

Міністерство освіти і науки України  
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

Кафедра органічної хімії

НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНИЙ КОМПЛЕКС

з дисципліни

**ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНІ ПЕРЕГРУПУВАННЯ ТА  
ПЕРИЦИКЛІЧНІ РЕАКЦІЇ В ОРГАНІЧНІЙ ХІМІЇ**

(назва навчальної дисципліни)

рівень вищої освіти \_\_\_\_\_ магістр \_\_\_\_\_  
галузь знань \_\_\_\_\_ 10 Природничі науки \_\_\_\_\_  
(шифр і назва)  
спеціальність \_\_\_\_\_ 102 Хімія \_\_\_\_\_  
(шифр і назва)  
освітня програма \_\_\_\_\_ освітньо-професійна/освітньо-наукова програма «Хімія» \_\_\_\_\_  
(шифр і назва)  
спеціалізація \_\_\_\_\_  
(шифр і назва)  
вид дисципліни \_\_\_\_\_ обов'язкова \_\_\_\_\_  
(обов'язкова / за вибором)  
факультет \_\_\_\_\_ хімічний \_\_\_\_\_

2023/ 2024 навчальний рік

Міністерство освіти і науки України  
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна  
Кафедра органічної хімії



РОБОЧА ПРОГРАМА НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ  
**ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНІ ПЕРЕГРУПУВАННЯ ТА ПЕРИЦИКЛІЧНІ  
РЕАКЦІЇ В ОРГАНІЧНІЙ ХІМІЇ**

рівень вищої освіти \_\_\_\_\_ магістр \_\_\_\_\_

галузь знань \_\_\_\_\_ 10 Природничі науки \_\_\_\_\_  
(шифр і назва)

спеціальність \_\_\_\_\_ 102 Хімія \_\_\_\_\_  
(шифр і назва)

освітня програма \_\_\_\_\_ освітньо-професійна та освітньо-наукова програма «Хімія» \_\_\_\_\_  
(шифр і назва)

спеціалізація \_\_\_\_\_  
(шифр і назва)

вид дисципліни \_\_\_\_\_ обов'язкова \_\_\_\_\_  
(обов'язкова / за вибором)

факультет \_\_\_\_\_ хімічний \_\_\_\_\_

2023 / 2024 навчальний рік

Програму рекомендовано до затвердження вченою радою **хімічного** факультету

“22” червня 2022 року, протокол № 4

Розробник програми: Надія КОЛОС, д.х.н., професор кафедри органічної хімії

Програму схвалено на засіданні кафедри органічної хімії  
Протокол № 8 від “28” травня 2022 року

Завідувач кафедри органічної хімії

  
\_\_\_\_\_  
(підпис)

Андрій ДОРОШЕНКО  
(прізвище та ініціали)

Програму погоджено гарантом освітньо-професійної програми (керівником проектної групи)  
другого (магістерського) рівня «Хімія»

Гарант освітньо-професійної програми (керівником проектної групи) другого  
(магістерського) рівня «Хімія»

  
\_\_\_\_\_  
(підпис)

Андрій ДОРОШЕНКО  
(прізвище та ініціали)

Програму погоджено гарантом освітньо-наукової програми (керівником проектної групи)  
другого (магістерського) рівня «Хімія»

Гарант освітньо-наукової програми (керівником проектної групи) другого (магістерського)  
рівня «Хімія»

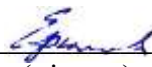
  
\_\_\_\_\_  
(підпис)

Микола МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН  
(прізвище та ініціали)

Програму погоджено методичною комісією хімічного факультету

Протокол № 10 від “21” червня 2022 року

Голова методичної комісії хімічного факультету

  
\_\_\_\_\_  
(підпис)

Павло ЄФІМОВ  
(прізвище та ініціали)

## ВСТУП

### Програма навчальної дисципліни «**Внутрішньомолекулярні перегрупування та перициклічні реакції в органічній хімії**»

складена відповідно до освітньо-професійної (освітньо-наукової) програми підготовки вищого рівня освіти

спеціальності (напряму)

спеціалізації

магістр

102 Хімія

органічна хімія

1.

