



Diazowanie

Symbol	Nazwa otrzymywanego preparatu	strona
	Diazowanie – część teoretyczna	2
D1	1,3,5-tribromobenzen	5
D2	Czerwień para	7
D3	Diazoaminobenzen	9
D4	1-(fenylodiazenylo)naftalen-2-ol	11
D5	<i>p</i> -jodonitrobenzen	13
D6	<i>p</i> -jodotoluen	15
D7	Żółcień alizarynowa	17

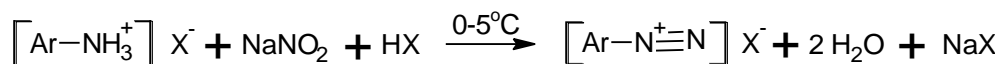
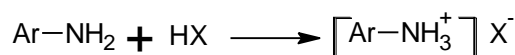
Diazowanie

Diazowanie jest reakcją soli pierwszorzędowych amin z kwasem azotowym(III) generowanym *in situ* z azotanu(III) sodu w obecności kwasu solnego lub siarkowego(VI). W wyniku tej reakcji powstają sole diazoniowe wykazujące bardzo małą trwałość. Produktami reakcji pierwszorzędowych amin alifatycznych są nietrwałe sole diazoniowe, rozkładające się w momencie ich powstania z wydzieleniem azotu i utworzeniem karbokationu alkilowego, który następnie ulega przegrupowaniom oraz reakcjom z różnymi, obecnymi w środowisku reakcji nukleofilami. Z tego też względu reakcje te są mało przydatne w syntezie organicznej. Aromatyczne aminy pierwszorzędowe tworzą sole diazoniowe, które są względnie trwałe w temperaturze 0-5°C i stanowią ważne związki przejściowe w syntezie organicznej.

Sole diazoniowe są krystaliczne, bezbarwne, łatwo rozpuszczalne w wodzie, w stanie stałym bardzo wrażliwe na wstrząsy i silnie wybuchowe podczas nawet łagodnego ogrzewania. Zazwyczaj nie wyodrębnia się otrzymanych soli diazoniowych, są przerabiane dalej w roztworze.

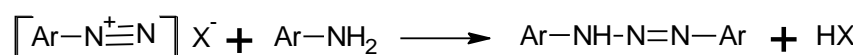
Dla zapewnienia właściwego przebiegu reakcji diazowania należy zastosować poniższe zasady:

1. Aminy i azotan(III) sodu powinny być wzięte do reakcji w równomolowych ilościach.
2. Należy użyć 2,5- lub 3- krotnego molowo nadmiaru kwasu solnego (lub siarkowego(VI)) względem diazowanej aminy.

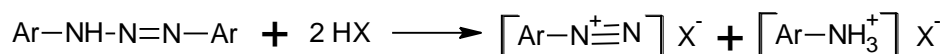


3. Optymalna temperatura prowadzenia reakcji diazowania to 0-5°C (w łaźni z mieszaniną oziębiającą, lód + NaCl); reakcja jest egzotermiczna; aromatyczna sól diazoniowa podczas ogrzewania rozpada się analogicznie jak w przypadku amin alifatycznych.

Nadmiar kwasu mineralnego zapewnia właściwą kwasowość środowiska, niezbędną dla stabilizacji soli diazoniowych oraz eliminuje reakcję zachodzącą łatwo w środowisku obojętnym i słabo kwaśnym pomiędzy solą diazoniową a nie przereagowaną aminą prowadzącą do powstawania związku diazoaminowego.



Związek diazoaminowy pod wpływem kwasu mineralnego rozszczepia się na sól diazoniową i sól aminy:



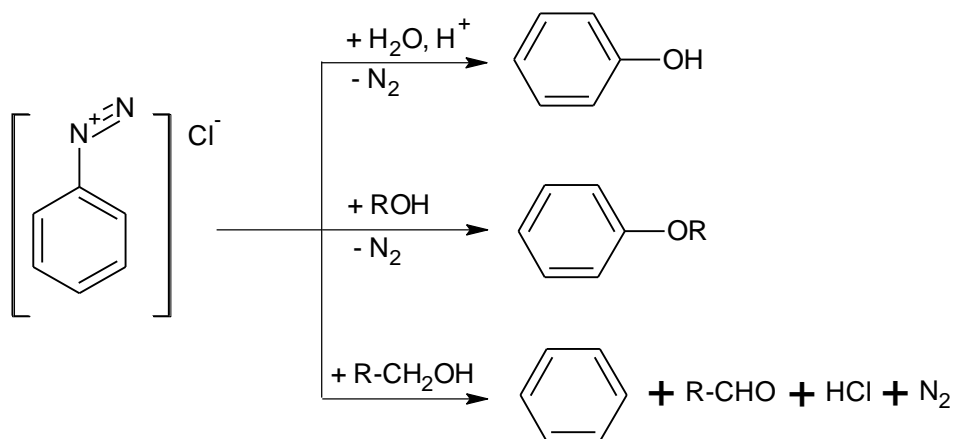
Sole diazoniowe, z względu na swą dużą reaktywność, ulegają licznym reakcjom, które znajdują zastosowanie w wielu syntezach organicznych. Reakcje te można podzielić na dwie grupy:

- zachodzące z wydzieleniem azotu
- zachodzące bez wydzielenia azotu.

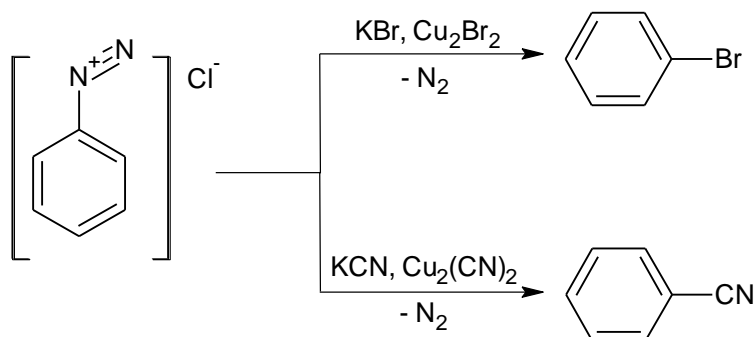
Do reakcji zachodzących z wydzieleniem azotu należą:

1. Reakcja zagotowania – polega na ogrzewaniu wodnego roztworu soli diazoniowej w obecności kwasów (zalecany kwas siarkowy(VI) z uwagi na możliwość powstawania niewielkich ilości chlorku aryłowego w przypadku użycia kwasu solnego). Roztwór musi być kwaśny aby

ograniczyć możliwość sprzęgnięcia się nierozłożonej soli diazoniowej z powstającym fenolem. Jeśli reakcję zagotowania prowadzi się w środowisku alkoholu, może mieć ona dwojaki przebieg, dając w wyniku eter lub węglowodór.

