

# ELEMENTY PREPARATYKI ORGANICZNEJ

Radomir Jasiński, Agnieszka Łapczuk-Krygier  
Agnieszka Kącka, Karolina Kula, Oleg M. Demchuk



Radomskie Towarzystwo Naukowe

Radom 2016

# Elementy preparatyki organicznej

Radomir Jasiński  
Agnieszka Łapczuk-Krygier  
Agnieszka Kącka  
Karolina Kula  
Oleg M. Demchuk



ISBN 978-83-88100-78-9

Radom 2016

Recenzent:  
Aleksandra Wiśniewska

Projekt okładek:  
Anna Jasińska i Maja Jasińska

Radomir Jasiński, Agnieszka Łapczuk-Krygier, Agnieszka Kącka, Karolina Kula  
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki  
Oleg M. Demchuk  
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Copyright © by Radomskie Towarzystwo Naukowe  
Radom 2016

ISBN 978-83-88100-78-9

Radomskie Towarzystwo Naukowe  
26-600 Radom, ul. Kościuszki 5a  
[www.rtn.radom.pl](http://www.rtn.radom.pl)

Wydanie I  
Arkuszy Wydawniczych 7,3  
Skład: Radomskie Towarzystwo Naukowe

# SPIS TREŚCI

1. PODSTAWIENIE ELEKTROFILOWE W ARENACH .....	6
2. ZWIĄZKI HETEROCYKLICZNE .....	22
3. CIECZE JONOWE .....	26
4. PRZEKSZTAŁCENIA SOLI DIAZONIOWYCH.....	33
5. ESTRYFIKACJA .....	47
6. UTLENIANIE I REDUKCJA.....	67
7. KONDENSACJE .....	79
8. ADDYCJA I SUBSTYTUCJA.....	103
9. BARWNIKI .....	107
10. INDEKS ZWIĄZKÓW .....	129
11. PIŚMIENICTWO CYTOWANE.....	132

## WSTEP

Niniejsze opracowanie stanowi owoc prac zespołu fizycznej chemii organicznej i organokatalizy Politechniki Krakowskiej, w ramach których zebrano w sposób usystematyzowany procedury preparatywne użytecznych serii połączeń organicznych, stanowiących surowiec do dalszych przekształceń. Niektóre z opisanych połączeń są chemikom organikom doskonale znane, ale w naszym wydawnictwie pojawiają się w kontekście zmodyfikowanych procedur syntetycznych. Oprócz tego, wiele omówionych przez nas połączeń jak dotąd nie gościło na łamach podobnego rodzaju opracowań. Należą do nich między innymi metody otrzymywania nitroalkoholi, bloków budulcowych potrzebnych w syntezie aldo- i ketonitronów oraz prostych cieczy jonowych, które to związki są tradycyjnym już materiałem badawczym naszego zespołu.

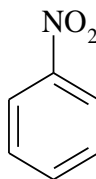
Opracowane procedury preparatywne usystematyzowano w kilku tematycznych grupach, a dla każdego związku zebrano podstawowe, dostępne w pierwotnym piśmiennictwie chemicznym charakterystyki fizyczne przydatne w jego identyfikacji (masa cząsteczkowa, gęstość, temperatury przejść fazowych, dane analiz  $^1\text{H}$  NMR) wraz ze stosownymi odniesieniami do źródeł.

Mamy nadzieję, że opracowanie to będzie pomocne pracownikom jednostek naukowych zajmujących się syntezą połączeń organicznych (ze szczególnym uwzględnieniem połączeń zawierających azot), doktorantom oraz studentom kierunków chemicznych i biochemicznych.

*Autorzy*

**1. PODSTAWIENIE  
ELEKTROFILOWE W ARENACH**

## NITROBENZEN



$C_6H_5NO_2$

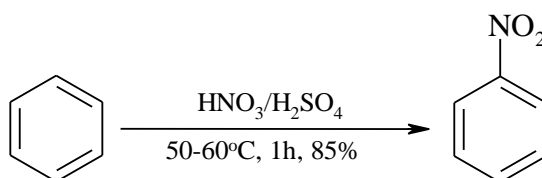
CAS: 98-95-3

MW: 123,11;  $d^{30}$  [1]: 1,19891g/cm<sup>3</sup>;  $t_f$  [2]: 5,7<sup>0</sup>C;  $t_w$  [3]: 208-210<sup>0</sup>C;

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [4]: 8,16 (d, J=7,6Hz, 2H); 7,68 (t, J=7,6Hz, 1H); 7,52 (m, 2H)

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [4]: 147,8; 134,5; 129,1; 123,2

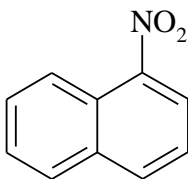
### Otrzymywanie:



W kolbie okrągłodennej o pojemności 150cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło mechaniczne, umieszcza się 30,5g (22,0cm<sup>3</sup>) stężonego 65% kwasu azotowego (V) i – całość intensywnie mieszając – dodaje 44,3g (24,0cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI). Podczas wprowadzania kwasów kolbę należy chłodzić zimną wodą i intensywnie mieszać jej zawartość. Uzyskaną na tej drodze mieszaninę nitrującą ochładza się w zimnej wodzie do temperatury otoczenia. Następnie, do kolby wprowadza się małymi porcjami 15,6g (17,7cm<sup>3</sup>) benzenu, intensywnie mieszając zawartość kolby. Podczas wkraplania benzenu kolbę należy chłodzić zimną wodą tak, by temperatura jej zawartości nie przekroczyła 50-55<sup>0</sup>C. Gdy temperatura w kolbie przestanie samorzutnie wzrastać, mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do 60<sup>0</sup>C przez 45 minut. Następnie, kolbę chłodzi się do temperatury pokojowej, po czym, jej zawartość wylewa do 300,0cm<sup>3</sup> zimnej wody. Wodną fazę dekantuje się, a organiczną pozostałość traktuje roztworem otrzymanym przez rozpuszczenie 2,6g wodorotlenku sodu w 15,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Następnie, całość przenosi się do rozdzielacza. Oddzieloną fazę organiczną suszy się nad bezwodnym chlorkiem wapnia, a następnie destyluje stosując chłodnicę powietrzną. Zbiera się frakcję wrzącą w zakresie 206-210<sup>0</sup>C. Otrzymuje się 20,0g (85%) nitrobenzenu w postaci jasnożółtej oleistej cieczy o charakterystycznym gorzkim zapachu.

Źródło przepisu preparatywnego: [5]

## 1-NITRONAFTALEN



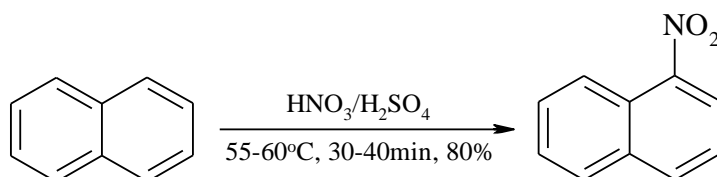
$C_{10}H_7NO_2$

CAS: 86-57-7

MW:173,17;  $t_f$  [4]: 56-59 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [4]: 8,59 (dd, 1H); 8,25 (dd, 1H); 8,14 (d, 2H); 7,74 (m, 1H); 7,64 (m, 1H); 7,56 (t, 1H)

### Otrzymywanie:

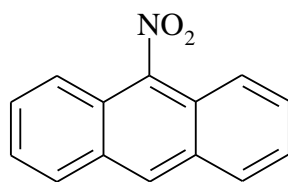


W kolbie okrągłodennej o pojemności 200cm<sup>3</sup> umieszcza się 55,6g (40,0cm<sup>3</sup>) stężonego 65% kwasu azotowego (V) i wstrząsając, dodaje porcjami 73,6g (40,0cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI). Mieszaninę nitrującą należy przy tym chłodzić, zanurzając kolbę w zimnej wodzie. Do mieszaniny nitrującej dodaje się porcjami, wstrząsając energicznie, 50,0g sproszkowanego naftalenu. Należy przy tym utrzymywać temperaturę 45-50 $^{\circ}C$ . Po dodaniu całości mieszaninę ogrzewa się w łaźni wodnej w temperaturze 55-60 $^{\circ}C$  w ciągu 30-40 minut, aż do zaniku zapachu naftalenu, po czym wylewa się ją do 500,0cm<sup>3</sup> zimnej wody. Osad nitronaftalenu opada na dno. Po zdekantowaniu cieczy zbity osad ogrzewa się przez 20 minut z 200,0cm<sup>3</sup> wrzącej wody destylowanej, którą następnie odlewa się. Pozostałość poddaje się destylacji z parą wodną, celem usunięcia nieprzereagowanego naftalenu. Gorącą pozostałość poddestylacyjną wylewa się do zlewki z 300,0cm<sup>3</sup> zimnej wody. Wydzielony w postaci granulek 1-nitronaftalen odsącza się i osusza. Surowy produkt oczyszcza się na drodze krystalizacji z alkoholu metylowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 60,0g (80%) 1-nitronaftalenu w postaci żółtego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [6]



## 9-NITROANTRACEN



C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>

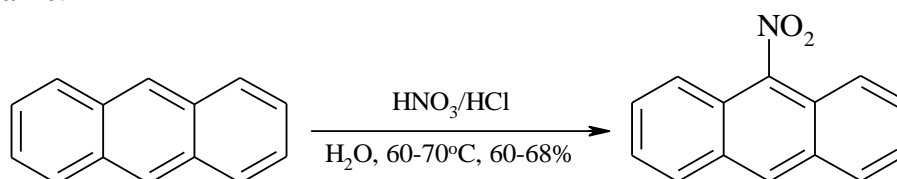
CAS: 602-60-8

MW: 223,23; t<sub>f</sub> [7]: 145-146<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [7]: 8,60 (s, 1H); 8,05 (m, 2H); 7,94 (m, 2H); 7,67-7,52 (m, 4H)

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [7]: 137,1; 130,8; 130,4; 128,9; 128,4; 126,2; 122,7; 121,4

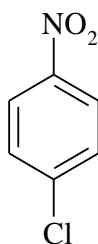
### Otrzymywanie:



W trójszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 500cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej we wkraplacz, termometr i mieszadło mechaniczne, umieszcza się 20,0g drobno sproszkowanego antracenu, a następnie dodaje 83,9g (80,0cm<sup>3</sup>) lodowatego 100% kwasu octowego. Kolbę umieszcza się w łaźni wodnej o temperaturze 20-25<sup>0</sup>C i powoli wkrapla 11,1g (8,0cm<sup>3</sup>) stężonego 65% kwasu azotowego (V), intensywnie mieszając całość. Szybkość wprowadzania kwasu należy dobrać tak, by temperatura wewnątrz kolby nie przekroczyła 30<sup>0</sup>C. Po wprowadzeniu całości, zawartość kolby miesza się jeszcze przez 1 godzinę, po czym filtruje w celu oddzielenia nieprzereagowanego antracenu. Do przesączu powoli wkrapla się mieszaninę 59,0g (50,0cm<sup>3</sup>) stężonego 38% kwasu solnego i 52,5g (50,0cm<sup>3</sup>) lodowatego 100% kwasu octowego. Wytrącający się jasnożółty osad odfiltrowuje się na lejku sitowym i przemywa dwiema 25,0cm<sup>3</sup> (26,2g) porcjami lodowatego kwasu octowego, a następnie dwiema 50,0cm<sup>3</sup> porcjami wody. Osad przenosi się następnie do porcelanowego moździerza i rozciera z roztworem uzyskanym przez rozpuszczanie 7,0g wodorotlenku sodu w 60,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Tworzący się pomarańczowy osad odfiltrowuje się na lejku sitowym i przemywa czterema porcjami roztworu uzyskanego przez rozpuszczenie 14,0g wodorotlenku sodu w 120,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, a następnie kilkoma dużymi porcjami wody (razem około 150,0-200,0cm<sup>3</sup>). Surowy produkt oczyszcza się na drodze krystalizacji z 167,8g (160,0cm<sup>3</sup>) lodowatego 100% kwasu octowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 15,0-17,0g (60-68%) 9-nitroantracenu w postaci jasnożółtego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [7], [8]

## 4-CHLORONITROBENZEN



p-chloronitrobenzen, 4-nitrochlorobenzen, p-nitrochlorobenzen

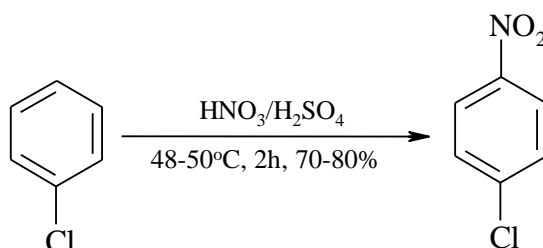
$C_6H_4NO_2Cl$

CAS: 100-00-5

MW: 157,55;  $t_f$  [3]: 82-83 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [3]: 7,52-7,53 (m, 2H); 8,18-8,20 (m, 2H)

### Otrzymywanie:

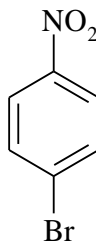


W zlewce o pojemności 150cm<sup>3</sup> umieszcza się 12,6g (9,1cm<sup>3</sup>) stężonego 65% kwasu azotowego (V), a następnie dodaje 18,3g (9,9cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI). Do tak przygotowanej mieszaniny nitrującej dodaje się małymi porcjami, intensywnie mieszając, 14,6g (13,2cm<sup>3</sup>) chlorobenzenu. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej utrzymuje się na poziomie 25-30 $^{\circ}C$ . Całość ogrzewa się przez 2 godziny w łaźni wodnej o temperaturze 48-50 $^{\circ}C$ , w dalszym ciągu mieszając. Po ochłodzeniu, zawartość zlewki wylewa się na 40,0g drobno pokruszonego lodu, a następnie dekantuje się wodę z nad wydzielonej półstałej masy (mieszanina 2-chloronitrobenzenu i 4-chloronitrobenzenu). Pozostałość przemywa się dwiema porcjami wody – w pierwszej o temperaturze 70 $^{\circ}C$ , następnie o temperaturze pokojowej. Surowy, półstały produkt odsącza się na lejku sitowym otrzymując przesącz (I) i osad (I) zawierający 4-chloronitrobenzen zanieczyszczony małą domieszką izomerycznego 2-chloronitrobenzenu. Osad wprowadza się do 60,0cm<sup>3</sup> ciepłej wody destylowanej o temperaturze 70 $^{\circ}C$  i miesza, a następnie dekantuje, a powstałą masę oziębia i sączy na lejku sitowym otrzymując osad (II) i przesącz (II).

Z przesączów (I) oraz (II) można odzyskać jeszcze trochę 4-chloronitrobenzenu. W tym celu oba przesącze łączy się, oddziela oleistą warstwę, którą suszy się za pomocą chlorku wapnia, odsącza i oziębia. Wydzielony osad to oczekiwany produkt. Oleistą warstwę zawierającą 1-chloronitrobenzen można poddać destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt (osad (II)) oraz część odzyskaną z przesączów łączy się i oczyszcza na drodze krystalizacji z alkoholu metylowego. Uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 7,2-8,2g (około 35%) 4-chloronitrobenzenu w postaci białozółtego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [9]

## 4-BROMONITROBENZEN



p-bromonitrobenzen, 4-nitrobromobenzen, p-nitrobromobenzen

$C_6H_4NO_2Br$

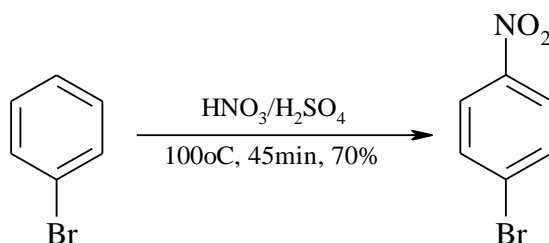
CAS: 586-78-7

MW: 202,01 ;  $t_f$  [10]: 124-125 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [10]: 8,11 (d,  $J=8,4Hz$ , 2H); 7,69 (d,  $J=8,4Hz$ , 2H)

$^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [10]: 147,1; 132,7; 129,9; 125,0

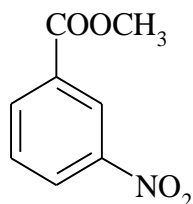
### Otrzymywanie:



W kolbie okrągłodennej o pojemności 100cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło mechaniczne, umieszcza się 10,7g (7,7cm<sup>3</sup>) stężonego 65% kwasu azotowego (V), a następnie dodaje 14,0g (7,7cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI). Podczas wprowadzania kwasów kolbę należy chłodzić zimną wodą i intensywnie mieszać jej zawartość. Uzyskaną na tej drodze mieszaninę nitrującą ochładza się w zimnej wodzie do temperatury otoczenia. Następnie, do kolby wprowadza się z wkraplacza w ciągu 15 minut 6,0g (4,0cm<sup>3</sup>) bromobenzenu, intensywnie mieszając zawartość kolby. Podczas wkraplania bromobenzenu kolbę należy chłodzić zimną wodą tak, by temperatura jej zawartości nie przekroczyła 50-60 $^{\circ}C$ . Gdy temperatura w kolbie przestanie samorzutnie wzrastać, mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w 100 $^{\circ}C$  przez 30 minut. Następnie, kolbę chłodzi się do temperatury pokojowej, po czym jej zawartość wylewa do 100,0cm<sup>3</sup> zimnej wody. Surowy produkt odsącza się na lejku sitowym, przemywa wodą, oczyszcza na drodze krystalizacji z alkoholu metylowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 5,3g (70%) 4-bromonitrobenzenu w postaci jasnożółtego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [6]

### 3-NITROBENZOESAN METYLU



m-nitrobenzoesan metylu, ester metylowy kwasu 3-nitrobenzoesowego

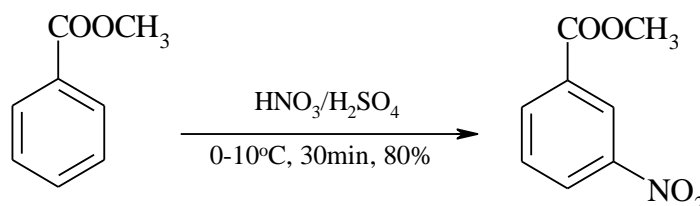
$C_8H_7NO_4$

CAS: 618-95-1

MW: 181,15;  $t_f$  [11]: 78-80 $^{\circ}C$

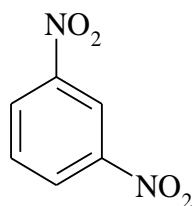
$^1H$  NMR ( $CCl_4$ , ppm) [11]: 8,9-8,7 (m, 1H); 8,5-8,2 (m, 2H); 7,8-7,4 (m, 1H); 4,0 (s, 3H)

**Otrzymywanie:**



W kolbie okrągłodennej o pojemności 250cm<sup>3</sup>, zapatrzonej w mieszadło mechaniczne, umieszcza się 73,6g (40,0 cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI). Całość schładza się do 0 $^{\circ}C$  i wprowadza 20,4g (19,0cm<sup>3</sup>) benzoesanu metylu. Utrzymując temperaturę w granicach 0-10 $^{\circ}C$ , wkrapla się schłodzony uprzednio roztwór 17,1g (12,3cm<sup>3</sup>) stężonego 65% kwasu azotowego (V) i 20,1g (10,9cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI). Po wprowadzeniu roztworów całość intensywnie miesza się jeszcze przez 15 minut, po czym wylewa na 130,0g drobno pokruszonego lodu. Surowy produkt odsąca się na lejku sitowym, oczyszcza na drodze krystalizacji z alkoholu metylowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 22,0g (80%) 3-nitrobenzoesanu metylu w postaci białego krystalicznego ciała stałego. Źródło przepisu preparatywnego: [11], [12], [6]

## 1,3-DINITROBENZEN



m-dinitrobenzen

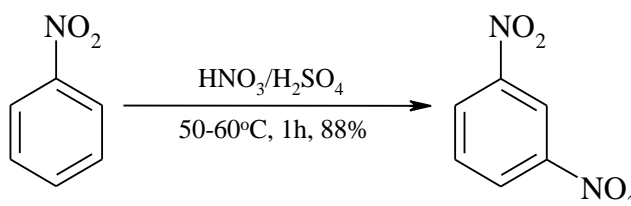
$C_6H_4N_2O_4$

CAS: 99-65-0

MW: 168,11;  $t_f$  [3]: 89-90<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [11]: 7,75-8,2 (m, 1H); 8,4-9,0 (m, 3H)

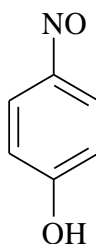
**Otrzymywanie:**



W kolbie okrągłodennej o pojemności 100cm<sup>3</sup> zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszcza się 15,0g (10,8cm<sup>3</sup>) stężonego 65% kwasu azotowego (V), a następnie dodaje 25,0g (14,0cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI). Do tak przygotowanej mieszaniny nitrującej dodaje się małymi porcjami, wstrząsając kolbą, 10,0g (8,3cm<sup>3</sup>) nitrobenzenu. Po zakończeniu dodawania nitrobenzenu zawartość kolby ogrzewa się do wrzenia przez 1 godzinę, co jakiś czas wstrząsając zawartość kolby. Następnie, mieszaninę nieznacznie chłodzi się i wlewa do dużej zlewki z 200,0cm<sup>3</sup> zimnej wody. Zestalony produkt odsącza się na lejku sitowym i bardzo dokładnie przemywa wodą, aż przesącz będzie miał odczyn obojętny. Surowy produkt oczyszcza się na drodze krystalizacji z alkoholu metylowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 12,0g (88%) 1,3-dinitrobenzenu w postaci białego lub białozółtego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [9]