1. *Опис навчальної дисципліни*

1.1. Мета викладання навчальної дисципліни:

Сформуванню уявлення про найважливіші типи перициклічних реакцій (ПР) та внутрішньомолекулярних перегрупувань як приклади стратегічних реакцій в сучасній органічній хімії, особливо в синтезі природних сполук.

1.2. Основні завдання вивчення дисципліни:

\*ознайомити студентів з відомими підходами до опису ПР (метод ГМО, метод кореляційних діаграм, ароматичність перехідного стану, правила Вудварда-Гофмана);

\*сформуванню уявлення про ПР і їх відмінність від типових органічних реакцій (механізм, стереоселективність, регіоселективність, кінетика, вплив розчинника та замісників);

\* ознайомити студентів з основними типами ПР (Дільса-Альдера, 1,3-дипольного циклоприєднання, [2+2]-приєднання кетенів, електроциклічні реакції, приєднання гетерокумуленів та інші;

\*ознайомити студентів з внутрішньомолекулярними перегрупуваннями, які проходять за перициклічним механізмом;

\*ознайомити студентів з внутрішньомолекулярними перегрупуваннями, які проходять несинхронно при фотохімічній або термічній активації.

1.2.1. Формування наступних загальних компетентностей:

1. Знання та розуміння предметної області та власної професійної діяльності.
2. Здатність до абстрактного мислення, аналізу та синтезу.
3. Здатність вчитися і оволодівати сучасними знаннями.
4. Здатність працювати у команді.
5. Здатність до адаптації та дії в новій ситуації.
6. Навички використання інформаційних і комунікаційних технологій
7. Здатність спілкуватися іноземною мовою.
8. Здатність спілкуватися з представниками інших професійних груп різного рівня (з експертами з інших галузей знань/видів економічної діяльності).
9. Здатність діяти на основі етичних міркувань (мотивів).
10. Прагнення до збереження навколишнього середовища.
11. Здатність до пошуку, оброблення та аналізу інформації з різних джерел.
12. Здатність бути критичним і самокритичним.
13. Здатність реалізувати свої права і обов'язки як члена суспільства, усвідомлювати цінності громадянського (вільного демократичного) суспільства та необхідність його сталого розвитку, верховенства права, прав і свобод людини і громадянина в Україні.

1.2.2. Формування наступних фахових компетентностей:

1. Здатність застосовувати знання і розуміння інших природничих наук та математики для вирішення якісних та кількісних проблем в хімії.
2. Здатність розпізнавати і аналізувати проблеми, застосовувати обґрунтовані методи вирішення проблем, приймати обґрунтовані рішення в області хімії.
3. Здатність до використання спеціального програмного забезпечення та моделювання в хімії.

4. Здатність оцінювати ризики.
5. Здатність здійснювати типові хімічні лабораторні дослідження та використовувати стандартне хімічне обладнання.
6. Здатність до опанування нових областей хімії шляхом самостійного вивчення.
7. Здатність формулювати етичні та соціальні проблеми, які стоять перед хімією, та здатність застосовувати етичні стандарти досліджень і професійної діяльності в галузі хімії (академічна доброчесність).
8. Здатність використовувати основні поняття хімії, основні закони хімії, загальні закономірності перебігу хімічних реакцій, теорію будови атома, теорії хімічних зв'язків, вчення про розчини, загальні відомості про хімічні елементи та їх сполуки у вирішенні конкретних задач хімії відповідно до сучасних потреб.
9. Здатність до роботи у синтетичній органічній лабораторії, вміння коректно інтерпретувати результати фізико-хімічних досліджень органічних сполук.
10. Здатність до розуміння вимог охорони праці та дотримування їх під час праці у лабораторних та промислових умовах.
11. Здатність розуміння актуальних проблем сучасної теоретичної і експериментальної органічної хімії.
12. Здатність користуватись сучасним експериментальним обладнанням, яке може бути застосовано для дослідження молекул, речовин, хімічних процесів та явищ.