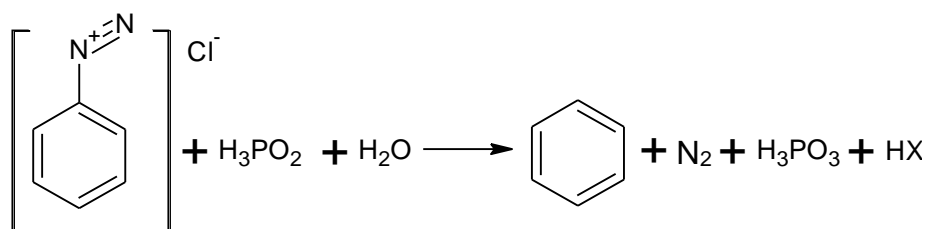


2. Reakcje Sandmeyera – polegają na katalizowanej przez sole miedzi(I) wymianie grupy diazoniowej na atomy Cl, Br, lub grupę CN. Wymiana grupy diazoniowej na atom jodu zachodzi w reakcji soli diazoniowej z jodkiem potasu, bez potrzeby stosowania katalizatora.



Przed dodaniem cyjanku miedzi(I) roztwór soli diazoniowej zobojętnia się węglanem sodu, aby zapobiec nadmiernemu wydzielaniu się cyjanowodoru.

3. Reakcje wymiany grupy diazoniowej na atom wodoru. Wymiana taka może być przeprowadzona za pomocą różnych czynników redukujących. Najlepsze rezultaty otrzymuje się stosując kwas fosfinowy.



Do reakcji zachodzących bez wydzielania azotu należą:

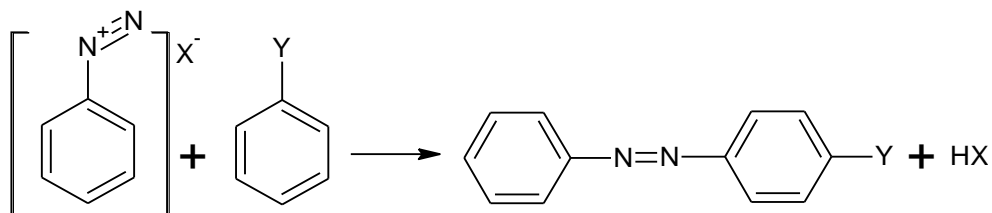
1. Reakcje redukcji soli diazoniowych.

W wyniku reakcji redukcji soli diazoniowych powstają aromatyczne pochodne hydrazyny. Jako czynniki redukujące można stosować NaHSO_3 , SnCl_2 w roztworze kwasu solnego, cynk w lodowatym kwasie octowym.

2. Reakcje sprzęgnięcia.

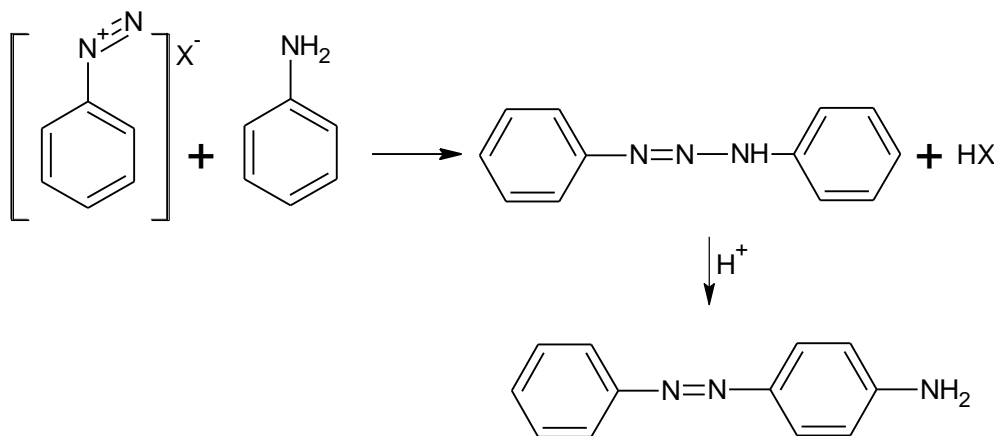
Reakcja sprzęgnięcia jest reakcją substytucji elektrofilowej kationu diazoniowego do układu aromatycznego. Sole diazoniowe są bardzo słabymi elektrofilami, dlatego reakcja sprzęgnięcia zachodzi wyłącznie do układów aromatycznych, które są uaktywnione przez obecność silnie elektronodonorowego podstawnika ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$). Podstawienie protonu następuje w pozycję para- (preferencyjnie) lub orto- (jeżeli pozycja para- jest zajęta) w stosunku do grupy elektronodonorowej. Produktami reakcji sprzęgnięcia są związki azowe, które w zależności od budowy posiadają różne barwy.

Przebieg reakcji sprzęgania zależy w dużej mierze od temperatury i kwasowości środowiska. Im wyższa temperatura, tym szybciej zachodzi hydroliza soli diazoniowych (reakcja zagotowania). Reakcja sprzęgania zachodzi w środowisku słabo kwaśnym, obojętnym lub zasadowym, nie zachodzi w środowisku silnie kwaśnym. W środowisku silnie kwaśnym grupa aminowa ulega protonowaniu i zamiast uaktywniać pierścień aromatyczny na substytucję elektrofilową dezaktywuje go. Natomiast podatność fenoli na reakcję sprzęgania rośnie wraz ze wzrostem pH. Jon fenolanowy silniej aktywuje pierścień aromatyczny na substytucję elektrofilową niż wolna grupa -OH.



Gdzie Y = -OH, -NH₂, -NHR, -NR₂

Sprzęganie soli diazoniowych z aminami pierwszo- i drugorzędowymi w środowisku obojętnym lub bardzo słabo kwasowym zachodzi przy atomie azotu aminy i tworzą się związki diazoaminowe (1,3-podstawione triazeny). Związki te w środowisku kwaśnym ulegają samorzutnemu przegrupowaniu do odpowiednich związków azowych.



Nie jest możliwe tworzenie przejściowych związków diazoaminowych z amin trzeciorzędowych.