## 4-NITROZOFENOL



p-nitrozofenol

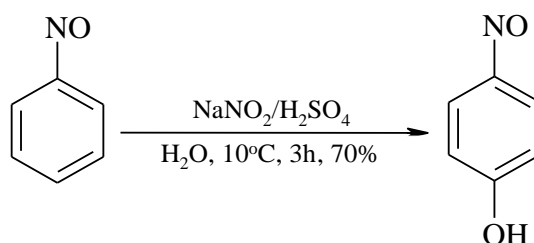
$C_6H_5NO_2$

CAS: 104-91-6

MW: 123,11;  $t_f$  [13]: 120<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [13]: 8,92 (br, 1H<sub>OH</sub>); 7,79 (1H); 7,24 (1H); 6,54 (1H); 6,50 (1H)

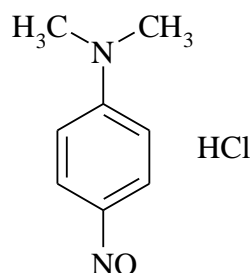
**Otrzymywanie:**



W zlewce o pojemności 1000cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w termometr, umieszcza się 400,0g drobno pokruszonego lodu, 88,0g (47,8cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI), a następnie całość oziębia się do temperatury 1-2<sup>0</sup>C. Mieszając, wkrapla się roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 23,5g fenolu, 10,0g wodorotlenku sodu oraz 20,5g azotanu (III) sodu w 200cm<sup>3</sup> wody destylowanej. W czasie dozowania temperatura powinna wzrosnąć do 10<sup>0</sup>C. Po zakończeniu dozowania mieszaninę odstawia się na 2 godziny, po czym odsącza wydzielony produkt na lejku Büchnera, przemywa wodą z drobno pokruszonym lodem, a uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 21,5g (70%) 4-nitrozofenolu w postaci kremowego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [13], [14]

## CHLOROWODOREK 4-NITROZO-N,N-DIMETYLOANILINY



chlorowodorek p-nitrozo-N,N-dimetyloaniliny, chlorowodorek (4-nitrozo)-fenyldimetyloaminy

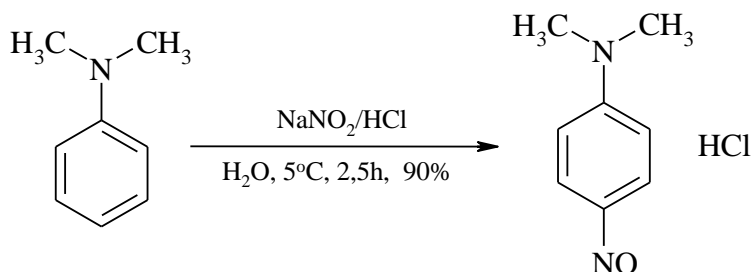
$C_8H_{10}N_2O \cdot HCl$

CAS: 138-89-6

MW: 186,62;  $t_f$  [15]: 78,6-80,6 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [16]: 7,35 (s, 2H); 6,20 (d, 2H); 2,95 (s, 6H)

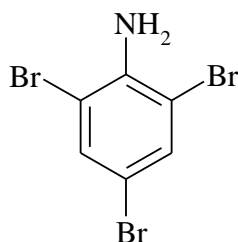
### Otrzymywanie:



W trójzycznej kolbie okrągłodennej o pojemności 250cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło mechaniczne i wkraplacz umieszcza się 6,1g N,N-dimetyloaniliny, 20,2g (11,0cm<sup>3</sup>) stężonego 38% kwasu solnego oraz 25,0g drobno potłuczonego lodu. Intensywnie mieszając i schładzając w łaźni lodowej mieszaninę reakcyjną, wkrapla się roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 3,6g azotanu (III) sodu w 25,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej z taką prędkością, aby temperatura nie przekraczała 5 $^{\circ}C$ . Szybkość dozowania należy również zmniejszyć, jeżeli zostanie zaobserwowane wydzielenie tlenków azotu. Po zakończeniu wkraplania całość miesza się przez 2 godziny w temperaturze 5 $^{\circ}C$ . Wytrącony osad odfiltrowuje się na lejku Büchnera, przemywa małą ilością zimnej wody oraz 20,0cm<sup>3</sup> alkoholu etylowego, po czym uzyskany produkt suszy się na powietrzu. Otrzymuje się 8,0g (90%) chlorowodoru 4-nitrozodimetyloaniliny w postaci żółtego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [17]

## 2,4,6-TRIBROMOANILINA



1-amino-2,4,6-tribromobenzen

$C_6H_4NBr_3$

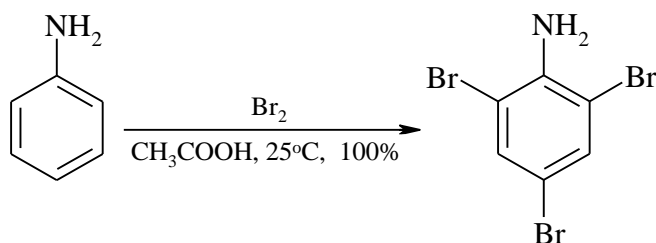
CAS:147-82-0

MW: 329,82;  $t_f$  [18]: 124-126<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [19]: 7,50 (s, 2H); 4,56 (s, 2H)

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [19]:141,5; 133,9; 108,9

### Otrzymywanie:

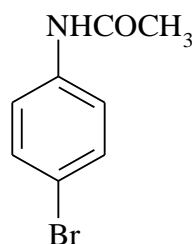


W zlewce o pojemności 250cm<sup>3</sup> umieszcza się 10,0g aniliny w 42,0g (40cm<sup>3</sup>) lodowatego kwasu octowego. Do mieszaniny dodaje się, za pomocą wkraplacza, roztwór 60,0g (19,0cm<sup>3</sup>) bromu w 21,0g (20,0cm<sup>3</sup>) lodowatego 100% kwasu octowego. Podczas wkraplania bromu zawartość zlewki należy chłodzić w wodzie, gdyż reakcja jest egzotermiczna. Po reakcji produkt ma konsystencję pasty i barwę ciemnopomarańczową. Mieszaninę przenosi się do 200cm<sup>3</sup> wody destylowanej, a wydzielony osad odsącza, przemywa wodą i osusza. Surowy produkt oczyszcza się na drodze krystalizacji z alkoholu metylowego lub alkoholu 2-propylowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 35,0g (ok. 100%) 2,4,6-tribromoaniliny w postaci beżowego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [6]



## 4-BROMOACETANILID



p-bromoacetanilid, N-(4-bromofenylo)-acetamid

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>NOBr

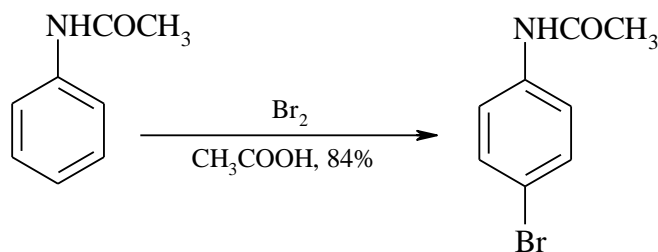
CAS: 103-88-8

MW: 214,06; t<sub>f</sub> [20]: 164-166<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [20]: 7,35-7,30 (m, 5H); 2,08 (s, 3H)

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [20]: 168,3; 136,8; 131,8; 121,3; 116,8; 24,5

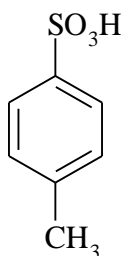
### Otrzymywanie:



W kolbie stożkowej o pojemności 350cm<sup>3</sup> sporządza się roztwór 6,7g drobno sproszkowanego acetanilidu w 21,0g (20,0cm<sup>3</sup>) lodowatego 100% kwasu octowego. W drugiej kolbie stożkowej miesza się 8,5g bromu (2,7cm<sup>3</sup>) z 10,5g (10,0cm<sup>3</sup>) lodowatego 100% kwasu octowego. Roztwór bromu przenosi się do wkraplacza zamocowanego nad kolbą stożkową. Kolbę tą umieszcza się w zimnej wodzie i wkrapla powoli roztwór bromu, stale wstrząsając. Mieszaninę reakcyjną pozostawia się w temperaturze pokojowej, wstrząsając nią od czasu do czasu przez 30 minut, następnie wylewa do 200,0cm<sup>3</sup> wody, a kolbę przemywa około 500,0cm<sup>3</sup> wody. Jeśli mieszanina jest wyraźnie zabarwiona, to należy, mieszając energicznie, dodać tyle roztworu disiarczynu sodu, aby usunąć zabarwienie. Wydzielający się krystaliczny osad odsąca się na lejku Büchnera, przemywa starannie zimną wodą i odciska możliwie dokładnie szerokim szklanym korkiem. Surowy produkt oczyszcza się na drodze krystalizacji z rozcieńczonego alkoholu metylowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 9,0g (84%) 4-bromoacetanilidu w postaci beżowego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [6]

## KWAS 4-TOLUENOSULFONOWY



kwas p-toluenosulfonowy, kwas 4-metylobenzenosulfonowy

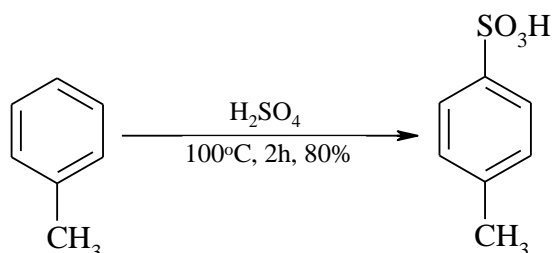
$C_7H_8SO_3$

CAS: 6192-52-5 (monohydrat), 104-15-4 (bezwodny)

MW: 173,28;  $t_f$ [6]:  $106^{\circ}C$ ;  $t_w$ [6]:  $185^{\circ}C$  (rozkład)

$^1H$  NMR (ppm) [6]: 7,583 (m, 2H); 7,239 (m, 2H); 2,303 (s, 3H)