1.3. Кількість кредитів – 6.

1.4. Загальна кількість годин – 180

1.5. Характеристика навчальної дисципліни	
Нормативна	
Денна форма навчання	Заочна (дистанційна) форма навчання
Рік підготовки	
1-й магістратура	1-й магістратура
Семестр	
2-й магістратура	2-й магістратура
Лекції	
32 год.	10 год.
Практичні, семінарські заняття	
-	-
Лабораторні заняття	
32 год.	10 год.
Самостійна робота	
116 год.	160 год.
Індивідуальні завдання	

1.6. Заплановані результати навчання

У результаті вивчення даного курсу студент повинен:

**знати:** типи перциклічних реакцій, їх особливості, переваги порівняно з неперциклічними процесами та основні типи внутрішньомолекулярних перегрупвань, що проходять за перциклічним механізмом, а також несинхронні перегрупвання;

**вміти:** використовувати набуті знання при вирішенні практичних задач синтетичної органічної хімії.

## 2. Тематичний план навчальної дисципліни

### 2. Розділ 1. *Перициклічні реакції.*

#### **Тема 1. Теорія перициклічних реакцій.**

Загальна характеристика перициклічних реакцій: визначення, класифікація, особливості. Теорія перициклічних реакцій: використання методу ВМО, методу кореляційних діаграм, ароматичні та антиароматичні перехідні стани. Класифікація реакцій циклоприєднання та циклорозпаду. Супраповерхнева та антароповерхнева взаємодія. Ароматичність перехідного стану.

#### **Тема 2. Реакції Дільса-Альдера.**

Типи дієнів та дієнофілів. Енергії граничних орбіталей та реакційна здатність. Форма граничних орбіталей та реакційна здатність. Стереоселективність і ендо-ефект. Неперициклічні (2+4) циклоприєднання. Ретродієнові реакції. Приклади типових реакцій

**Тема 3. 1,3-Диполярне циклоприєднання і 2+2-циклоприєднання.** Реакційна здатність 1,3-диполей та диполярофілів, регіоселективність реакцій. Вторинні орбітальні взаємодії. Хелетропні реакції. Реакції типу (2+2+2). Одержання 1,3-диполей та їх стабільність. Термічне (2+2)-циклоприєднання через бірадикальні інтермедіати, через цвітер-іонні інтермедіати. (2+2)-циклоприєднання кумуленів, хелетропні (2+2)-реакції. Фотохімічне (2+2)-циклоприєднання.

#### **Тема 4. Електроциклічні реакції.**

Поняття про електроциклічні реакції. Типи електроциклічних реакцій: конротаторні та дисротаторні процеси. Двохелектронні реакції, чотирьохелектронні реакції: трьохцентрові чотирьохелектронні та чотирьохцентрові чотирьохелектронні реакції, шестиелектронні реакції: стереохімія, вплив будови, триєни з гетероатомами, використання триєнів в синтезі. Фотохімічні електроциклічні реакції.

### **Розділ 2. Внутрішньомолекулярні перегрупування**

#### **Тема 1. Сигматропні перегрупування.**

Типи сигматропних перегрупувань: супраповерхнева та антароповерхнева міграція. Класифікація сигматропних зсувів на основі базисного набору орбіталей. Правила орбітальної симетрії Вудварда-Гофмана. [1,3]-супраповерхневий зсув атома гідروجена та алкільних груп. Стереохімія цих процесів: збереження та зміна конфігурації мігруючих груп. Термічні [1,5]-сигматропні зсуви. Їх типи та стереохімія. Таутомерія норкарадієна. Дальні сигматропні зсуви. Антароповерхневий [1,7]-сигматропний зсув гідروجена.