A.I. Vogel, Preparatyka Organiczna; Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1984

R.T. Morrison, R.N. Boyd, Chemia Organiczna; Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1990

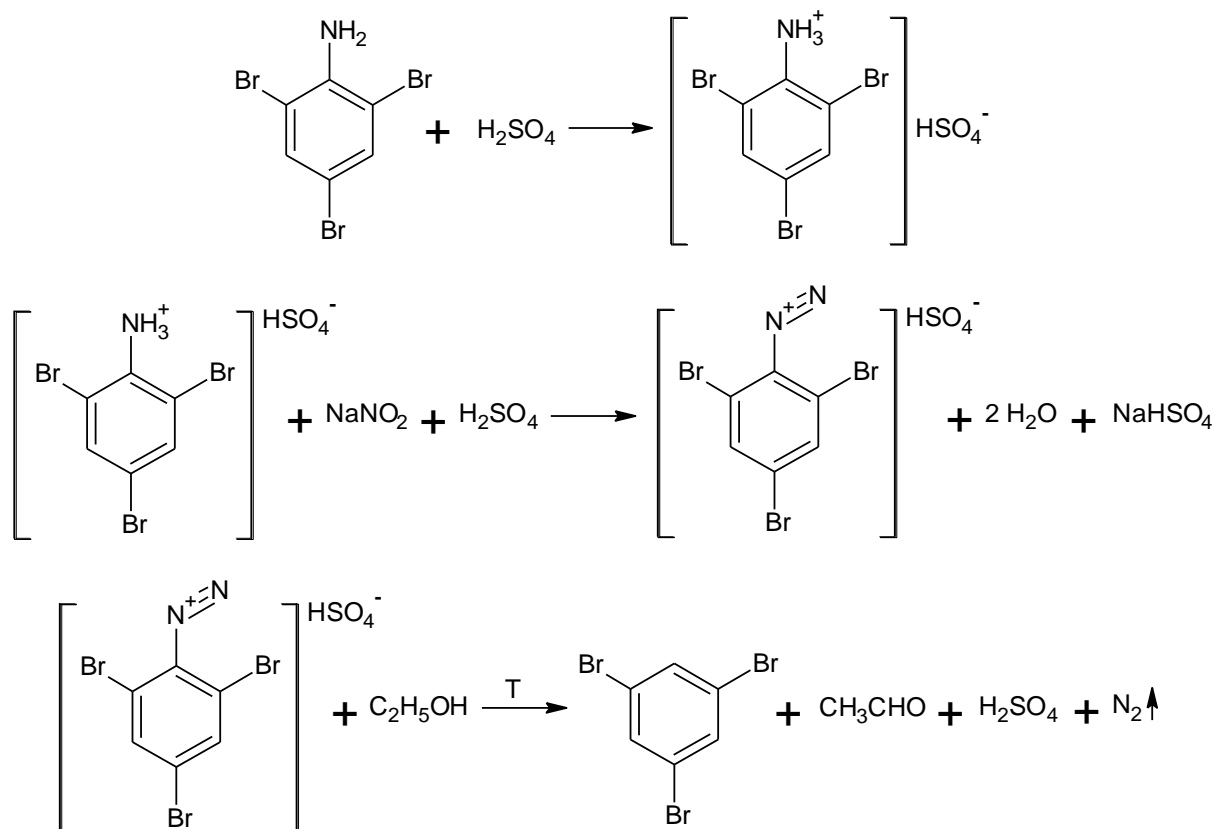
P. Mastalerz, Chemia Organiczna; Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1984

Praca zbiorowa pod redakcją J.T. Wróbla, Preparatyka i elementy syntezy organicznej; Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1983

Diazowanie

1,3,5-tribromobenzen [wg IUPC - 1,3,5-tribromobenzen]

D1



Odczynniki do reakcji		Oczyszczanie
2,4,6-tribromoanilina	2 g	* Kwas octowy lodowaty * Woda * Alkohol etylowy 15 cm ³
Alkohol etylowy	12 cm ³	
Toluen	3 cm ³	
Kwas siarkowy(VI) stężony	1 cm ³	
Azotan(III) sodu	0,7 g	

Zalecenia

Dla otrzymanego produktu po dokładnym wysuszeniu należy zmierzyć temperaturę topnienia.
Dla otrzymanego związku należy zinterpretować widma spektroskopowe otrzymane od asystenta.

BHP

1. Zalecana praca w rękawiczkach ochronnych.
2. Kwas siarkowy(VI) stężony jest substancją żrącą, powodującą oparzenia.
3. Kwas octowy jest substancją łatwo palną; w kontakcie ze skórą powoduje poważne oparzenia. Pary kwasu octowego drażnią błony śluzowe.
4. Etanol jest substancją wysoce łatwo palną.
5. Toluen jest toksyczny, działa drażniąco na skórę i błony śluzowe.

6. Azotan(III) sodu jest substancją toksyczną.
7. Przesącz po krystalizacji zlać do butelki z napisem „Zlewki organiczne”.
8. **Reakcję należy prowadzić pod digestorium!**

Synteza

Do kolby okrągłodennej dwuszyjnej o pojemności 100 cm³, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, wprowadza się kolejno 2 g 2,4,6-tribromoaniliny, 12 cm³ etanolu i 3 cm³ toluenu; drugi otwór kolby zamyka się korkiem. Całość łagodnie ogrzewa się na łaźni wodnej o temperaturze ok. 80°C, na mieszadle magnetycznym (nie należy dopuścić do zagotowania reagentów), do momentu rozpuszczenia 2,4,6-tribromoaniliny. Po wyjęciu całego zestawu z łaźni wodnej, do kolby z gorącym roztworem, poprzez boczny otwór, ostrożnie wkrapla się pipetą¹ 1 cm³ stężonego kwasu siarkowego(VI) jednocześnie łagodnie mieszając zawartość kolby. Po dodaniu stężonego kwasu siarkowego(VI) zawartość kolby ogrzewa się łagodnie w płaszczu elektrycznym do całkowitego rozpuszczenia soli aminy (aż przezroczysty roztwór zacznie wrzeć).

Uwaga: Jeśli powstały osad po dodaniu stężonego kwasu siarkowego(VI) po osiągnięciu temperatury wrzenia nie ulegnie rozpuszczeniu, należy do kolby z mieszaniną reakcyjną dodać niewielką ilość mieszaniny etanolu i toluenu (stosunek objętościowy 4:1).

Po przerwaniu ogrzewania i wyjęciu z kolby okrągłodennej chłodnicy zwrotnej, do gorącego roztworu dodaje się w dwóch równych porcjach sproszkowany azotan(III) sodu celem otrzymania soli diazoniowej. Po każdym dodaniu azotanu(III) sodu należy energicznie wstrząsać kolbą. Kolejną porcję azotanu(III) sodu dodaje się, gdy reakcja zacznie przebiegać spokojnie. Następnie kolbę zaopatruje się w chłodnicę zwrotną i prowadzi ogrzewanie w płaszczu grzewczym do momentu, aż zaobserwuje się zaprzestanie wydzielania pęcherzyków gazu (N₂) (ok. 1 godziny), wstrząsając od czasu do czasu kolbą. Podczas zagotowania w etanolu następuje reakcja wzajemnej redukcji i utlenienia soli diazoniowej oraz etanolu prowadząc do utworzenia benzenu i aldehydu (tu: 1,3,5-tribromobenzenu i aldehydu octowego). Po przerwaniu ogrzewania kolbę należy wyjąć z płaszczu grzewczego i **zaraz** po ustaniu wrzenia przelać do zlewki (**uwaga: zbyt duże ochłodzenie powoduje krystalizację produktu w kolbie do czego nie należy dopuścić**). Zawartość zlewki chłodzi się w naczyniu z lodem przez około 10 minut. Krystalizuje mieszanina 1,3,5-tribromobenzenu i siarczanu(VI) sodu.

