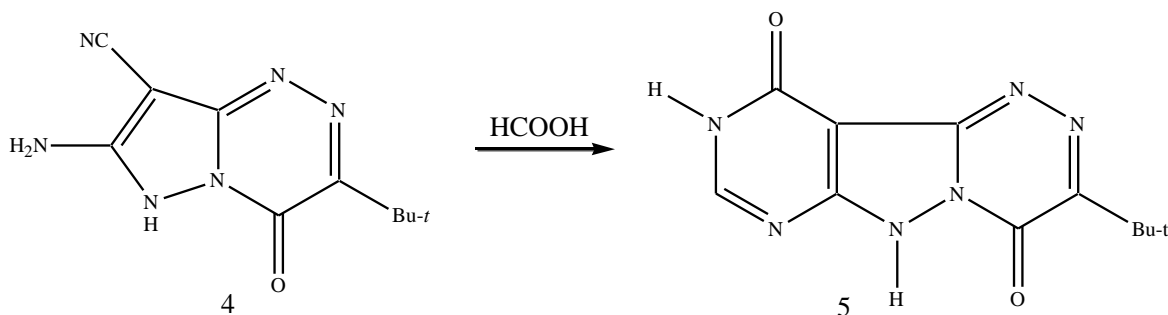
Перекристаллизовывают из диоксана и получают 1,12 г оранжевого кристаллического вещества с т. пл. 145-150°C (осм). Выход 0,51 г (87 %).

Элюент для хроматографии хлороформ : метанол : уксусная кислота (4:1:0,2).

Определяют выход продукта, температуру плавления, снимают УФ- и ИК-спектры.

Делают вывод.

Лабораторная работа № 11 3-*трет*-Бутил-4,11-диоксо-6*H*,10*H*-пиримидо[4',5':3,4] пиразоло [5,1-*c*][1,2,4]триазин



Название соединения	М _г , г/моль	Т _{пл} (Т _{кип})	ν, моль	m, г	V, мл	Примечание
7-Амино-3- <i>трет</i> -бутил-4-оксо-6 <i>H</i> -пиразоло[5,1- <i>c</i>][1,2,4]-триазина-8-карбонитрил						
Муравьиная кислота						

Смесь 0,93 г (4 ммоль) 7-амино-3-*трет*-бутил-4-оксо-6*H*-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]-триазин-8-карбонитрила и 20 мл муравьиной кислоты кипятят в течение 4 ч. Фильтруют горячей, фильтрат упаривают до 2/3 объема, добавляют 15 мл дистиллированной воды. Отфильтровывают выпавший осадок. Очистку проводят перекристаллизацией из метанола. Получают 0,77 г светло-желтого кристаллического вещества с т.пл. 221-222°C. Выход 0,77 г (74%).

Элюент для хроматографии хлороформ : метанол (4:1).

Определяют выход продукта, температуру плавления, снимают УФ- и ИК-спектры.

Делают вывод.

Лабораторная работа № 12 7-Амино-3-*трет*-бутил-4-оксо-6*H*-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4] триазин-8-карбамид

Название соединения	M _г , г/МОЛЬ	T _{пл} (T _{кип})	ν, МОЛЬ	m, г	V, мл	Примечание
7-Амино-3- <i>трет</i> -бутил-4-оксо-6 <i>H</i> -пиразоло[5,1- <i>c</i>][1,2,4]-триазина-8-карбонитрил						
Едкий калий						
2-Пропанол						

К суспензии 0,46 г (2 ммоль) 7-амино-3-*трет*-бутил-4-оксо-6*H*-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]-триазин-8-карбонитрила в 20 мл 2-пропанола прибавляли 0,56 г (10 ммоль) КОН и кипятят 20 мин, охлаждают, осадок отфильтровывают.

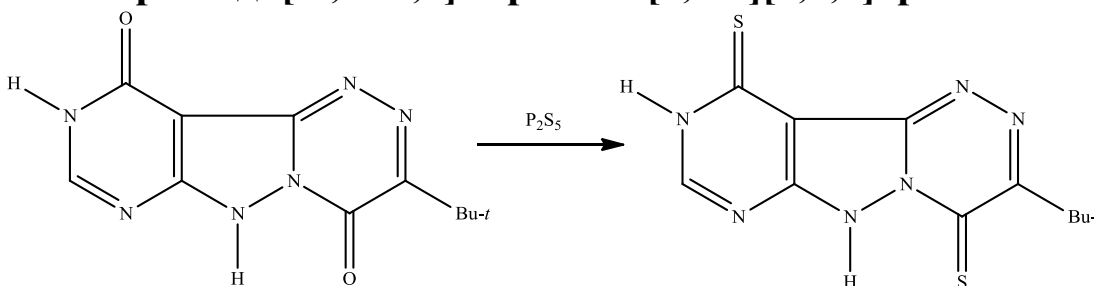
Очистку проводят промыванием холодным метанолом и получают 0,45 г светло-желтого кристаллического вещества с т.пл. 284-286°C (разл). Выход 90%.