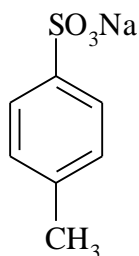
**Otrzymywanie:**



W kolbie okrągłodennej o pojemności  $50\text{cm}^3$ , zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się  $9,2\text{g}$  ( $10,6\text{cm}^3$ ) toluenu, a następnie dodaje  $10,6\text{g}$  ( $5,8\text{cm}^3$ ) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI). Zawartość kolby ogrzewa się pod dygestorium, aż do zaniku warstwy toluenu (około 1,5 godziny). W przypadku użycia większych ilości reagentów stosuje się nasadkę azeotropową, a reakcję prowadzi się do zebrania odpowiedniej ilości wody. Po wystudzeniu dolewa się około  $8,7\text{g}$  ( $10,0\text{cm}^3$ ) toluenu. Surowy produkt odsącza się, oczyszcza na drodze krystalizacji z chloroformu, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się  $15,5\text{g}$  (80%) kwasu 4-toluenosulfonowego w postaci białego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [6]

## 4-TOLUENOSULFONIAN SODU



p-toluenosulfonian sodu, sól sodowa kwasu 4-toluenosulfonowego

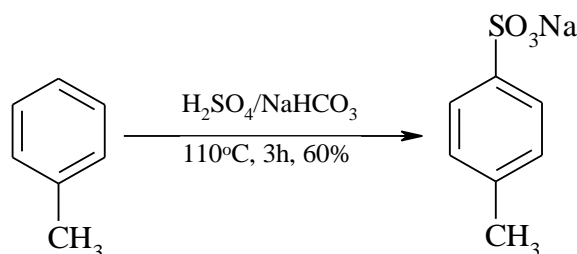
$C_7H_7SO_3Na$

CAS: 657-84-1

MW: 194,18;  $t_f$ :  $>300^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $D_2O$ , ppm) [21]: 7,71 (d,  $J=7,3Hz$ , 1H); 7,39 (d,  $J=7,3Hz$ , 1H); 6,76 (d,  $J=7,9Hz$ , 1H); 5,63 (d,  $J=7,9Hz$ , 1H); 1,55 (s, 3H)

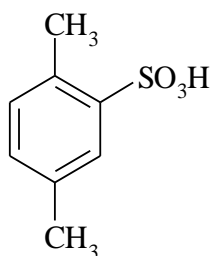
### Otrzymywanie:



W kolbie okrągłodennej o pojemności  $100cm^3$ , zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszcza się 9,1g ( $10,5cm^3$ ) toluenu, a następnie dodaje 10,3g ( $5,6cm^3$ ) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI). Zawartość kolby ogrzewa się pod dygestorium, aż do zaniku warstwy toluenu (około 1,5 godziny). Mieszaninę studzi się, a następnie wlewa do  $40,0cm^3$  zimnej wody. Wytrącone produkty uboczne oddziela się na lejku Büchnera. Do przesączu w dużej zlewce dodaje się małymi porcjami 5,0g wodorowęglan sodu. Następnie, roztwór ogrzewa się do wrzenia, wysala i sący na gorąco. Po ochłodzeniu krystaliczny osad odsącza się i ponownie krystalizuje z  $40,0cm^3$  wody destylowanej z dodatkiem chlorku sodu i węglem aktywnym. Z ochłodzonego przesączu otrzymuje się uwodnione kryształy, które należy rozetrzeć i wysuszyć na powietrzu. Uzyskany produkt jest zanieczyszczony chlorkiem sodu, który należy usunąć przez ekstrakcję wrzącym alkoholem metylovym w aparacie Soxhleta. Otrzymuje się 15,5g (60%) 4-toluenosulfonianu sodu w postaci beżowego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [22]

## KWAS 2,5-DIMETYLOBENZENOSULFONOWY



kwas p-ksylenosulfonowy

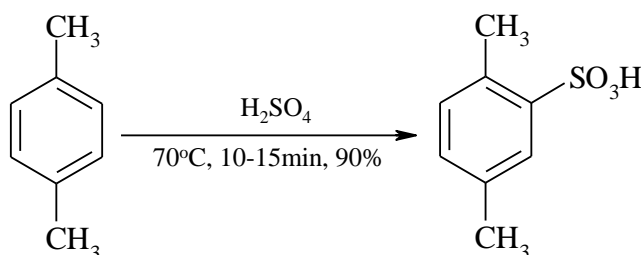
$C_8H_9SO_3$

CAS: 66905-17-7 (monohydrat), 609-54-1 (bezwodny)

MW: 185,22;  $t_f$  [23]: 82°C

$^1H$  NMR (ppm) [21]: 7,583 (m, 2H); 7,239 (m, 2H); 2,303 (s, 3H)

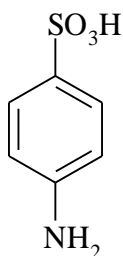
**Otrzymywanie:**



W kolbie okrągłodennej o pojemności 100cm<sup>3</sup> umieszcza się 5,1g (6,0cm<sup>3</sup>) 1,4-dimetylobenzenu, a następnie dodaje 18,4g (10,0cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI), mieszając zawartość delikatnie mieszadłem magnetycznym. Kolbkę umieszcza się w łaźni wodnej o temperaturze 70°C i ogrzewa przez 10-15 minut pod chłodnicą zwrotną, ostrożnie mieszając zawartość. Reakcja jest zakończona w chwili zniknięcia warstwy ksyłenu z powierzchni kwasu. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej zawartość kolby przenosi się do zlewki o pojemności 100cm<sup>3</sup>, ostrożnie dodaje 5,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, a następnie oziębia w łaźni lodowej z solą kuchenną. Wytrącony osad odsącza się przez szklany lejek ze spiekim. Otrzymuje się 8,3g (90%) kwasu 2,5-dimetylosulfonowego w postaci krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [22], [23]

## KWAS SULFANILOWY



kwas 4-aminobenzenosulfonowy, kwas p-aminobenzenosulfonowy

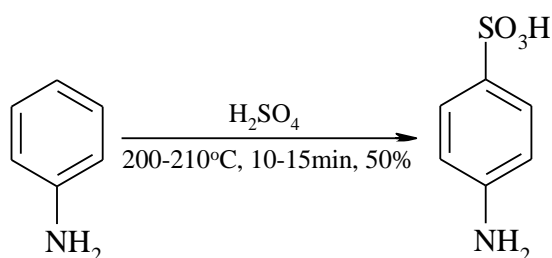
$C_6H_7NSO_3$

CAS: 121-57-3

MW: 173,19;  $t_f$  [24]: 288<sup>0</sup>C (rozkład)

<sup>1</sup>H NMR (DMSO- $d_6$ , ppm) [24]: 7,405-7,385 (d, J=8Hz, 3H); 6,730-6,710 (d, J=8Hz, 4H)

**Otrzymywanie:**

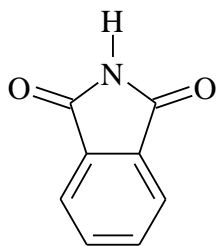


W parownicy umieszcza się 49,7g (27,0cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI), a następnie powoli dodaje 15,0g (14,7cm<sup>3</sup>) aniliny, ciągle mieszając. Parownicę ogrzewa się na siatce azbestowej do temperatury 200-210<sup>0</sup>C i utrzymuje przez 5-10 minut. Zawartość parownicy cały czas należy mieszać, następnie zostawia się ją do lekkiego wystudzenia (do 150<sup>0</sup>C), po czym wlewa się do 200cm<sup>3</sup> zimnej wody. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia, do momentu rozpuszczenia całego osadu (w razie konieczności należy dodać więcej wody), zadaje węglem aktywnym, i odstawia do ponownego wysuszenia. Uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 15,0g (50%) kwasu sulfanilowego w postaci bezbarwnego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [9]

## **2. ZWIĄZKI HETEROCYKLICZNE**

## FTALIMID



izoindolo-1,3-dion

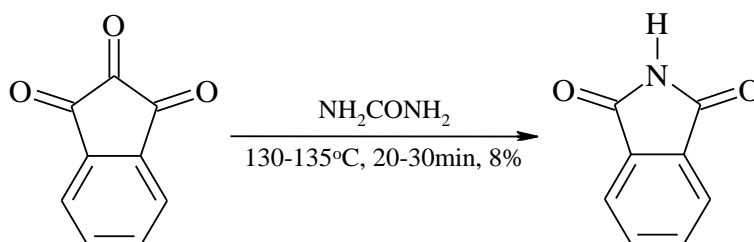
$C_8H_5NO_2$

CAS: 136918-14-4

MW: 147,13;  $t_f$  [106]: 232-234 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , ppm) [106]: 7,90-7,87 (m, 4H); 10,83 (s, 1H)

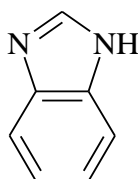
### Otrzymywanie:



W kolbie okrągłodennej o pojemności 250cm<sup>3</sup> z długą szyją umieszcza się 15,0g bezwodnika ftalowego, zmieszanego dokładnie z 3,0g mocznika, a następnie ogrzewa w łaźni olejowej w temperaturze 130-135 $^{\circ}C$ . Po stopieniu rozpoczyna się reakcja, której towarzyszy intensywne pienienie, powodujące po około 10-20 minutach trzykrotny wzrost objętości mieszaniny. Jednocześnie, następuje wzrost temperatury wewnątrz kolby do 150-160 $^{\circ}C$ , po czym mieszanina zestala się. Przerywa się wtedy ogrzewanie i pozostawia do ostygnięcia. Następnie, po dodaniu 12,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, rozdrabnia się zastygniętą mieszaninę, odsącza, przemywa małą ilością wody destylowanej, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 13,0g (88%) ftalimidu w postaci białego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [25]

## BENZIMIDAZOL



1,3-benzodiazol, 1*H*-benzimidazol

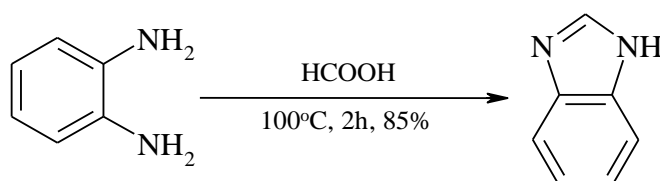
C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>

CAS: 51-17-2

MW: 118,14; *t*<sub>f</sub> [27]: 171-172<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [27]: 7,22–7,59 (m, 4H); 5,0 (s, 1H); 2,51 (s, 1H)