Izolacja produktu reakcji i oczyszczanie

Po ochłodzeniu całość sączy się przez lejek Büchnera. Osad na lejku przemywa się najpierw 15 cm³ zimnego etanolu, a następnie kilkakrotnie wodą, w celu usunięcia siarczanu(VI) sodu. Po przesączeniu surowy produkt oczyszcza się poprzez krystalizację z mieszaniny (stosunek objętościowy 4:1) lodowatego kwasu octowego i wody². Po krystalizacji powstały związek suszy się na powietrzu.

Uwaga:

¹ H₂SO₄ stężony należy pobrać do małej zlewki i pobierając z niej kwas pipetą plastikową wkraplać go poprzez boczną szyję do kolby z gorącym roztworem.

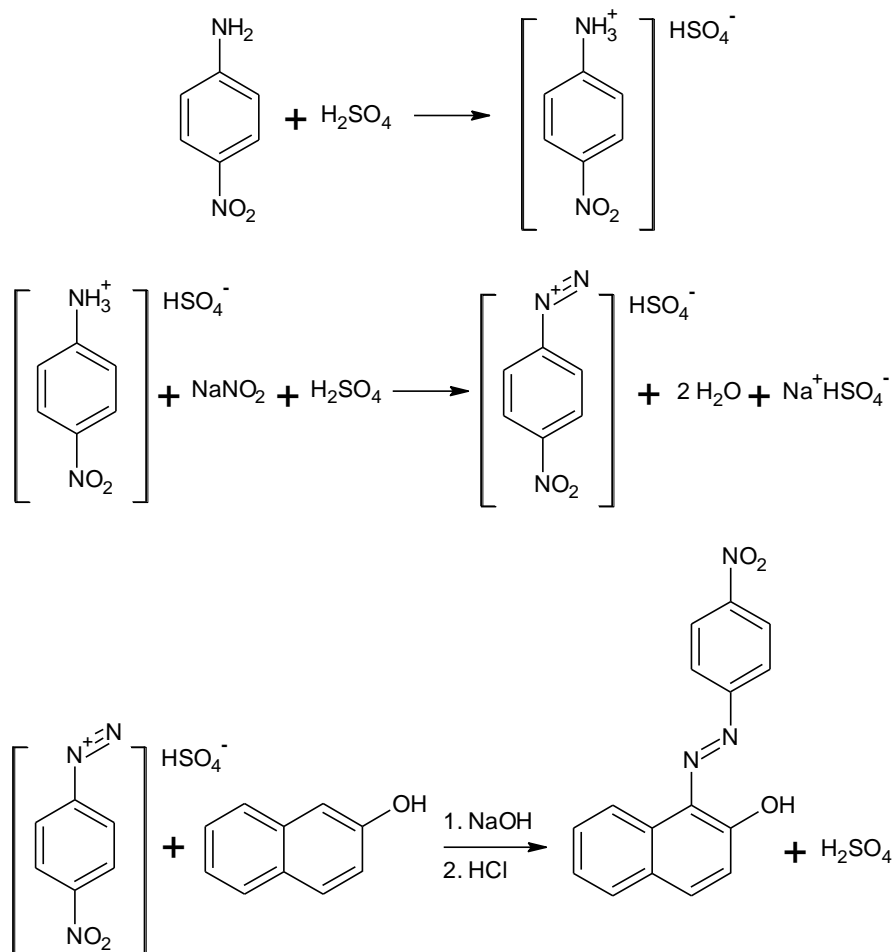
² Po dodaniu małej ilości rozpuszczalnika i ogrzaniu, 1,3,5-tribromobenzen topi się – pozornie znika, tworzą się dwie warstwy. Należy dodawać rozpuszczalnika, aż w temperaturze wrzenia znikną dwie warstwy.

Diazowanie

Czerwień para

[wg IUPC - 1-(2-(4-nitrofenylo)diazen-1-ylo)naftalen-2-ol]

D2



Odczynniki do reakcji		Oczyszczanie
<i>p</i> -nitroanilina	1,4 g	
Azotan(III) sodu	0,7 g	
Kwas siarkowy(VI) stężony	2 cm ³	
β-naftol	1,5 g	
Wodorotlenek sodu 10%	25 cm ³	
Kwas chlorowodorowy stężony	4 cm ³	

Zalecenia

Otrzymany produkt należy dokładnie wysuszyć na powietrzu. Nie mierzy się temperatury topnienia. Dla otrzymanego związku należy zinterpretować widma spektroskopowe otrzymane od asystenta.

BHP

1. Zalecana praca w rękawiczkach ochronnych.
2. *p*-nitroanilina jest substancją toksyczną
3. Kwas siarkowy(VI) stężony jest substancją żrącą, powodującą oparzenia.
4. Kwas chlorowodorowy stężony jest substancją żrącą, drażniącą drogi oddechowe i powodującą oparzenia.
5. β -naftol działa drażniąco na błony śluzowe.
6. Wodorotlenek sodu wykazuje silnie żrące właściwości.
7. Azotan(III) sodu jest substancją toksyczną.

Synteza

W kolbie stożkowej o pojemności 100 cm³ miesza się 15 cm³ wody destylowanej, 2 cm³ stężonego kwasu siarkowego(VI) i 1,4 g *p*-nitroaniliny. Zawartość kolby należy łagodnie ogrzewać w celu rozpuszczenia aminy. Następnie roztwór ochładza się do temperatury 5°C, umieszczając kolbę w mieszaninie oziębiającej (lód + NaCl). Do otrzymanej zawiesiny wodorosiarczanu(VI) *p*-nitroaniliny, mieszając, dodaje się porcjami oziębiony roztwór azotanu(III) sodu, sporządzony z 0,7 g NaNO₂ i 2 cm³ wody. Szybkość dodawania azotanu(III) sodu należy tak regulować, aby temperatura nie przekroczyła 5°C. Roztwór wodorosiarczanu *p*-nitrobenzenodiazoniowego przechowuje się w lodzie. W zlewce o pojemności 100 cm³ przygotowuje się roztwór 1,5 g β -naftolu w 25 cm³ 10% wodorotlenku sodu. Powstały roztwór β -naftolanu sodu chłodzi się do temperatury 3°C, a następnie dodaje się powoli, mieszając do roztworu soli diazoniowej, kontrolując temperaturę (nie może przekroczyć 5°C). Zimną mieszaninę zakwasza się stężonym kwasem chlorowodorowym do odczynu wyraźnie kwaśnego - na szkiełku zegarkowym umieścić trochę roztworu węglanu sodu, dać dwie - trzy krople badanej mieszaniny i obserwować, czy wydziela się CO₂.