#### **Тема 2. Нуклеофільні перегрупування.**

Нуклеофільні перегрупування. до електродефіцитного атома карбону, нітрогену, кисню. Перегрупування Вагнера-Меєрвейна. Пінокалінове та ретропінокалінове перегрупування. Ізомерні перетворення з проміжним утворенням аренонієвих іонів. Циклогександієнон-фенольне перегрупування. Перегрупування  $\alpha$ -оксидів, перегрупування альдегідів та кетонів. Перегрупування Фаворського. Реакції Курсіуса, Шмідта, перегрупування Бекмана.

#### **Тема 3. Електрофільні перегрупування.**

Електрофільні перегрупування. до електрононадлишкового атома карбону Перегрупування Стівенса та близькі до нього перегрупування. Перегрупування Віттіга та близькі до нього. Перегрупування Мезингеймера. Міграція від атома бора до атома карбону. Використання сполук бору в синтезі альдегідів, кетонів, спиртів, амінів, кислот.

#### **Тема 4. Перегрупування як приклади [2,3]-і [3,3]-сигматропних зсувів.**

Перегрупування Коупа, окси-Коуп. Перегрупування Кляйзена. Синтетична модифікація цих перегрупувань. Радикальні та фотохімічні перегрупування. Нециклічні перегрупування: перегрупування Валлаха, бензидинове. Механізми цих перегрупувань. Вплив природи замісника та розчинника на хід перегрупувань.

### 3. Структура навчальної дисципліни

Назви розділів і тем	Кількість годин											
	денна форма						заочна форма					
	усього	у тому числі					усього	у тому числі				
		л	п	лаб.	інд.	с. р.		л	п	лаб.	інд.	с. р.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<b>3. Розділ 1. Перциклічні реакції</b>												
Тема 1. Теорія перциклічних реакцій	23	4		4		15	27	2		2		23
Тема 2. Реакції Дільса-Альдера	22	4		4		14	28	2		2		24
<b>4. Тема 3. 1,3-Диполярне циклоприєднання і 2+2-циклоприєднання.</b>	23	4		4		15	28	2		2		24
Тема 4. Електроциклічні реакції.	22	4		4		14	26	1		1		24
Разом за розділом 1	90	16		16		58	109	7		7		95
<b>Розділ 2. Внутрішньомолекулярні перегрупування</b>												
Тема 1. Сигматропні перегрупування.	23	4		4		15	25	-		-		25
Тема 2. Нуклеофільні перегрупування.	23	4		4		15	28	2		2		24
Тема 3. Електрофільні перегрупування.	20	4		4		12	22	-		-		22
Тема 4. Перегрупування як приклади [2,3]-і [3,3]-сигматропних зсувів.	24	4		4		16	26	1		1		24
Разом за розділом 2	90	16		16		58	101	3		3		95
<b>1. Усього годин</b>	180	32		32		116	210	10		10		190

Проведення лекцій може відбуватися у дистанційному режимі за допомогою платформ ZOOM або Google Meet.

#### Теми семінарських (лабораторних) робіт

№ з/п	Назва теми	Кількість годин
1	Використання методу ВМО та кореляційних діаграм при аналізі перциклічних реакцій, правила Вудварда-Гофмана.	2
2	Реакції Дільса-Альдера, регіо- та стереоселективність реакцій.	4
3	1,3-диполярне циклоприєднання, аналіз орбітальних коефіцієнтів.	2
4	Чотирьохелектронні реакції циклоприєднання та циклорозпаду.	2
5	Електроциклічні термічні реакції, їх стереохімія. Фотохімічні електроциклічні реакції	2
6	Сигматропні перегрупування. Типи сигматропних перегрупувань: супраповерхнева та антароповерхнева міграція. Термічні сигматропні зсуви: [1,5], [1,7], [1,9]. Їх стереохімія.	4





Продовження таблиці

7	Нуклеофільні перегрупування до електродефіцитного атома карбону, нітрогену, кисню.	4
8.	Електрофільні перегрупування до електронадлишкового атома карбону. Перегрупування Стівенса, Віттіга, Мезенгеймера.	2
9.	2,3-сигматропні зсуви. Їх стереохімія.	2
10.	Перегрупування Коупа – нова стратегія в синтезі природних сполук, окси-Коуп.	2
11.	Перегрупування Кляйзена. Перегрупування ацеталів кетенів, сіллацеталів. Аміно- та тіа-Кляйзен.	2
12.	Термічні та фотохімічні перегрупування. Використання в органічному синтезі.	4