### Otrzymywanie:

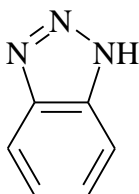


W kolbie okrągłodennej o pojemności 250 cm<sup>3</sup> umieszcza się 5,4g 1,2-fenylenodiaminę, a następnie dodaje 3,5g stężonego 90% kwasu mrówkowego (3,2cm<sup>3</sup>). Mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 100<sup>0</sup>C przez 2 godziny, następnie chłodzi się i, stale mieszając zawartość kolby, powoli dodaje 10% wodny roztwór wodorotlenku sodu do uzyskania odczynu słabo alkalicznego wobec papierka Kongo. Surowy benzimidazol odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywa lodowatą wodą, dobrze odciska i ponownie przemywa 5,0cm<sup>3</sup> zimnej wody. Surowy produkt oczyszcza się na drodze krystalizacji z wody destylowanej, następnie sączy się i powoli chłodzi do temperatury około 10<sup>0</sup>C. Wykrystalizowany osad przemywa się 5,0cm<sup>3</sup> zimnej wody, po czym suszy w temperaturze 100<sup>0</sup>C. Otrzymuje się 5,0g (85%) benzimidazolu w postaci jasnobrązowego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [6]



## BENZOTRIAZOL



BTA

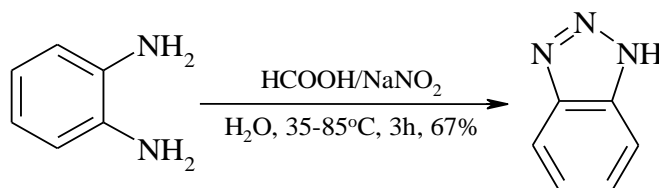
$C_6H_5N_3$

CAS: 95-14-7

MW: 119,12;  $t_f$  [28]: 99-100°C

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [29]: 7,95–7,92 (m, 2H); 7,48-7,45 (m, 2H); 7,26 (s, 1H)

**Otrzymywanie:**

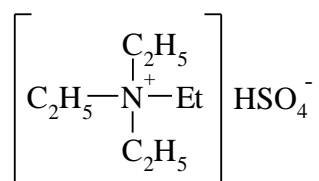


W zlewce o pojemności 150cm<sup>3</sup> umieszcza się 10,8g 1,2-fenylenodiaminę, a następnie dodaje 12,1g (11,5cm<sup>3</sup>) lodowatego 100% kwasu octowego i 30,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. W razie trudności z uzyskaniem klarownego roztworu mieszaninę należy nieco ogrzać. Roztwór chłodzi się do temperatury 15°C, po czym, wkrapla roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 7,5 g azotanu (III) sodu w 15,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, mieszając intensywnie zawartość naczynia za pomocą mieszadła magnetycznego. Mieszanina samorzutnie ogrzewa się i w ciągu 2-3 minut osiąga temperaturę 85°C, następnie zaczyna stygnąć, przy czym zmiana ulega barwa mieszaniny z intensywnie czerwonej na jasnobrązową. Zawartość zlewki miesza się jeszcze przez 15 minut. W tym czasie temperatura obniża się do 35-40°C. Mieszaninę oziębia się jeszcze bardziej zanurzając zlewkę w łaźni lodowej z solą kuchenną na okres 30 minut. Wydzielony jasnobrązowy osad odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem i przemywa trzema 30,0cm<sup>3</sup> porcjami wody z lodem. Następnie, surowy produkt rozpuszcza się w 130,0cm<sup>3</sup> wrzącej wody, dodaje węgla aktywnego, sączy, a przesącz pozostawia, do ostygnięcia. Gdy temperatura spadnie do około 50°C zaszczepia się roztwór kilkoma kryształami surowego benzotriazolu. Mieszaninę pozostawia się, aby powoli osiągnęła temperaturę pokojową celem uniknięcia wydzielania się związku w postaci oleju, po czym bardziej oziębia w łaźni lodowej z solą kuchenną, powstały produkt odsącza, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 8,0g (67%) benzotriazolu w postaci słomkowożółtych igieł.

Źródło przepisu preparatywnego: [6]

### **3. CIECZE JONOWE**

## WODOROSIARCZAN TRIETYLOAMONIOWY



TEAS, [TEA]HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, [Et<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>]HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>

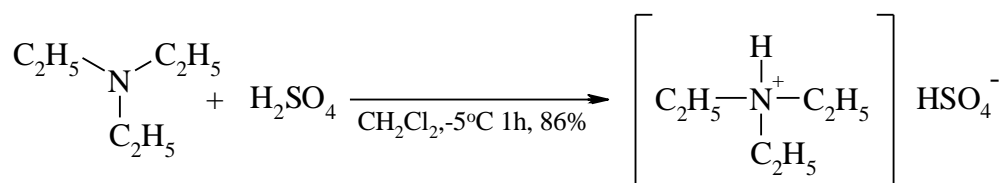
C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N·HO<sub>4</sub>S

CAS: 54272-29-6

MW: 199,09; t<sub>f</sub> [21]: 90°C,

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [30]: 5,04 (s, 1H); 3,16 (m, 6H); 1,3 (t, 9H);

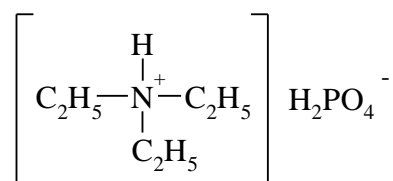
### Otrzymywanie:



W trójszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 50cm<sup>3</sup>, znajdującej się w łaźni lodowej z solą kuchenną, zaopatrzonej we wkraplacz i termometr oraz mieszadło magnetyczne, umieszcza się kolejno 5,1g (7,0cm<sup>3</sup>) trietyloaminy oraz 39,8g (30,0cm<sup>3</sup>) dichlorometanu. Utrzymując temperaturę poniżej -5°C do mieszaniny dodaje się kroplami 4,9g (2,7cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI). Od momentu wkroplenia całości kwasu zawartość kolby miesza się jeszcze w temperaturze pokojowej przez 60 minut. Po upływie tego czasu mieszaninę przemywa się 14,3g (20,0cm<sup>3</sup>) eteru dietylowego, a następnie pozostałość suszy pod próżnią. Produkt jest higroskopijny i należy go przechowywać w szczelnie zamykanym, zaizolowanym parafilmem, naczyniu. Otrzymuje się 8,6g (86%) wodorosiarczuanu trietyloamoniowego w postaci białej krystalicznej masy.

Źródło przepisu preparatywnego: [30]

## DIWODOROFOSFORAN TRIETYLOAMONIOWY



TEAP,  $[\text{TEA}]\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $[\text{Et}_3\text{NH}^+]\text{H}_2\text{PO}_4^-$

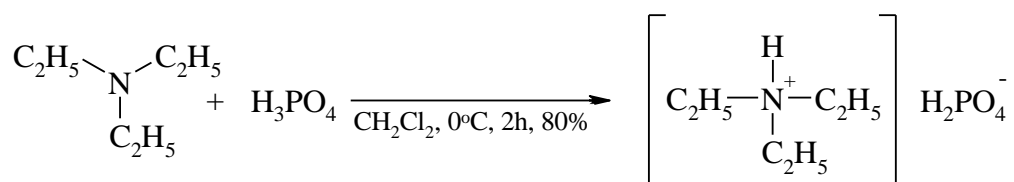
$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}\cdot\text{H}_2\text{O}_4\text{P}$

CAS: 35365-94-7

MW: 199.19;  $t_f$  [21]:  $92^\circ\text{C}$ ,

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , ppm) [30]: 6,37 (s, 1H); 3,06 (m, 6H); 1,18 (t, 9H)

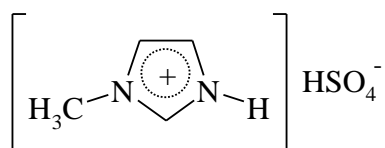
**Otrzymywanie:**



W trójszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności  $50\text{cm}^3$ , znajdującej się w łaźni lodowej z solą kuchenną, zaopatrzonej we wkraplacz i termometr oraz mieszadło magnetyczne, umieszcza się kolejno  $5,1\text{g}$  ( $7,0\text{cm}^3$ ) trietyloaminy oraz  $39,8\text{g}$  ( $30,0\text{cm}^3$ ) dichlorometanu. Utrzymując temperaturę poniżej  $0^\circ\text{C}$  do mieszaniny dodaje się kroplami  $4,9\text{g}$  ( $2,6\text{cm}^3$ ) stężonego 85% kwasu fosforowego (V). Od momentu wkroplenia całości kwasu zawartość kolby miesza się jeszcze w temperaturze pokojowej przez 2 godziny. Po upływie tego czasu mieszaninę przemywa się  $14,3\text{g}$  ( $20,0\text{cm}^3$ ) eteru dietylowego, a następnie pozostałość suszy pod próżnią. Produkt jest higroskopijny i należy go przechowywać w szczelnie zamykanym, zaizolowanym parafilmem, naczyniu. Otrzymuje się  $8,0\text{g}$  (80%) wodorosiarczanu trietyloamoniowego.

Źródło przepisu preparatywnego: [30]

## WODOROSIARCZAN METYLOIMIDAZOLIOWY



[HMIM]<sup>+</sup>HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S

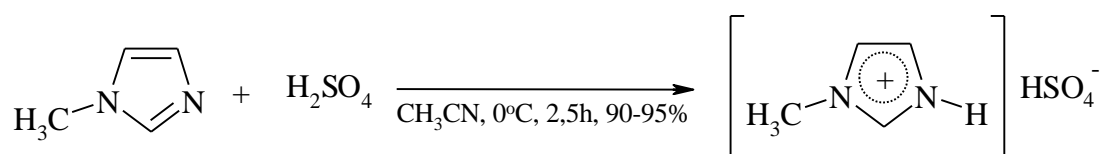
CAS: 681281-87-8

MW: 180,18; t<sub>f</sub> [6]: 39<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (D<sub>2</sub>O, ppm) [31]: 7,97 (s, 1H); 6,77 (s, 2H); 3,21 (s, 3H)

<sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm) [31]: 134,18; 121,83; 118,18; 34,27

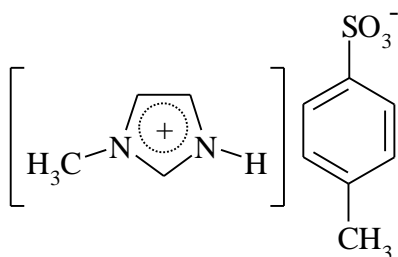
### Otrzymywanie:



W trójszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 50cm<sup>3</sup>, znajdującej się w łaźni lodowej z solą kuchenną, zaopatrzonej we wkraplacz i termometr oraz mieszadło magnetyczne, umieszcza się kolejno 3,3g (3,2cm<sup>3</sup>) 1-metyloimidazolu oraz 7,9g (10,0cm<sup>3</sup>) acetonitrylu. Utrzymując temperaturę poniżej 0<sup>0</sup>C do mieszaniny dodaje się kroplami 3,9g (2,1cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI). Od momentu wkroplenia całości kwasu zawartość kolby miesza się jeszcze przez 30 minut w łaźni lodowej z solą kuchenną, po czym usuwa ją i mieszaninę reakcyjną miesza kolejne 2 godziny w temperaturze pokojowej. Po upływie tego czasu mieszaninę przemywa się dwiema porcjami 7,2g (10,0cm<sup>3</sup>) eteru dietylowego, a następnie pozostałość suszy pod próżnią. Produkt jest higroskopijny i należy go przechowywać w szczelnie zamykanym, zaizolowanym parafilmem, naczyniu. Otrzymuje się 6,5-6,8g (90-95%) wodorosiarczanu metyloimidazoliowego.