Izolacja produktu reakcji i oczyszczanie

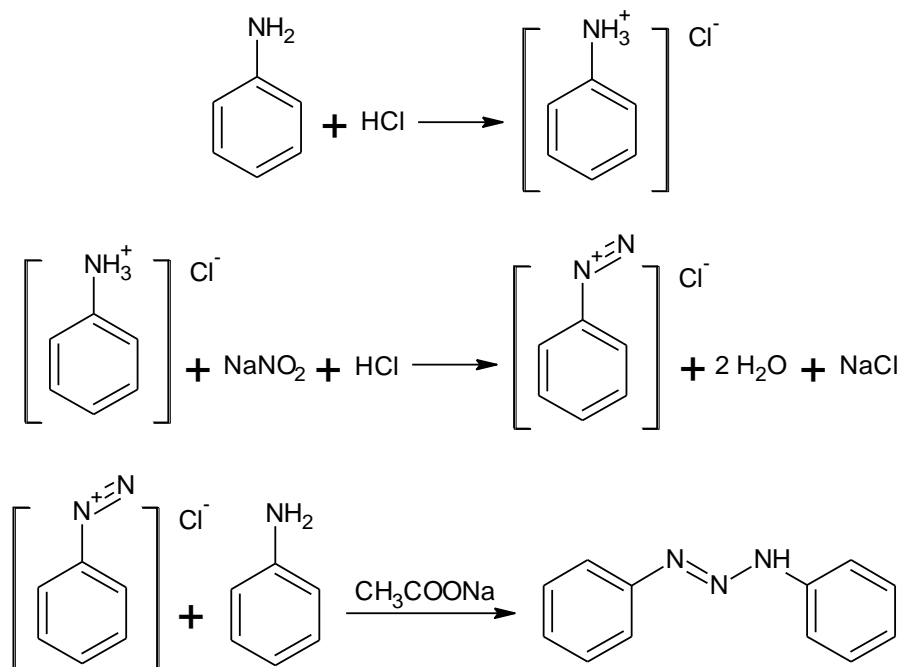
Osad surowego produktu odsącza się na lejku Büchnera (wziąć **największy** jaki jest dostępny), przemywając, co jakiś czas, osad na lejku zimną wodą, dokładnie odciska i suszy na powietrzu. Barwnika po syntezie nie oczyszcza się.

Diazowanie

Diazoaminobenzen

[wg IUPC – 1,3-difenylotriaz-1-en]

D3



Odczynniki do reakcji		Oczyszczanie
Anilina	2,3 cm ³	
Kwas chlorowodorowy stężony	3,4 cm ³	
Azotan(III) sodu	0,9 g	
Octan sodu bezwodny	3,5 g	

Zalecenia

Dla otrzymanego produktu po dokładnym wysuszeniu należy zmierzyć temperaturę topnienia surowego diazoaminobenzenu.

Dla otrzymanego związku należy zinterpretować widma spektroskopowe otrzymane od asystenta.

BHP

1. Zalecana praca w rękawiczkach ochronnych.
2. Anilina, jak również chlorowodorek aniliny są silnymi truciznami. Anilina działa toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu; ryzyko poważnego uszkodzenia oczu; może powodować uczulenie w kontakcie ze skórą.
3. Diazoaminobenzen jest silną trucizną.
4. Azotan(III) sodu jest substancją toksyczną.
5. Kwas chlorowodorowy stężony jest substancją żrącą, drażniącą drogi oddechowe i powodującą oparzenia.

Synteza

W kolbie stożkowej o pojemności 100 cm³ umieszcza się 13 cm³ wody destylowanej, 3,4 cm³ stężonego kwasu chlorowodorowego i 2,3 cm³ aniliny (**uwaga:** anilinę należy pobrać bezpośrednio do kolby stożkowej). Zawartość kolby miesza się energicznie, dodaje 9 g potłuczonego lodu i umieszcza kolbę w misce wypełnionej lodem. Następnie w ciągu 5-10 minut ciągle mieszając, dodaje się porcjami sporządzony wcześniej i ochłodzony do temperatury 0°C 30% wodny roztwór azotanu(III) sodu, uważając, aby temperatura nie wzrosła powyżej 5°C. Nie przerywając mieszania, mieszaninę reakcyjną pozostawia się w mieszaninie oziębiającej przez 15 minut, a następnie w ciągu 5 minut dodaje się sporządzony wcześniej i ochłodzony 35% wodny roztwór octanu sodu. Natychmiast zaczyna wypadać żółty osad diazoaminobenzenu. Mieszaninę reakcyjną zostawia się na dalsze 45 minut, mieszając i uważając, aby temperatura nie przekroczyła 20°C.

Izolacja produktu reakcji i oczyszczanie

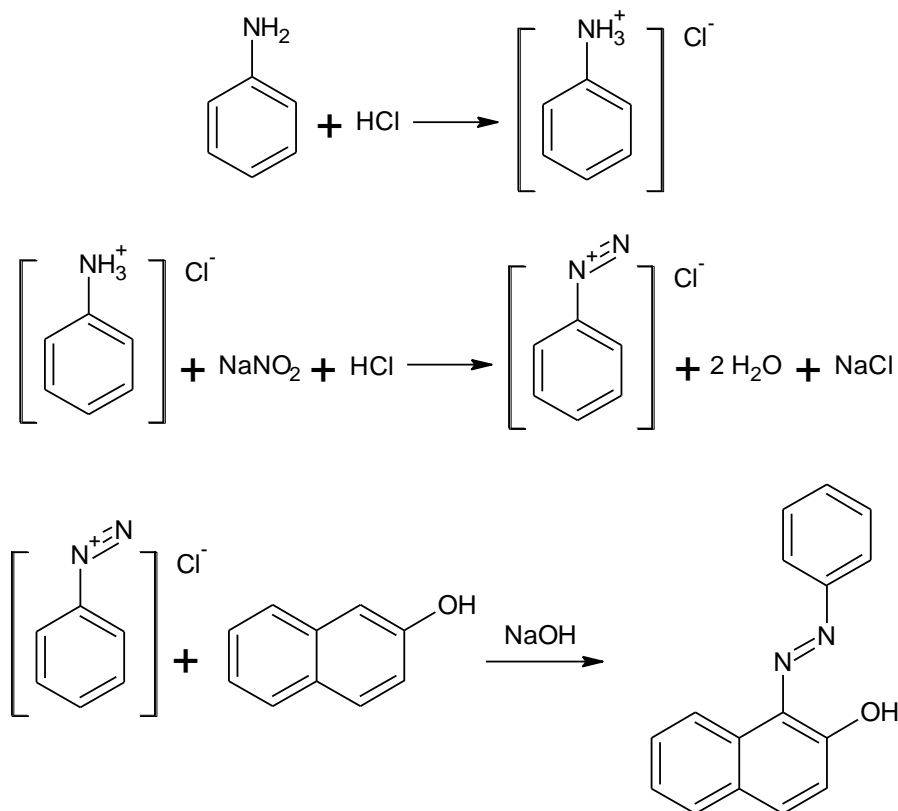
Diazoaminobenzen odsąca się na lejku Büchnera, a następnie przemywa 40 cm³ zimnej wody destylowanej i suszy na powietrzu.

Diazoaminobenzenu po syntezie nie oczyszcza się.