### 5. Завдання для самостійної роботи

№ з/п	Види, зміст самостійної роботи	Кількість годин
1	Аналіз перичиклічних реакцій за методом ВМО, методом кореляційних діаграм, за ароматичністю перехідного стану. Правила Вудварда-Гофмана.	15
2	Реакції Дільса-Альдера. Внутрішньомолекулярні типи реакції. Нові синтетичні підходи до реакції Д-А. Гетерореакція Д-А.	15
3	1,3-Диполярне циклоприєднання, аналіз орбітальних коефіцієнтів. Типи 1,3-диполей і диполярофілів.	10
4	Електроциклічні термічні реакції, їх стереохімія. Фотохімічні електроциклічні реакції.	10
5	Сигматропні перегрупування. Типи сигматропних перегрупувань: супраповерхнева та антаповерхнева міграція. Термічні сигматропні зсуви: [1,5], [1,7]. Їх стереохімія.	10
6.	Нуклеофільні перегрупування до електронодефіцитного атома карбону, нітрогену, кисню. Стеро- та регіоселективність	10
7	Електрофільні перегрупування до електронадлишкового атома карбону. Перегрупування Стівенса та близькі до нього. Неперичиклічний характер електрофільних перегрупувань	10
8	2,3-Сигматропні зсуви. Іліди сульфуру та нітрогену в перегрупуваннях.	13
9	Перегрупування Коупа. Окси-Коуп. Стереохімія, вплив розчинника.	10
10.	Перегрупування Кляйзена. Нові модифікації цього перегрупування. Аномальне перегрупування Кляйзена.	13
Разом		116

### 6. Індивідуальні завдання.

Не заплановані

### 7. Методи контролю.

Опитування, домашні самостійні роботи за розділами 1-2, екзамен.

### 8. Схема нарахування балів

Поточний контроль, самостійна робота, індивідуальні завдання					Екзамен	Сума
Розділ 1	Розділ 2	Практикум	Курсова робота	Разом		
T1-T4	T1-T4					
25	25	10	-	60	40	100

домашні самостійні роботи за розділами 1-2 враховані у наведених оцінках

Мінімальна позитивна оцінка на екзамені – 10 балів.

### Шкала оцінювання

Сума балів за всі види навчальної діяльності протягом семестру	Оцінка
90 – 100	відмінно
70-89	добре
50-69	задовільно
1-49	незадовільно

### 9. Рекомендована література

#### Основна література

1. Carey, F. and Sundberg, R. *Advanced Organic Chemistry* – Springer, 5nd edition 2007.
2. Smith, M. B. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*. – Wiley, 8<sup>th</sup> edition, 2019.
3. McMurry *Organic Chemistry*. Cengage Learning; 8<sup>th</sup> edition, 2011.
4. Clayden, J.; Greeves, N; Warren, S. *Organic Chemistry* - Oxford University Press; 2<sup>nd</sup> edition, 2012.
5. Чирва В. Я.; Ярмолюк С.М.; Толкачева Н. В.; Земляков О.Є. *Органічна хімія*. – Львів: БаК, 2009.

#### Допоміжна література

1. Maitland, J. Jr. *Organic Chemistry*. - W.W. Norton and Company, 1997.
2. Kumar, S.; Kumar, V.; Singh, S. P. *Pericyclic Reactions – A Mechanistic and Problem-Solving Approach*. - Elsevier Publications; 2016.
3. Joule, J. A.; Mills, K. *Heterocyclic Chemistry*. –John Wiley & Sons, Ltd., 2010.
4. **Carruthers, W.; Coldham, I. *Modern Methods of Organic Synthesis***. - Cambridge University Press; 4nd edition, 2014.