Źródło przepisu preparatywnego: [32]

## 4-TOLUENOSULFONIAN METYLOIMIDAZOLIOWY



[HMIM]TSA

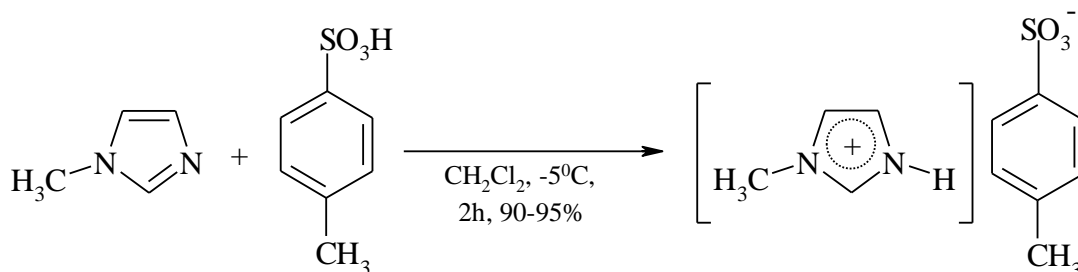
$C_{11}H_{14}N_2SO_3$

CAS: 63458-90-2

MW: 254,30;  $t_f$  [33]: 83-85 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $D_2O$ , ppm) [34]: 14,5 (bs, 1H); 9,07 (s, 1H); 7,67 (m, 2H), 3,86 (s, 3H)

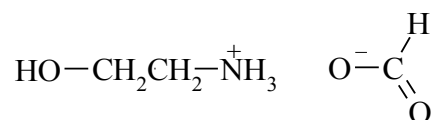
### Otrzymywanie:



W trójszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 50cm<sup>3</sup>, znajdującej się w łaźni lodowej z solą kuchenną, zaopatrzonej we wkraplacz i termometr oraz mieszadło magnetyczne, umieszcza się kolejno 3,3g (3,2cm<sup>3</sup>) 1-metyloimidazolu oraz 39,8g (30,0cm<sup>3</sup>) dichlorometanu. Utrzymując temperaturę poniżej -5 $^{\circ}C$  do mieszaniny dodaje się kroplami 6,9g kwasu 4-toluenosulfonowego. Od momentu wkroplenia całości kwasu zawartość kolby miesza się jeszcze w temperaturze pokojowej przez 2 godziny. Po upływie tego czasu mieszaninę przemywa się 14,3g (20,0cm<sup>3</sup>) eteru dietylowego, a następnie pozostałość suszy pod próżnią. Produkt jest higroskopijny i należy go przechowywać w szczelnie zamykanym, zaizolowanym parafilmem, naczyniu. Otrzymuje się 8,7g (86%) wodorosiarczanu trietyloamoniowego.

Źródło przepisu preparatywnego: [30]

## MRÓWCZAN ETANOLOAMINY



2-HEAF, metanian etanoloaminy

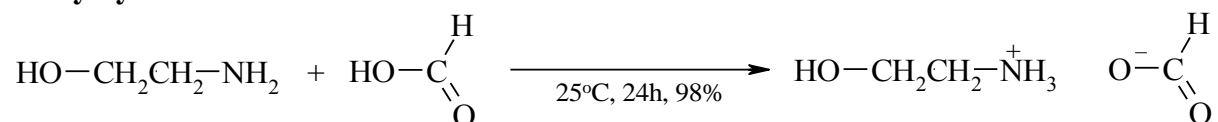
$\text{C}_2\text{H}_9\text{NO}_3$

CAS:

MW: 107,11;  $d^{30}$  [35]: 1,204 g/cm<sup>3</sup>;  $t_f$  [35]: -80°C

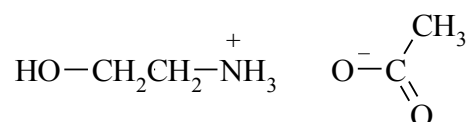
<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm) [35]: 8,4 (s, 1H); 6,9-7,7 (m, 4H); 3,5 (t, 2H); 2,8 (t, 2H)

**Otrzymywanie:**



W trójszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 50cm<sup>3</sup>, znajdującej się w łaźni lodowej z solą kuchenną, zaopatrzonej we wkraplacz i termometr oraz mieszadło magnetyczne, umieszcza się 12,0g (12,1cm<sup>3</sup>) etanoloaminy. Utrzymując temperaturę poniżej 0°C do mieszaniny dodaje się kroplami 9,3g (7,6cm<sup>3</sup>) stężonego 100% kwasu mrówkowego, tak by temperatura nie wzrastała zbyt gwałtownie i nie przekroczyła 15°C. Od momentu wkroplenia całości kwasu zawartość kolby miesza się jeszcze przez 24 godziny w temperaturze pokojowej. Po upływie tego czasu mieszaninę przemywa się dwiema porcjami 7,2g (10,0cm<sup>3</sup>) eteru dietylowego, a następnie pozostałość suszy pod próżnią. Produkt jest higroskopijny i należy go przechowywać w szczelnie zamykanym, zaizolowanym parafilmem, naczyniu. Otrzymuje się 21,0g (98%) mrówczanu etanoloaminy. Źródło przepisu preparatywnego: [30], [32], [36]

## OCTAN ETANOLOAMINY



2-HEAA, etanian etanoloaminy

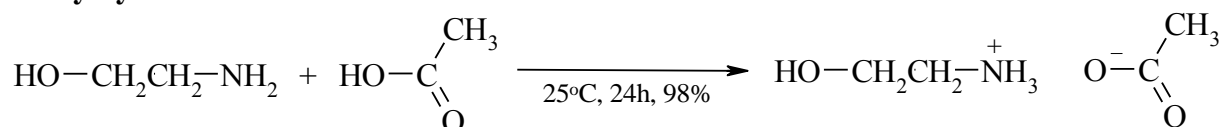
$\text{C}_2\text{H}_7\text{NO} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$

CAS: 54300-24-2

MW: 121,14;  $d^{30}$  [35]: 1,120g/cm<sup>3</sup>;  $t_f$  [35]: -71°C

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm) [37]: 8,1 (4H); 3,0 (m, 2H); 3,1 (m, 2H); 2,0 (s, 3H)

**Otrzymywanie:**



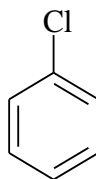
W trójszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 50cm<sup>3</sup>, znajdującej się w łaźni lodowej z solą kuchenną, zaopatrzonej we wkraplacz i termometr oraz mieszadło magnetyczne umieszcza się 6,0g (6,1cm<sup>3</sup>) etanoloaminy. Utrzymując temperaturę poniżej 10°C do mieszaniny dodaje się kroplami 6,0g (5,7cm<sup>3</sup>) stężonego 100% kwasu mrówkowego, tak by temperatura nie wzrastała zbyt gwałtownie i nie przekroczyła 15°C. Od momentu wkroplenia całości kwasu zawartość kolby miesza się jeszcze przez 24 godziny w temperaturze pokojowej. Po upływie tego czasu mieszaninę przemywa się dwiema porcjami 7,2g (10,0cm<sup>3</sup>) eteru dietylowego, a następnie pozostałość suszy pod próżnią. Produkt jest higroskopijny i należy go przechowywać w szczelnie zamykanym, zaizolowanym parafilmem, naczyniu. Otrzymuje się 11,9g (98%) octanu etanoloaminy.

Źródło przepisu preparatywnego: [30], [32], [37]



## **4. PRZEKSZTAŁCENIA SOLI DIAZONIOWYCH**

## CHLOROBENZEN



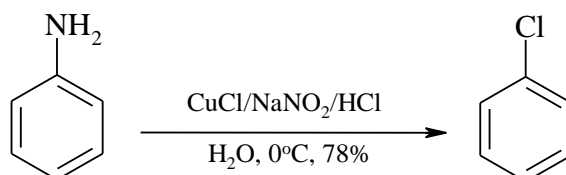
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl

CAS: 108-90-7

MW: 112,56; d<sup>30</sup> [44]: 1,0951g/cm<sup>3</sup>; t<sub>f</sub> [45]: -45<sup>0</sup>C; t<sub>w</sub> [45]: 131<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [46]: 7,28 (t, 1H)

### Otrzymywanie:



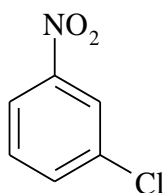
W kolbie okrągłodennej o pojemności 1000cm<sup>3</sup> umieszcza się kolejno 62,5g pięciowodnego siarczanu (VI) miedzi (II), 17,5g chlorku sodu oraz 20,1cm<sup>3</sup> wody destylowanej i ogrzewa, aż do rozpuszczenia. Do gorącego roztworu dodaje się, mieszając, 13,0g wodorosiarczanu (IV) sodu i roztwór powstały przez rozpuszczenie 8,0g wodorotlenku sodu w 100,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Po oziębieniu dekantuje się roztwór z nad bezbarwnego chlorku miedzi (I) i przemywa osad dwukrotnie zimną wodą, zakwaszoną kwasem siarkowym (VI), a następnie rozpuszcza w 118,0g (100,0cm<sup>3</sup>) stężonego 38% kwasu solnego i ponownie oziębia do temperatury 0<sup>0</sup>C.

W trójszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 250cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w mieszadło, termometr i wkraplacz, umieszcza się kolejno 51,0cm<sup>3</sup> wody, 60,2g (51,0cm<sup>3</sup>) stężonego 38% kwasu solnego, a następnie dodaje 18,6g (18,2cm<sup>3</sup>) aniliny. Do oziębionego w łaźni lodowej z solą kuchenną do temperatury 0<sup>0</sup>C roztworu wkrapla się powoli, mieszając, oziębiony roztwór 14,5g azotanu (III) sodu w 30,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, utrzymując temperaturę mieszaniny poniżej 5<sup>0</sup>C. Dodawanie roztworu azotanu przerywa się po uzyskaniu trwałego niebieskiego zabarwienia papierka jodoskrobiowego.