Diazowanie

1-(fenyldiazenylo)naftalen-2-ol [wg IUPC - 1-(2-fenyldiazen-1-ylo)naftalen-2-ol]

D4



Odczynniki do reakcji		Oczyszczanie
Anilina	0,6 cm ³	* Etanol
Azotan(III) sodu	0,5 g	
Kwas chlorowodorowy stężony	2 cm ³	
β-naftol	1 g	
Wodorotlenek sodu 10%	6 cm ³	

Zalecenia

Dla otrzymanego produktu po dokładnym wysuszeniu należy zmierzyć temperaturę topnienia.
Dla otrzymanego związku należy zinterpretować widma spektroskopowe otrzymane od asystenta.

BHP

1. Zalecana praca w rękawiczkach ochronnych.
2. Anilina, jak również chlorowodorek aniliny są silnymi truciznami. Anilina działa toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu; ryzyko poważnego uszkodzenia oczu; może powodować uczulenie w kontakcie ze skórą.

3. Kwas chlorowodorowy stężony jest substancją żrącą, drażniącą drogi oddechowe i powodującą oparzenia.
4. Azotan(III) sodu jest substancją toksyczną.
5. Wodorotlenek sodu wykazuje silnie żrące właściwości.
6. β -naftol działa drażniąco na błony śluzowe.
7. Etanol jest substancją wysoce łatwo palną.
8. Przesącz po krystalizacji zlać do butelki z napisem „Zlewki etanolowe”.

Synteza

W małej zlewce o pojemności 100 cm³ lub kolbie stożkowej rozpuszcza się 0,6 cm³ aniliny (**uwaga:** anilinę pobrać bezpośrednio do zlewki/kolby stożkowej) w 2 cm³ stężonego kwasu chlorowodorowego i dodaje 2 cm³ wody destylowanej. Zlewkę ze sporządzonym roztworem chlorowodorowym aniliny umieszcza się w mieszaninie oziębiającej (lód + NaCl) na mieszadle magnetycznym i chłodzi do temperatury 0°C. Mieszając, dodaje się porcjami, sporządzony wcześniej i ochłodzony do temperatury 5°C, roztwór 0,5 g azotanu(III) sodu i 2,5 cm³ wody destylowanej, z taką szybkością, aby temperatura nie przekroczyła 5°C. Po dodaniu około 80% roztworu azotanu(III) sodu wykonuje się próbę za pomocą papierka jodoskrobiowego na obecność wolnego kwasu azotowego(III). Kroplę mieszaniny reakcyjnej rozcieńczonej 3-4 kroplami wody sprawdzić za pomocą papierka jodoskrobiowego. Jeśli paperek nie barwi się natychmiast na niebiesko w miejscu zetknięcia z roztworem, to dodajemy do mieszaniny reakcyjnej małą porcję (1ml) azotanu(III) sodu. Po 3-4 minutach należy ponownie powtórzyć próbę z papierkiem jodoskrobiowym. Postępuje się w ten sposób do chwili zabarwienia papierka jodoskrobiowego na kolor niebieski. **Otrzymaną sól diazoniową należy przechowywać w mieszaninie oziębiającej.** W małej zlewce przygotowuje się roztwór 1 g β -naftolu w 6 cm³ 10% roztworu wodorotlenku sodu, a następnie chłodzi się go do temperatury 5°C (przez umieszczenie roztworu w łaźni lodowej). Mieszając energicznie roztwór β -naftolanu sodu, bardzo powoli dodaje się do niego zimny roztwór soli diazoniowej. Ciemnoczerwoną mieszaninę pozostawia się na 20 minut w łaźni lodowej, mieszając od czasu do czasu.

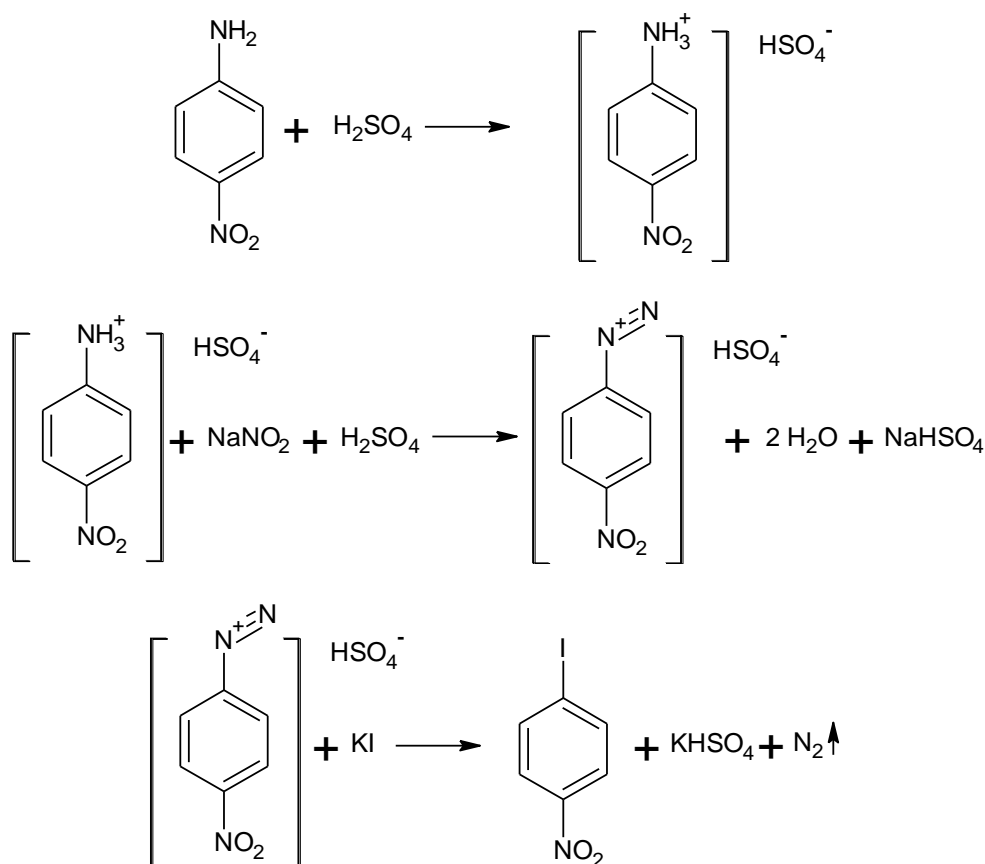
Izolacja produktu reakcji i oczyszczanie

Produkt odsąca się na lejku Büchnera, przemywa dokładnie zimną wodą, dobrze odciska płaską końcówką szklanego korka i suszy na powietrzu.

Około 0,5 g otrzymanego surowego produktu oczyścić na drodze krystalizacji z etanolu.

Diazowanie

p-jodonitrobenzen [wg IUPC – 1-jodo-4-nitrobenzen] **D5**



Odczynniki do reakcji		Oczyszczanie
<i>p</i> -nitroanilina	1,4 g	* Etanol
Azotan(III) sodu	0,7 g	
Kwas siarkowy(VI) stężony	1,5 cm ³	
Jodek potasu	2,8 g	

Zalecenia

Dla otrzymanego produktu po dokładnym wysuszeniu należy zmierzyć temperaturę topnienia.
Dla otrzymanego związku należy zinterpretować widma spektroskopowe otrzymane od asystenta.