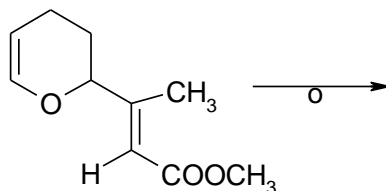
### 10.Посилання на інформаційні ресурси в Інтернеті, відео-лекції, інше методичне забезпечення.

1. Evans D.A, Dunn T.B. <http://www.courses.fas.harvard.edu/colgsas/1063>
2. Файл-сервер хімічного факультету: [chemistry.univer.kharkov.ua/node/424](http://chemistry.univer.kharkov.ua/node/424)

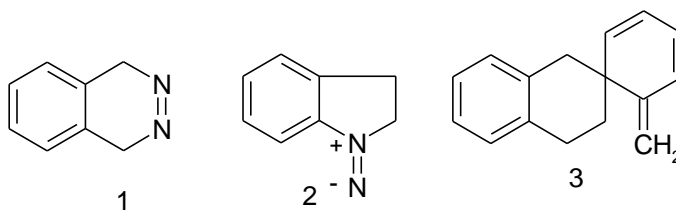
## Внутрішньомолекулярні перегрупування. Періциклічні реакції в органічній хімії

### Екзаменаційний білет №1

1. Поняття про електрофільні перегрупування. Перегрупування Стівенса, Мезенгеймера, Віттіга. Побічні процеси при електрофільних перегрупуваннях. Конфігураційні особливості таких перегрупувань. (8 балів)
2. Яке перегрупування проходить у наступній реакції? До якого типу воно належить? Які сучасні модифікації цього перегрупування Вам відомі (8 балів?) ?



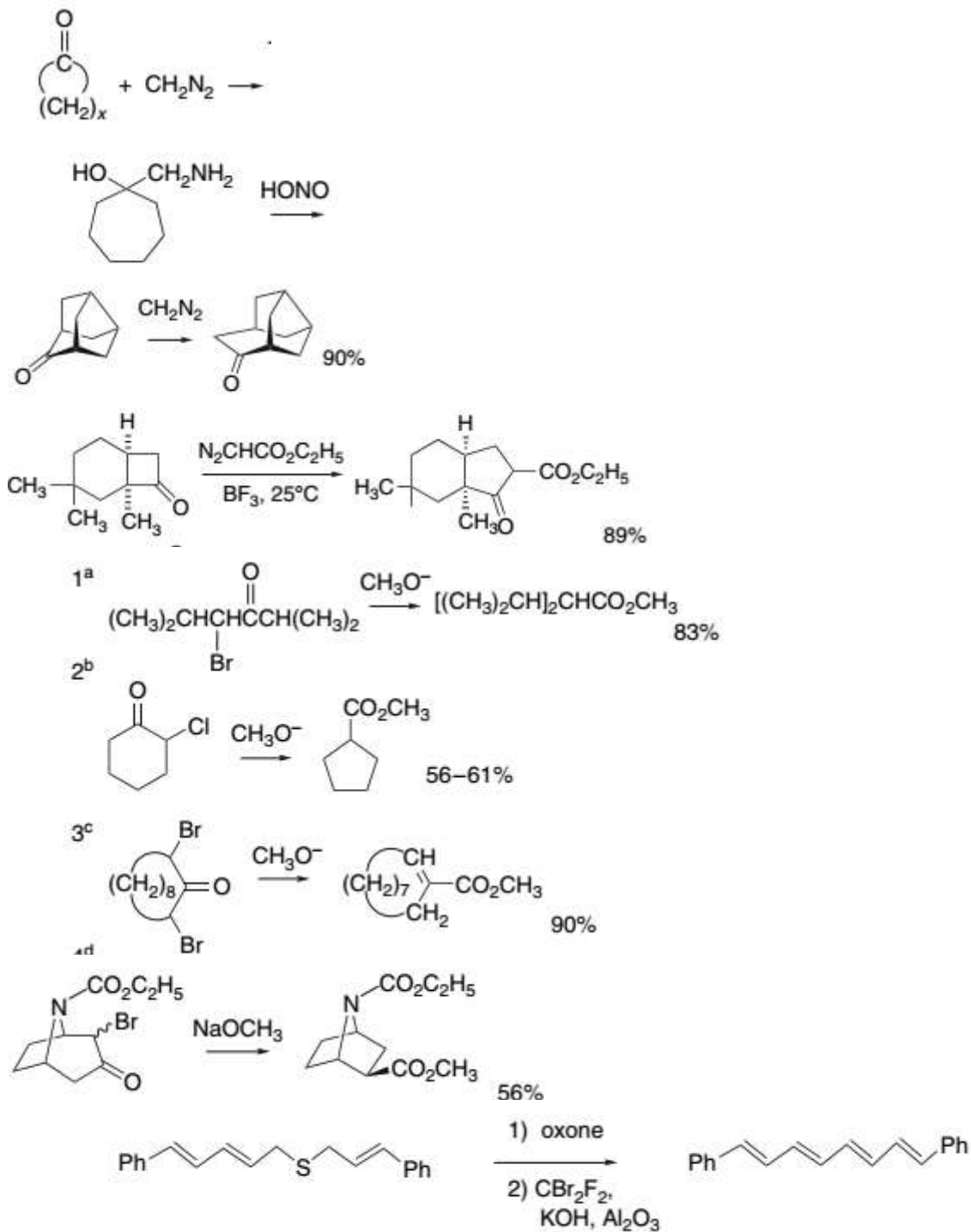
3. Сполуки 1 і 2 при кімнатній температурі втрачають молекулу азоту. При одночасному нагріванні сполук 1 та 2 утворюється 3. Поясніть її утворення (8 балів). Охарактеризуйте реакцію.