Do kolby z roztworem chlorku miedzi (I) wlewa się, mieszając, otrzymany zimny roztwór soli diazoniowej, po czym usuwa się łaźnię chłodzącą i pozostawia mieszaninę do ostygnięcia w temperaturze pokojowej. W celu zakończenia reakcji mieszaninę ogrzewa się, mieszając, w łaźni wodnej do temperatury 60<sup>0</sup>C, aż do zaprzestania wydzielania się azotu. Następnie, kolbę zaopatruje się w nasadkę do destylacji z parą wodną i oddestylowuje chlorobenzen oraz wodę. Surowy chlorobenzen oddziela się w rozdzielaczu od warstwy wodnej, przemywa roztworem 2,0g wodorotlenku sodu w 18,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej oraz taką samą ilością stężonego kwasu siarkowego (IV), a następnie wodą, po czym suszy nad bezwodnym siarczanem (VI) magnezu. Po osuszeniu destyluje się, zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 131-133<sup>0</sup>C. Otrzymuje się 17,5g (78%) chlorobenzenu w postaci bezbarwnej cieczy o charakterystycznym zapachu migdałów.

Źródło przepisu preparatywnego: [25]

### 3-CHLORONITROBENZEN



m-chloronitrobenzen, 3-nitrochlorobenzen, m-nitrochlorobenzen

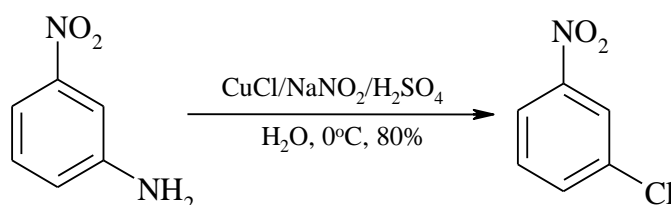
$C_6H_4NO_2Cl$

CAS: 121-73-3

MW: 157,56;  $t_f$  [2]: 46-47 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [2]: 8,24-8,23 (t, 1H); 8,15-8,13 (q, 1H); 7,70-7,68 (q, 1H); 7,53-7,50 (t, 1H)

#### Otrzymywanie:



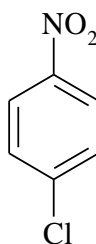
W kolbie okrągłodennej o pojemności 500cm<sup>3</sup> rozpuszcza się na gorąco 24,9g pięciowodnego siarczanu (VI) miedzi (II) w 80,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Następnie, dodaje się kolejno 8,8g chlorku sodu oraz roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 6,4g siarczanu (IV) sodu w 20,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, całość intensywnie mieszając. Wytrącony osad przemywa się wodą, dekantuje i rozpuszcza w 47,2g (40,0cm<sup>3</sup>) stężonego 38% kwasu solnego. Ze względu na wrażliwość soli miedziowej na działanie powietrza, kolbę należy szczelnie zamknąć.

Osobno, w zlewce o pojemności 100cm<sup>3</sup> rozpuszcza się 10,4g 3-nitroaniliny w 9,3cm<sup>3</sup> 15% kwasu solnego. Kolbę umieszcza się w łaźni chłodzącej, i gdy temperatura jej zawartości spadnie poniżej 5 $^{\circ}C$  dodaje się, mieszając, roztwór 5,2g azotanu (III) sodu w 15,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Podczas dozowania temperatura nie powinna przekroczyć 5 $^{\circ}C$ . Pod koniec dodawania przeprowadza się próbę z papierkiem jodoskrobiowym na obecność wolnego kwasu azotowego (III).

Jeżeli w czasie rozpuszczania aminy w kwasie mineralnym wytrącają się osady, diazowanie prowadzi się w zawieszynie. Roztwór ten dodaje się szybko, mieszając, do znajdującego się w kolbie roztworu soli miedziowej. Ważne jest, aby podczas mieszania roztworów temperatura reakcji wynosiła około 0 $^{\circ}C$ . Następnie, mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w łaźni wodnej, pod chłodnicą zwrotną, do czasu zaprzestania wydzielania się azotu. Produkt reakcji oddestylowuje się z parą wodną, aż do uzyskania klarowanego roztworu. Wydzielony po oziębieniu osad oddziela się przez dekantację, przemywa 1% wodnym roztworem wodorotlenku sodu, ogrzanym do temperatury 50 $^{\circ}C$ , celem usunięcia powstałego równocześnie fenolu, i sączy. Oddzielony osad przemywa się małą ilością wody, po czym suszy na powietrzu. Surowy produkt można oczyścić na drodze krystalizacji z alkoholu metylowego. Otrzymuje się 9,5g (80%) 3-chloronitrobenzenu w postaci jasnożółtego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [25]

## 4-CHLORONITROBENZEN



p-chloronitrobenzen, 4-nitrochlorobenzen, p-nitrochlorobenzen

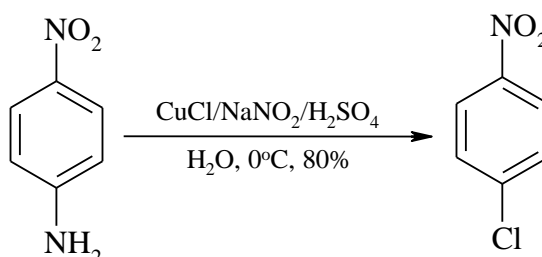
$C_6H_4NO_2Cl$

CAS: 100-00-5

MW: 157,56;  $t_f$  [47]: 81-83 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [47]: 8,21-8,17 (m, 2H), 7,54-7,27 (m, 2H)

### Otrzymywanie:



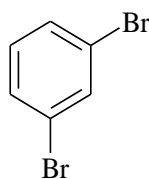
W kolbie okrągłodennej o pojemności 500cm<sup>3</sup> rozpuszcza się na gorąco 24,9g pięciowodnego siarczanu (VI) miedzi (II) w 80,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Następnie, dodaje się kolejno 8,8g chlorku sodu oraz roztwór 6,4g siarczanu (IV) sodu w 20,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, całość intensywnie mieszając. Wytrącony osad przemywa się wodą, dekantuje i rozpuszcza w 47,2g (40,0cm<sup>3</sup>) stężonego 38% kwasu solnego. Ze względu na wrażliwość soli miedziowej na działanie powietrza, kolbę należy szczelnie zamknąć.

Osobno, w zlewce o pojemności 100cm<sup>3</sup> rozpuszcza się 10,4g 4-nitroaniliny w 9,3cm<sup>3</sup> 15% kwasu solnego. Kolbę umieszcza się w łaźni chłodzącej. Gdy temperatura spadnie poniżej 5 $^{\circ}C$  dodaje się, mieszając, roztwór 5,2g azotanu (III) sodu w 15,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Podczas dozowania temperatura nie powinna przekroczyć 5 $^{\circ}C$ . Pod koniec dodawania przeprowadza się próbę z papierkiem jodoskrobiowym na obecność wolnego kwasu azotowego (III).

Jeżeli w czasie rozpuszczania aminy w kwasie mineralnym wytrącają się osady, diazowanie prowadzi się w zawieszynie. Roztwór ten dodaje się, szybko, mieszając, do znajdującego się w kolbie roztworu soli miedziowej. Ważne jest, aby podczas mieszania roztworów temperatura reakcji wynosiła około 0 $^{\circ}C$ . Następnie, mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w łaźni wodnej, pod chłodnicą zwrotną, do czasu zaprzestania wydzielania się azotu. Produkt reakcji oddestylowuje się z parą wodną, aż do uzyskania klarowanego roztworu. Wydzielony po oziębieniu osad oddziela się przez dekantację, przemywa 1% wodnym roztworem wodorotlenku sodu, ogrzany do temperatury 50 $^{\circ}C$ , celem usunięcia powstałego równocześnie fenolu i sączy. Uzyskany osad przemywa się małą ilością wody, po czym suszy na powietrzu. Surowy produkt można oczyścić na drodze krystalizacji z alkoholu metylowego. Otrzymuje się 12,2g (80%) 4-chloronitrobenzenu w postaci jasnożółtego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [25]

## 1,3-DIBROMOBENZEN



m-dibromobenzen

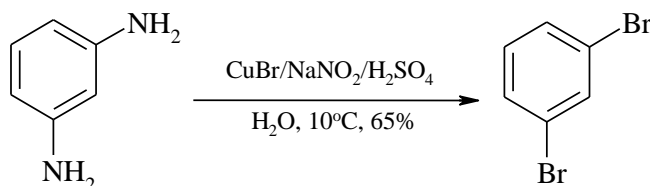
$C_6H_4Br_2$

CAS: 108-36-1

MW: 235,91;  $t_f$  [42]: 84-86 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm)[43]: 7,21 (t, 1H); 7,14 (s, 1H); 7,05 (d, 1H); 6,99 (d, 1H)

**Otrzymywanie:**

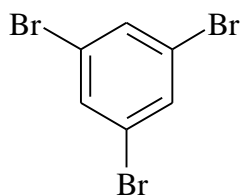


W kolbie okrągłodennej o pojemności 1000cm<sup>3</sup> rozpuszcza się na gorąco 16,0g pięciowodnego siarczanu (VI) miedzi (II) i 39,0g krystalicznego bromku sodu w 50,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, po czym dodaje 7,4g (4,0cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI). Do tak otrzymanej mieszaniny wprowadza się roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 4,0g siarczanu (IV) sodu w 100,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Roztwór odbarwia się i wypada osad bromku miedzi (I). Po oziębieniu mieszaniny, wytrącony osad dekantuje się, przemywa wodą i rozpuszcza w 30,0g (20,0cm<sup>3</sup>) stężonego 48% kwasu borowodorowego. Z powodu wrażliwości soli miedziowej na działanie tlenu z powietrza naczynie zamyka się szczelnie do czasu dalszej przeróbki. W kolbie o pojemności 500cm<sup>3</sup> umieszcza się roztwór 27,0g 4-toluidyny w 200,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, po czym ostrożnie dodaje 49,7g (27,0cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI) i ogrzewa przez 30 minut. Następnie, zawartość kolby oziębia się do temperatury 0-5 $^{\circ}C$  w łaźni lodowej z solą kuchenną. Chłodzenie przyspiesza się, dodając do kolby około 50,0g drobno pokruszonego lodu. Następnie, dodaje się powoli, często wstrząsając, roztwór 17,5g azotanu (III) sodu w 30,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, aż do chwili, gdy w mieszaninie reakcyjnej będzie niewielki nadmiar soli (zabarwienie papierka jodoskrobiowego). Temperaturę mieszaniny utrzymuje się poniżej 10 $^{\circ}C$ .