BHP

1. Zalecana praca w rękawiczkach ochronnych.
2. *p*-nitroanilina jest substancją toksyczną.
3. Kwas siarkowy(VI) stężony jest substancją żrącą, powodującą oparzenia.
4. Azotan(III) sodu jest substancją toksyczną.
5. Etanol jest substancją wysoce łatwo palną.
6. Przesącz po krystalizacji zlać do butelki z napisem „Zlewki etanolowe”.

Synteza

Do zlewki o pojemności 100 cm³ dodaje się 15 cm³ wody destylowanej i 1,5 cm³ stężonego kwasu siarkowego(VI), a następnie 1,4 g *p*-nitroaniliny. Zlewkę wraz z zawartością umieszcza się na mieszadle magnetycznym i miesza się przez około 1 godzinę. Następnie otrzymany w zlewce roztwór wodorosiarczynu(VI) *p*-nitroaniliny, dalej mieszając, ochładza się do temperatury 0-5°C poprzez umieszczenie na mieszadle magnetycznym w łaźni z mieszaniną oziębiającą (lód + NaCl). Utrzymując temperaturę w podanym przedziale i stale mieszając, dodaje się porcjami oziębiony wcześniej roztwór 0,7 g azotanu(III) sodu w 3 cm³ wody destylowanej. Należy często sprawdzać temperaturę mieszaniny reakcyjnej, ponieważ nie może ona przekraczać 5°C. Zimny roztwór sący się przez lejek Büchnera - kolbę ssawkową należy ustawić w mieszaninie oziębiającej (**uwaga: niewielka ilość przesączu**). Przesącz przenosi się do zlewki o pojemności 250 cm³ umieszczonej w lodzie i mieszając, dodaje do niego bardzo ostrożnie, małymi porcjami (silne pienienie mieszaniny) ochłodzony do temperatury 0-5°C roztwór 2,8 g jodku potasu w 10 cm³ wody destylowanej i odczeka, aż roztwór przestanie się pieniać (około 30 minut).

Izolacja produktu reakcji i oczyszczanie

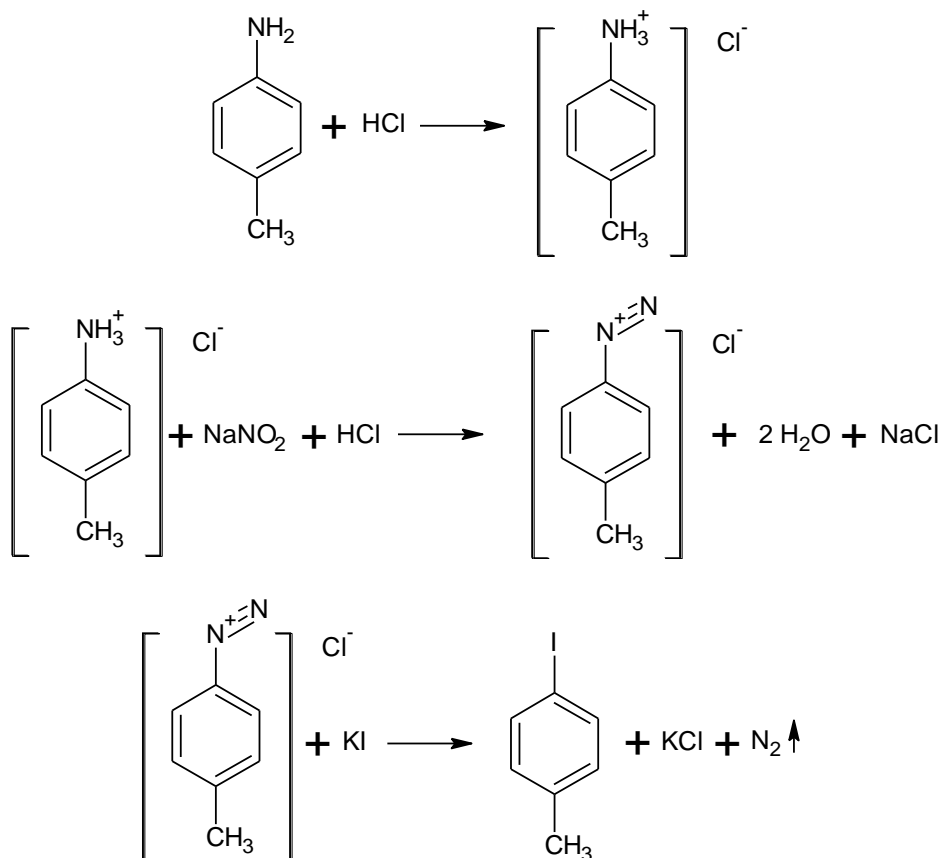
Wytrącony *p*-jodonitrobenzen odsąca się na lejku Büchnera. Otrzymany, surowy *p*-jodonitrobenzen oczyszcza się przez krystalizację z alkoholu etylowego. Po krystalizacji powstały związek suszy się na powietrzu.

Diazowanie

p-jodotoluen

[wg IUPC – 1-jodo-4-metylobenzen]

D6



Odczynniki do reakcji		Oczyszczanie
<i>p</i> -toluidyna	2,7 g	
Azotan(III) sodu	2 g	
Kwas chlorowodorowy stężony	6,3 cm ³	
Jodek potasu	4,5 g	
Wodorosiarczan(IV) sodu	0,5 g	
Wodorotlenek potasu 10%		

Zalecenia

Dla otrzymanego produktu nie mierzy się temperatury topnienia.

Dla otrzymanego związku należy zinterpretować widma spektroskopowe otrzymane od asystenta.

BHP

1. Zalecana praca w rękawiczkach ochronnych.
2. *p*-toluidyna jest substancją toksyczną.

3. Kwas chlorowodorowy stężony jest substancją żrącą, drażniącą drogi oddechowe i powodującą oparzenia.
4. Azotan(III) sodu jest substancją toksyczną.
5. Wodorotlenek sodu wykazuje silnie żrące właściwości.
6. *p*-jodotoluen jest związkiem łatwo sublimującym o czym należy pamiętać podczas przeprowadzania wszystkich operacji.
7. **Reakcję należy prowadzić pod digestorium!**

