

LISTA PREPARATÓW

[1 a] Acetanilid

Odczynniki:

anilina – 15 g

lodowaty kwas octowy – 15 ml

pył cynkowy – 0.1 g

węgiel aktywny – 0.2 g

W kolbie kulistej o pojemności 100 ml, zaopatrzonej w deflegmator z termometrem, połączony z krótką chłodnicą, umieszcza się 14 ml aniliny przedestylowanej z nad pyłu cynkowego, 15 ml lodowatego kwasu octowego i dodaje 0.1 g Zn. Kolbę łagodnie ogrzewa się nad płaszczem elektrycznym i oddestylowuje powoli mieszaninę kwasu octowego z wodą (ok. 5 ml na godzinę). Termometr powinien wykazywać temperaturę 100-103°C. Po 2 godzinach ogrzewania należy zwiększyć temperaturę w kolbie w celu oddestylowania reszty kwasu octowego. Pod koniec destylacji termometr wskazuje około 115 °C. Ogółem otrzymuje się 7 ml destylatu. W kolbie pozostaje jasnożółta ciecz, która w miarę stygnięcia kolby stopniowo ciemnieje. Gorącą ciecz wylewa się do kolby stożkowej o pojemności 500 ml zawierającej około 50 ml drobno pokruszonego lodu, dodaje się 30 ml zimnej wody, ostrożnie zlewa się roztwór z nad wytrąconego osadu, przemywa około 25 ml zimnej wody. Surowy acetanilid ma postać szarych grudek. W celu oczyszczenia rozpuszcza się go w 300 ml wrzącej wody, dodaje szczyptę węgla aktywnego i ogrzewa do wrzenia przez kilka minut. Wrzący roztwór sączy się przez faldowany sączonek umieszczony w płaszczu grzejnym. Otrzymuje się zupełnie bezbarwny przesącz, z którego po oziębieniu wypadają bezbarwne kryształy. Osad odsącza się na lejku Büchnera, przemywa zimną wodą i odciska. Otrzymany acetanilid suszy się na powietrzu.

[1 b] *p*-Bromoacetanilid¹

Odczynniki:

- acetanilid – 13.5 g
- lodowaty kwas octowy – 70 ml
- brom – 5.3 ml
- metanol lub etanol – 50 ml

W kolbie stożkowej o pojemności 350 ml (umieszczonej pod wyciągiem) rozpuszcza się 13.5 g dobrze sproszkowanego acetanilidu w 45 ml lodowatego kwasu octowego, a w małej kolbie stożkowej 17 g (5.3 ml) bromu w 25 ml lodowatego kwasu octowego.

Roztwór bromu wlewa się do wkraplacza umieszczonego nad kolbką stożkową. Kolbę stożkową umieszcza się w zimnej wodzie i wkrapla powoli roztwór bromu, stale wstrząsając w celu zapewnienia dobrego wymieszania reagentów. Po dodaniu całej ilości bromu roztwór wykazuje zabarwienie pomarańczowe wywołane obecnością małego nadmiaru bromu; produkt reakcji może częściowo wykrystalizować. Mieszaninę reakcyjną pozostawia się w temperaturze pokojowej na przeciąg 30 minut, wstrząsając od czasu do czasu, następnie wlewamy do 400 ml wody, a kolbę przemywa około 100 ml wody. Jeśli mieszanina jest wyraźnie zabarwiona, to należy, mieszając energicznie, dodać tyle roztworu wodorosiarczynu sodu, aby zabarwienie usunąć. Krystaliczny osad odsącza się na lejku Büchnera pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywa starannie zimną wodą i odciska możliwie dokładnie szerokim szklanym korkiem. Surowy produkt krystalizuje się z rozcieńczonego metanolu lub etanolu².

¹ A. I. Vogel, „Preparatyka organiczna, wydanie drugie całkowicie zmienione i poprawione”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1984, str. 585.

² Rozpuszcza się na zimno w możliwie małej ilości alkoholu i wytrąca przez rozcieńczenie wodą. *p*-Bromoacetanilid można również przekrystalizować z toluenu pod chłodnicą zwrotną.