4. Саліциловий альдегід обробили алілхлоридом в слабо-лужному середовищі, додали N-бензилацетогідразид і нагріли. Який продукт утворився? Охарактеризуйте реакцію, вкажіть її орбітальний базис (8 балів).
5. Оксим 1,1-диметилтетралона-2 обробили пентахлоридом фосфора і нагріли. При цьому було виділено два продукти, один із яких (мажорний) виявився продуктом деструкції циклу. До якого типу належить вказане перегрупування і за яких умов можлива деструкція циклу. Підтвердити реакціями. (8 балів).

ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНІ ПЕРЕГРУПУВАННЯ ТА ПЕРИЦИКЛІЧНІ РЕАКЦІЇ В ОРГАНІЧНІЙ ХІМІЇ (самостійна робота)

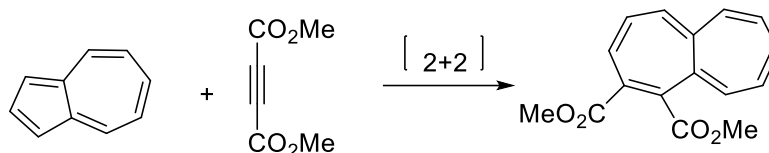
Написати механізми наступних перегрупувань та провести їх класифікацію :



Зразки опису лабораторних робіт

з дисципліни

ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНІ ПЕРЕГРУПУВАННЯ ТА ПЕРИЦИКЛІЧНІ РЕАКЦІЇ В  
ОРГАНІЧНІЙ ХІМІЇ  
СИНТЕЗ ДИМЕТИЛОВОГО ЕСТЕРУ ГЕПТАЛЕНДИКАРБОНОВОЇ-1,2-КИСЛОТИ

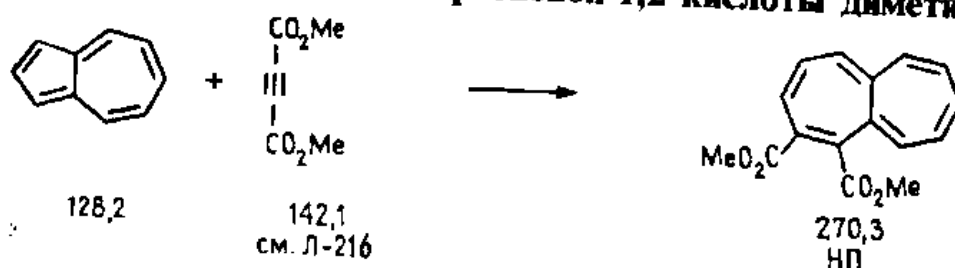


Реакція розширення азуленового циклу в реакції полярного 2+2-циклоприєднання.