Synteza

W zlewce o pojemności 250 cm³, ustawionej na mieszadle magnetycznym, rozpuszcza się 2,7 g *p*-toluidyny (**uwaga:** *p*-toluidynę pobrać bezpośrednio do zlewki) w 6,3 cm³ stężonego kwasu chlorowodorowego i 6,3 cm³ wody destylowanej (w razie potrzeby mieszaninę ogrzewa się aż do całkowitego rozpuszczenia aminy). Energicznie mieszając, roztwór oziębia się do temperatury 0-5°C umieszczając zlewkę w mieszaninie lodu z solą. Utrzymując temperaturę 0-5°C i ciągle mieszając, wkrapla się oziębiony do 5°C roztwór 2 g azotanu(III) sodu rozpuszczonego w 6,5 cm³ wody destylowanej. Następnie, ciągle mieszając, dodaje się roztwór 4,5 g jodku potasu rozpuszczonego w 5 cm³ wody (**uwaga: mieszanina silnie się pieni**). Mieszaninę reakcyjną pozostawia się na godzinę w temperaturze pokojowej, a następnie ogrzewa delikatnie (wstawiając zlewkę do naczynia z gorącą wodą), mieszając na mieszadle magnetycznym, aż przestanie wydzielać się azot. Po ochłodzeniu na dnie osadza się ciemny olej, który zaczyna krzepnąć. Do otrzymanej mieszaniny dodaje się 0,5 g wodorosiarczanu(IV) sodu celem redukcji smolistych produktów ubocznych (niekiedy potrzebne jest łagodne ogrzanie) – olej przyjmuje jaśniejsze zabarwienie. Następnie mieszaninę alkalizuje się 10% roztworem wodorotlenku potasu w celu oddzielenia powstającego śladowo krezolu. Krezol pod wpływem wodorotlenku potasu jest przeprowadzany w sól, która, w przeciwieństwie do krezolu, nie jest lotna z parą wodną.

Izolacja produktu reakcji i oczyszczanie

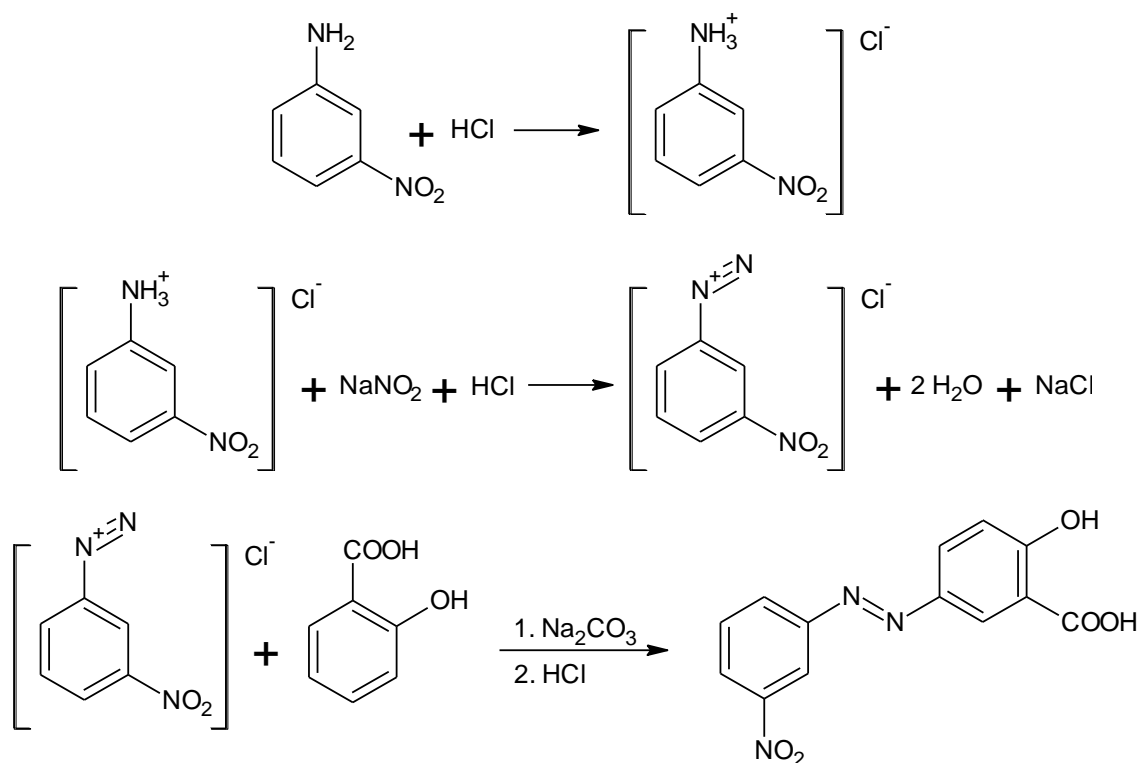
Oczyszczanie *p*-jodotoluenu przeprowadza się przez destylację z parą wodną. Po oziębieniu, *p*-jodotoluen odsącza się na lejku Büchnera.

Diazowanie

Żółcień alizarynowa

[wg IUPC - kwas 2-hydroksy-5-[2-(3-nitrofenylo)diazen-1-ylo]benzoesowy]

D7



Odczynniki do reakcji		Oczyszczanie
<i>m</i> -nitroanilina	1 g	
Kwas salicylowy	1 g	
Azotan(III) sodu	0,6 g	
Kwas chlorowodorowy stężony	3,8 cm ³	
Węglan sodu bezwodny	2 g	

Zalecenia

Dla otrzymanego produktu nie mierzy się temperatury topnienia.

Dla otrzymanego związku należy zinterpretować widma spektroskopowe otrzymane od asystenta.

BHP

1. Zalecana praca w rękawiczkach ochronnych.
2. *m*-nitroanilina jest silną trucizną.
3. Kwas salicylowy działa drażniąco na oczy.
4. Azotan(III) sodu jest substancją toksyczną.
5. Kwas chlorowodorowy stężony jest substancją żrącą, drażniącą drogi oddechowe i powodującą oparzenia.

Synteza

W zlewce o pojemności 100 cm³ miesza się 1 g *m*-nitroaniliny w 3,8 cm³ stężonego kwasu chlorowodorowego i 10 cm³ wody destylowanej. Następnie całość ochładza się do temperatury 0-5°C, zanurzając zlewkę w mieszaninie oziębiającej (lód + NaCl). Do chlorowodoru *m*-nitroaniliny dodaje się porcjami oziębiony (poniżej 5°C) nasycony roztwór wodny 0,6 g azotanu(III) sodu, pilnując, aby temperatura nie przekroczyła 5°C. Chwilę miesza się pręcikiem i pozostawia w lodzie na ok. 10 minut. Następnie energicznie mieszając, dodaje się małymi porcjami zimny roztwór soli diazoniowej do przygotowanego uprzednio w zlewce o pojemności 250 cm³, schłodzonego do 0°C, roztworu otrzymanego z 1 g kwasu salicylowego i 2 g węglanu sodu w 20 cm³ wody destylowanej. W czasie sprzęgania soli diazoniowej z kwasem salicylowym z roztworu wypada żółty osad barwnika. Jeśli po zmieszaniu roztwór ma odczyn obojętny, należy dodać 2M kwasu chlorowodorowego do zakwaszenia środowiska reakcji.

Izolacja produktu reakcji i oczyszczanie

Otrzymany osad odsącza się na lejku Büchnera i dokładnie przemywa wodą. Otrzymany barwnik nie rozpuszcza się w wodzie i etanolu. Suszy się go na powietrzu.