Элюент для хроматографии хлороформ : метанол (9:1).

Определяют выход продукта, температуру плавления, снимают УФ- и ИК-спектры.

Делают вывод.

Лабораторная работа № 13 3-*трет*-Бутил-4,11-дитиоксо-6*H*,10*H*-пиримидо[4',5':3,4]пиразоло [5,1-*c*][1,2,4]триазин



Название соединения	M _г , г/МОЛЬ	T _{пл} (T _{кип})	ν, МОЛЬ	m, г	V, мл	Примечание
3- <i>трет</i> -Бутил-4,						

11-диоксо-6 <i>H</i> ,10 <i>H</i> - пиримидо[4',5':3,4] пиразоло [5,1- с][1,2,4]триазин						
Пентасульфид фосфора						
Пиридин						
ДМФА						

К суспензии 0,52 г (2 ммоль) 3-*трет*-бутил-4,11-диоксо-6*H*,10*H*-пиримидо[4',5':3,4]пиразоло[5,1-с][1,2,4]триазина в 5 мл пиридина прибавляют 0.666 г (3 ммоль) пентасульфида фосфора. Кипятят 6 ч, фильтруют горячей, фильтрат охлаждают и добавляют 7 мл дистиллированной воды, удаляют растворитель выпариванием на водяной бане. Осадок растворяют в 10 мл ДМФА и добавляют 20 мл дистиллированной воды (1:2). Осадок отфильтровывают, сушат на воздухе. Фильтрат используют для выделения побочного продукта реакции. Очистку проводят перекристаллизацией из 2-пропанола. Получают 0,44 г желтого кристаллического вещества с т.пл. 289-290°C. Выход 75%.

Элюент для хроматографии хлороформ : метанол : уксусная кислота (4:1:0.2).

Определяют выход продукта, температуру плавления, снимают УФ- и ИК-спектры.

Делают вывод.

Литература

1. Гетероциклические соединения Т. 4 / Эльдерфилд Р. – М.: Издательство иностранной литературы, 1955. – 536 с.
2. Химическая энциклопедия Т. 5 / Зефилов Н. С. – М.: Большая российская энциклопедия, 1998. – 783 с.
3. Дж. Джоуль, К. Миллс. Химия гетероциклических соединений (Пер. с англ). М.: Мир, 2009. – 728 с.
4. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений: Учебное издание / Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. - БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.- 560 с.
5. Физико-химические свойства органических соединений [Текст] : справочник / под общ. ред. А. М. Богомольного. - М. : Химия : Колос, 2008. – 543 с.
6. Миронович Л.М., Промоненков В.К. Итоги науки и техн. ВИНТИ. Сер. Орг. Хим., 1990. Т.22. 267 с.
7. Вацуро К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в органической химии. Справочник. М.: Химия. – 1976. – 528 с.
8. Дж. Дж. Ли. Именные реакции. М.: Бином. – 2006.
9. Gut J. Componenten der Nucleinsanzen und ihre analoge. Synthese einiger 5-substituierter 6-azauracil-derivate / J. Gut, M. Prystas // Collect. Czech. Chem. Commun. – 1959. – Vol.24, №9 – P.2986-2991
10. Пат. 4113767 США, С 07 С 51/06. Process for the preparation of alkali metal salts of 3,3-dimethyl-2-oxo-butyric acid / Merz W.; Bayer Aktiengesellschaft. - № 640830; заявл. 15.12.1975; опубл. 12.09.1978.
11. Миронович Л.М. Синтез производных 8-*R*-7-амино-3-*трет*-бутил-пиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-4(6H)-онов / Л.М.Миронович, М.В.Костина // Химия гетероциклических соединений. – 2011. – №10. – С. 1555-1559.
12. Миронович Л.М., М.В. Костина, А. В. Божок Синтез и реакционная способность этилового эфира 7-амино-3-*трет*-бутил-4-тиоксо-4,6-дигидропиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-8-карбоновой кислоты / Л.М.Миронович, М.В. Костина, А. В. Божок // Журнал органической химии. 2012. – Т.48, № 9. – С.1226-1228.
13. Миронович Л.М. Реакционная способность 7-амино-6-*трет*-бутил-4-оксо-4,6-дигидропиразоло[5,1-*c*][1,2,4]триазин-8-карбонитрила / Л.М.Миронович, М.В.Костина, А.Ю.Подольникова // Журнал органической химии. 2013. – Т.49, № 5. – С.775-777.