[2 a] Acetanilid³

Odczynniki:

anilina – 10.25 g
bezwodnik kwasu octowego – 10.75 g
lodowaty kwas octowy– 10.5 g
pył cynkowy – 0.05-0.1 g
etanol – 5 ml

W kolbie kulistej o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się 10 ml aniliny, 10 ml bezwodnika octowego, 10 ml lodowatego kwasu octowego i 0.05-0.1g pyłu octowego. Mieszaninę tą ogrzewa się łagodnie do wrzenia przez 30 minut, a następnie gorącą ciecz wlewa się cienkim strumieniem, ciągle mieszając, do zlewki o pojemności 500 ml, zawierającej 250 ml zimnej wody. Po oziębieniu (najlepiej w lodzie) surowy produkt odsącza się na lejku Büchnera, przemywa małą ilością zimnej wody, odciska i suszy na powietrzu rozkładając na bibule. . Surowy produkt krystalizuje się z około 250 ml wody z dodatkiem 5 ml etanolu.

³ A. I. Vogel, „Preparatyka organiczna, wydanie drugie całkowicie zmienione i poprawione”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1984, str. 584.

[2 b] 4-Nitroacetanilid (*p*-nitroacetanilid)⁴

Odczynniki:

acetanilid – 10 g
kwas azotowy – 4.4 ml
kwas siarkowy – 20 ml + 2.8 ml
lodowaty kwas octowy – 10 ml
etanol lub metanol – 40 ml

W wysokiej zlewce o pojemności 200 ml umieszcza się 10 g drobno sproszkowanego acetanilidu wlewa 10 ml lodowatego kwasu octowego i, energicznie mieszając, wprowadza się 20 ml stężonego kwasu siarkowego. Mieszanina rozgrzewa się i powstaje przezroczysty roztwór. Zlewkę umieszcza się w mieszaninie lodu z solą, a zawartość jej miesza mechanicznie. Nad zlewką umocowuje się wkraplacz zawierający oziębioną mieszaninę 4.4 ml stężonego kwasu azotowego i 2.8 ml stężonego kwasu siarkowego. Gdy temperatura spadnie do 0-2°C, zaczyna się stopniowo wprowadzić mieszaninę kwasów, przy czym temperatura nie powinna przekroczyć 5-10°C. Po dodaniu całej ilości mieszaniny nitrującej zlewkę wyjmuje się z mieszaniny oziębiającej i pozostawia na 1 godzinę w temperaturze pokojowej. Następnie zawartość zlewki wylewa się do 100 g pokruszonego lodu w 200 ml wody, przy czym surowy nitroacetanilid wydziela się natychmiast. Po 15 minutach odsącza się go na lejku Büchnera pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywa starannie schłodzoną wodą, do całkowitego usunięcia kwasów (sprawdzić odczyn wody z przemycia), dobrze odciska i suszy⁵. Otrzymany jasnożółty produkt krystalizuje się z alkoholu etylowego lub metylowego, sączy pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywa małą porcją mocno schłodzonego alkoholu i suszy na powietrzu na bibule. Żółty 2-nitroacetanilid pozostaje w przesączu.

⁴ A. I. Vogel, „Preparatyka organiczna, wydanie drugie całkowicie zmienione i poprawione”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1984, str. 586.

⁵ Przemycia się najlepiej przenosząc surowy osad do zlewki, w której miesza się go dobrze z zimną wodą, a następnie powtórnie sączy.

[2 c] 4-Nitroanilina (*p*-nitroanilina)⁶

Odczynniki:

4-nitroacetanilid – 5 g
70 % (wagowo) kwas siarkowy⁷ – 15 ml
woda amoniakalna 25 % – 5 ml
metanol – 20 ml

Mieszaninę 5 g 4-nitroacetanilidu z 15 ml 70 % (wagowo) H₂SO₄ umieszcza się w małej kolbie z chłodnicą zwrotną i ogrzewa do łagodnego wrzenia (stosujemy mikro zestaw do ogrzewania pod chłodnicą zwrotną zamocowany dość wysoko ponad małym płaszczem grzejnym) w ciągu 20-30 minut, lub gdy pobrana próbka mieszaniny reakcyjnej rozcieńczona 2-3 krotną ilością wody pozostanie przezroczysta. Gorący klarowny roztwór zawierający siarczan 4-nitroaniliny wylewa się do 100 ml zimnej wody i strąca 4-nitroanilinę dodając wody amoniakalnej (do odczynu zasadowego). Po oziębieniu (w razie potrzeby chłodzić w wodzie z lodem) odsącza się żółty krystaliczny osad pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku Büchnera, dobrze przemywa wodą i starannie odciska. Surowy produkt krystalizuje się z wodnego roztworu metanolu lub etanolu (1:1) lub wody. Rekrystalizowany osad odsącza się na lejku Büchnera, przemywa wodą, starannie odciska i suszy.