Нагрівають суміш 1.28 г (10.0 ммоль) азулену та 2.13 (15 ммоль) диметилового естеру ацетилендикарбонОВОЇ кислоти зі зворотним холодильником в 20 мл тетраліну протягом 20 хв. Після охолодження додають 150 мл н-гексана і хроматографують на колонці з оксидом алюмінію. Тетралін виходить першим, а потім з синього елюенту виділяють азуулен (0.78 г).

Розчинник упарюють під зниженим тиском, а залишок хроматографують на оксиді алюмінію (елюент гексан: диетиловий етер, 5:3). Одержують декілька фракцій, але подальшу обробку ведуть жовто-коричневої зони. Розчинник видаляють під зниженим тиском, а залишок кристалізують із суміші : гексан диетиловий етер, одержуючи 0.26 г (10% або 25% на непрореагувавший азуулен) диметилового естеру гепталендикарбонОВОЇ-1,2 кислоти у вигляді коричнево-червоних кристалів з т.пл. 112-113°C.

Л-28\*\*. Гепталендикарбоновой-1,2 кислоты диметилловый эфир [10]



**Реакция.** Расширение азуленового кольца с образованием гепталена посредством диполярного [2 + 2]-циклоприсоединения [8].  
 В течение 20 мин нагревают до кипения смесь 1,28 г (10,0 ммоль) азулена Л-27 и 2,13 г (15,0 ммоль) диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты в 20 мл свежеперегнанного тетралина и кипятят с обратным холодильником 20 мин. По охлаждении добавляют 150 мл *n*-гексана и непрореагировавший азулен и тетралин отделяют хроматографированием на колонке с оксидом алюминия (в основной форме степень активности IV, 100 г), используя в качестве элюента *n*-гексан (фракция 1). Сорбированный остаток вымывают из колонки дихлорметаном до тех пор, пока в элюате методом ТСХ не перестанет обнаруживаться продукт реакции (фракция 2).

**Обработка фракции 1.** Синий элюат упаривают в вакууме и жидкий остаток хроматографируют на колонке с  $Al_2O_3$  (в основной форме, степень активности I, 200 г) *n*-гексаном. Тетралин выходит первым, а за ним выходит синий элюат, после упаривания которого в вакууме кристаллизуется азулен в количестве 0,78 г (61%).

**Обработка фракции 2.** Растворитель упаривают в вакууме, остаток очищают хроматографированием на колонке с  $Al_2O_3$  (в основной форме, степень активности IV, 500 г) смесью *n*-гексан – эфир 5:3. Получают красно-фиолетовую (1, очень разбавленную), чернильно-синюю (2), сине-зеленую (3), желто-коричневую (4), фиолетовую (5) и синюю (6) фракции. Элюат желто-коричневой зоны (фракция 4) упаривают в вакууме, а остаток перекристаллизовывают из смеси *n*-гексан – эфир, получая 0,26 г (9,6% или 25% на вошедший в реакцию азулен) диметилового эфира гепталендикарбоновой-1,2 кислоты в виде коричнево-красных кристаллов с т. пл. 112–113 °С.

ИК (KBr): 1720, 1570, 1440, 1260, 1230  $cm^{-1}$ .

<sup>1</sup>H ЯМР (ацетон- $D_6$ ): 7,27 (д,  $J$  7 Гц; 1 H, H<sup>3</sup>), 6,7–5,7 (м; 7 H, винил. H), 3,71, 3,64 :: 3 H, OCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C (н-гексан):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) 337 (3,63), 266 (4,29), 204 нм (4,36).