⁶ A. I. Vogel, „Preparatyka organiczna, wydanie drugie całkowicie zmienione i poprawione”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1984, str. 586.

⁷ 70 % (wagowo) H₂SO₄ otrzymujemy wlewając ostrożnie, cienkim strumieniem, 20 ml stężonego kwasu siarkowego do 15 ml wody demineralizowanej.

[3a] 2,4,6-tribromoanilina⁸

Odczynniki:

anilina 7.3 g

brom 34.5 g

kwasy octowy lodowaty 100 ml

etanol

W kolbie kulistej o poj. 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszcza się 7 ml aniliny i 50 ml lodowatego kwasu octowego. Kolbę chłodzi się w łaźni lodowej i dodaje się kroplami z wkraplacza roztwór 12.6 ml bromu w 50 ml lodowatego kwasu octowego. Po zakończeniu dodawania bromu całość miesza się przez 15 min i wylewa do zlewki z 300 ml wody z lodem. Powstały osad sączy się na lejku sitowym, przemywa 60 mL wody i krystalizuje z etanolu.

⁸ A. Vogel, „Preparatyka organiczna”, wydanie II, WNT, Warszawa 1984, str. 576.

[3 b] 1,3,5-tribromobenzen⁹

Odczynniki:

2,4,6-tribromoanilina 24,6 g

azotyn sodu 9 g

kw. siarkowy stęż. 9 ml

etanol 100 ml

toluen 25 ml

W dwuszyjnej kolbie kulistej o poj. 250 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło magnetyczne, rozpuszcza się na gorąco 24,6 g 2,4,6-tribromoaniliny w 100 ml etanolu i 25 ml toluenu. Następnie, za pomocą pipety, dodaje się 9 ml stęż. kwasu siarkowego przez boczną szyję kolby. Po doprowadzeniu mieszaniny do wrzenia usuwa się łąźnię wodną i chłodzi się mieszaninę do temp. 0-5°C. Po ochłodzeniu mieszaniny wkrapla się w temp. 0-5°C roztwór 9 g NaNO₂ w 25 ml wody. Po zakończeniu dodawania azotynu, gdy reakcja przebiega spokojnie, ponownie ogrzewa się mieszaninę reakcyjną do wrzenia, do chwili zaniku wydzielania się gazów. Otrzymany roztwór pozostawia się do ochłodzenia, a następnie oziębia się w łąźni lodowej. Powstały osad sący się na lejku sitowym i przemywa 10 ml etanolu oraz 100 ml wody. Surowy 1,3,5-tribromobenzen krystalizuje się z etanolu (100 ml).

⁹ A. Vogel, „Preparatyka organiczna”, wyd. II., WNT, Warszawa 1984, str. 605.

[4 a] Diazoaminobenzen¹⁰

Odczynniki:

anilina 0,1 mola

kwasy solny stężony 13 ml

azotan (III) sodu 0,05 mola

octan sodu krystaliczny 0,17 mola

W kolbie umieścić 50 ml wody, 13 ml stężonego kwasu solnego i 0,1 mola aniliny. Mieszaninę wytrząsnąć energicznie a następnie dodać ok. 35 g pokruszonego lodu. Ciągłe mieszając zawartość kolby, dodać w ciągu 15 min. roztwór 0,05 mola azotanu (III) sodu w 8 ml wody. Całość pozostawić na 15 min., często wstrząsając, a następnie dodać w ciągu 5-10 min. roztwór 0,17 mola krystalicznego octanu sodu w 25 ml wody – natychmiast wytrąca się żółty osad diazoaminobenzenu. Mieszaninę pozostawić na 45 min., często ją wstrząsając, przy czym nie należy pozwolić, aby jej temperatura wzrosła powyżej 20°C (w razie potrzeby dodać lodu). Żółty osad diazoaminobenzenu odsączyć, przemyć zimną wodą, dokładnie odcisnąć i wysuszyć. Wydajność reakcji obliczyć uwzględniając masę surowego produktu reakcji. Niewielką ilość produktu oczyścić na drodze krystalizacji z benzyny lekkiej. Do syntezy *p*-aminoazobenzenu można używać surowego produktu!

¹⁰ A.I. Vogel „Preparatyka Organiczna – wydanie trzecie zmienione” Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2006.

[4 b] *p*-aminoazobenzen¹¹

Odczynniki:

diazoaminobenzen 0,025 mola

anilina 0,15 mola

kwas octowy lodowaty 0,26 mola

chlorowodorek aniliny 0,019 mola

W małej kolbie rozpuścić 0,025 mola drobno sproszkowanego diazoaminobenzenu w 0,15 mola aniliny i dodać do roztworu 0,019 mola drobno sproszkowanego chlorowodoru aniliny. Mieszaninę ogrzewać, często wstrząsając, przez 1 godz. na łaźni wodnej o temperaturze 40-45°C, po czym pozostawić na 30 min.. Następnie dodać 0,26 mola lodowatego kwasu octowego, rozcieńczonego równą objętością wody. Zawartość kolby mieszać lub wstrząsać w celu przeprowadzenia nadmiaru aniliny w rozpuszczalny octan aniliny. Mieszaninę pozostawić na 15 min. często wstrząsając. Aminoazobenzen odsączyć pod zmniejszonym ciśnieniem, przemyć niewielką ilością wody i wysuszyć. Surowy produkt należy przekrystalizować z rozcieńczonego etanolu (50 %) z dodatkiem kilku kropli stężonego roztworu amoniaku.

¹¹ A.I. Vogel „Preparatyka Organiczna – wydanie trzecie zmienione” Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2006.

[5 a] *N*-acetylo-*p*-toluidyna

Odczynniki:

p-toluidyna 0,05 mola

bezwodnik octowy 0,049 mola

kwasy octowy lodowaty 20 ml

W kolbie kulistej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną z rurką suszącą wypełnioną bezw. CaCl_2 , umieszcza się 0,05 mola *p*-toluidyny w 20ml lodowatego kwasu octowego, oraz dodaje 0,049 mola bezwodnika octowego. Mieszaninę ogrzewa się i utrzymuje przez 30min w stanie łagodnego wrzenia, a następnie gorący roztwór wylewa się do 100 ml wody, energicznie mieszając powstałą zawiesinę. Na koniec, celem schłodzenia roztworu dodaje 10 g lodu. Wydzielony produkt odsącza się na lejku Büchnera, przemywa wodą i dokładnie odciska. Surowy produkt krystalizuje się z mieszaniny woda-etanol 5:1.

[5 b] 4-acetamido-3-bromotoluen

Odczynniki:

N-acetylo-*p*-toluidyna 0,03 mola

brom 0,03 mola

kwasy octowe 25 ml

W kolbie kulistej trójszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, wkraplacz i termometr umieszczamy 0,03 mola *N*-acetylo-*p*-toluidyny w 20 ml lodowatego kwasu octowego. Mieszaninę ogrzewa się do ok. 45°C i podczas mieszania dodaje się z wkraplacza roztwór 0,03 mola bromu w 5ml lodowatego kwasu octowego, w takim tempie, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej utrzymywała się w zakresie 50-55°C. Po dodaniu bromu mieszanie kontynuuje się przez 30 min, a następnie mieszaninę poreakcyjną wylewa się cienkim strumieniem do mieszaniny 50 g lodu, 50 g wody i 0,5 g disiarczany(IV) sodu (pirosiarczany sodu, Na₂S₂O₅), energicznie mieszając powstającą zawiesinę. (Jeżeli zabarwienie pochodzące od bromu nie zniknie, należy dodać nieco więcej pirosiarczany sodu). Powstały osad 4-acetamido-3-bromotoluenu odsącza się na lejku Büchnera, starannie przemywa wodą i dokładnie odciska. Czysty 4-acetamido-3-bromotoluen otrzymuje się przez krystalizację surowego produktu z mieszaniny woda:etanol 1:1.