Do przygotowanego i oziębionego do temperatury 0 $^{\circ}C$  roztworu katalizatora dodaje się zimny roztwór (poniżej 10 $^{\circ}C$ ) soli diazoniowej z taką szybkością, aby temperatura nie przekroczyła 10 $^{\circ}C$ . Po jej dodaniu kolbę ogrzewa się w łaźni wodnej, przy czym uwalnia się azot i produkt reakcji (w przypadku silnego pienienia należy dodać kilka cm<sup>3</sup> eteru dietylowego). Po zakończeniu wydzielania się gazu produkt reakcji oddestylowuje się z parą wodną. Następnie, destylat alkalizuje się 20% wodnym roztworem wodorotlenku sodu, dobrze wytrząsa i oddziela surowy 1,3-dibromobenzen. W celu otrzymania bezbarwnego produktu, związek przemywa się 92,0g (50,0cm<sup>3</sup>, 98%) ciepłego (30 $^{\circ}C$ ) stężonego kwasu siarkowego (VI), potem wodą, roztworem wodorotlenku sodu, i znowu wodą. Jeśli 1,3-dibromobenznen zaczyna krzepnąć, roztwory używane do przemywania należy podgrzać do temperatury 30 $^{\circ}C$ . W ten sposób unika się znacznych strat. Surowy produkt suszy się nad bezwodnym siarczanem (VI) magnezu, lekko ogrzewa, sączy i destyluje przez chłodnicę powietrzną, zbierając frakcję w temperaturze 218-219 $^{\circ}C$ . Otrzymuje się 38,0g (65%) 1,3-dibromobenzenu w postaci jasnobrażowego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [11]

## 1,3,5-TRIBROMOBENZEN



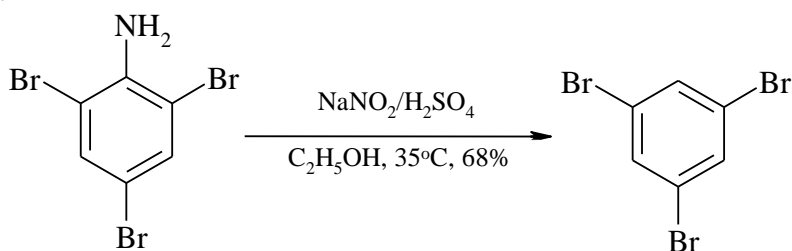
$C_6H_3Br_3$

CAS: 626-39-1

MW: 314,80;  $t_f$  [44]: 121-122 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [45]: 7,80 (s, H)

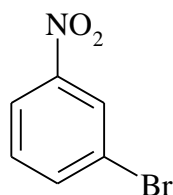
### Otrzymywanie:



W dwuszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 250cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, rozpuszcza się, ogrzewając w łaźni wodnej, 10,0g 2,4,6-tribromoaniliny w 48,4g (60,0cm<sup>3</sup>) alkoholu etylowego i 13,1g (15,0cm<sup>3</sup>) toluenu. Do gorącego roztworu, poprzez boczną szyjkę kolby, dodaje się 6,4g (3,5cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI), poruszając łagodnie kolbę, a następnie boczny otwór ponownie zamyka się korkiem i całość ogrzewa w łaźni wodnej, do chwili, gdy bezbarwny roztwór zacznie wrzeć. Kolbę zdejmuje się z łaźni i dodaje w dwóch jednakowych porcjach, 3,5g sproszkowanego azotanu (III) sodu. Po każdym dodaniu substancji zatyka się otwór szyjki kolbki i wstrząsa nią energicznie. Kolejną porcję soli dodaje się, gdy reakcja zaczyna przebiegać spokojnie. Kolbę należy ogrzewać we wrzącej łaźni wodnej tak długo, dopóki wydziela się gaz, wstrząsając od czasu do czasu. Następnie, roztwór pozostawia się na 10 minut do ostygnięcia, po czym zanurza się kolbę w łaźni lodowej z solą kuchenną. Z roztworu krystalizuje mieszanina 1,3,5-tribromobenzenu i siarczanu (VI) sodu. Osad ten odsącza się, przemywa niewielką ilością alkoholu etylowego, a następnie kilkakrotnie wodą celem usunięcia soli. Pozostałość rozpuszcza się we wrzącej mieszaninie 125,9g (120,0cm<sup>3</sup>) lodowatego 100% kwasu octowego i 30,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, dodaje węgla aktywnego i sączy przez lejek z płaszczem grzewczym. Surowy produkt odsącza się, przemywa niewielką ilością oziębionego alkoholu etylowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 6,5g (68%) 1,3,5-tribromobenzenu w postaci jasnożółtego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [6]

### 3-BROMONITROBENZEN



m-bromonitrobenzen, 3-nitrobromobenzen, m-nitrobromobenzen

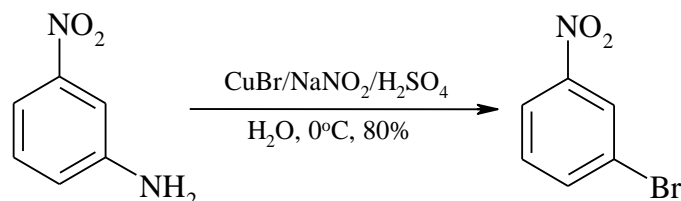
$C_6H_4NO_2Br$

CAS: 585-79-5

MW: 202,01;  $t_f$  [46]: 56-58 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [47]: 8,40 (d, 1H); 8,18 (d, 1H); 7,84 (d, 1H); 7,45 (d, 1H)

#### Otrzymywanie:



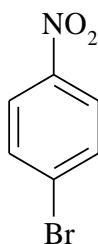
W kolbie okrągłodennej o pojemności 500cm<sup>3</sup> rozpuszcza się na gorąco 24,9g pięciowodnego siarczanu (VI) miedzi (II) w 80,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Następnie, dodaje się 15,4g bromku sodu, oraz roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 6,4g siarczanu (IV) sodu w 20,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Wytrącony osad przemywa się wodą, dekantuje i rozpuszcza w 60,0g (40,0cm<sup>3</sup>) stężonego 48% kwasu bromowodorowego. Ze względu na wrażliwość soli miedziowej na działanie powietrza, kolbę należy szczelnie zamknąć.

W zlewce o pojemności 100cm<sup>3</sup> rozpuszcza się 10,4g 3-nitroaniliny w 17,9cm<sup>3</sup> 15% kwasu bromowodorowego. Kolbę umieszcza się w łaźni chłodzącej. Gdy temperatura spadnie poniżej 5 $^{\circ}C$  dodaje się, mieszając, roztwór 5,2g azotanu (III) sodu w 15,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Podczas dozowania temperatura nie powinna przekroczyć 5 $^{\circ}C$ . Pod koniec dodawania przeprowadza się próbę z papierkiem jodoskrobiowym na obecność wolnego kwasu azotowego (III).

Jeżeli w czasie rozpuszczania aminy w kwasie mineralnym wytrącają się osady, diazowanie prowadzi się w zawieszynie, mieszając. Roztwór ten dodaje się szybko, mieszając, do znajdującego się w kolbie roztworu soli miedziowej. Ważne jest, aby podczas mieszania roztworów temperatura reakcji wynosiła około 0 $^{\circ}C$ . Następnie, mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w łaźni wodnej, pod chłodnicą zwrotną, do czasu zaprzestania wydzielania się azotu. Produkt reakcji oddestylowuje się z parą wodną, aż do uzyskania klarowanego roztworu. Wydzielony po oziębieniu osad oddziela się przez dekantację, przemywa 1% wodnym roztworem wodorotlenku sodu ogrzany do temperatury 50 $^{\circ}C$ , celem usunięcia powstałego równocześnie fenolu, i sączy. Związek przemywa się małą ilością wody, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Surowy produkt można oczyścić na drodze krystalizacji z alkoholu metylowego. Otrzymuje się 9,5g (80%) 3-bromonitrobenzenu w postaci jasnożółtego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [26]

## 4-BROMONITROBENZEN



p-bromonitrobenzen, 4- nitrobromobenzen, p- nitrobromobenzen

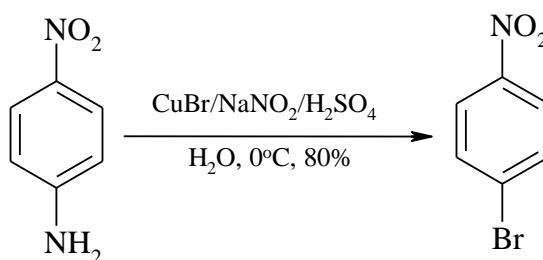
$C_6H_4NO_2Br$

CAS: 586-78-7

MW: 202,01;  $t_f$  [48]: 124-125 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [48]: 8,11 (d, 2H); 7,69 (d, 2H)

### Otrzymywanie:



W kolbie okrągłodennej o pojemności 500cm<sup>3</sup> rozpuszcza się na gorąco 24,9g pięciowodnego siarczanu (VI) miedzi (II) w 80,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Następnie, dodaje się 15,4g bromku sodu, oraz roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 6,4g siarczanu (IV) sodu w 20,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Wytrącony osad przemywa się wodą, dekantuje i rozpuszcza w 60,0g (40,0cm<sup>3</sup>) stężonego 48% kwasu bromowodorowego. Ze względu na wrażliwość soli miedziowej na działanie powietrza, kolbę należy szczelnie zamknąć.

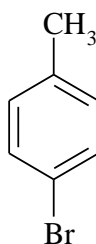
W zlewce o pojemności 100cm<sup>3</sup> rozpuszcza się 10,4g 4-nitroaniliny w 17,9cm<sup>3</sup> 15% kwasu bromowodorowego. Kolbę umieszcza się w łaźni chłodzącej. Gdy temperatura spadnie poniżej 5 $^{\circ}C$  dodaje się, mieszając, roztwór 5,2g azotanu (III) sodu w 15,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Podczas dozowania temperatura nie powinna przekroczyć 5 $^{\circ}C$ . Pod koniec dodawania przeprowadza się próbę z papierkiem jodoskrobiowym na obecność wolnego kwasu azotowego (III).

Jeżeli w czasie rozpuszczania aminy w kwasie mineralnym wytrącają się osady, diazowanie prowadzi się w zawiesinie, mieszając. Roztwór ten dodaje się, szybko mieszając, do znajdującego się w kolbie roztworu soli miedziowej. Ważne jest, aby podczas mieszania roztworów temperatura reakcji wynosiła około 0 $^{\circ}C$ . Następnie, mieszaninę reakcyjną ogrzewa się na łaźni wodnej, pod chłodnicą zwrotną, do czasu zaprzestania wydzielania się azotu. Produkt reakcji oddestylowuje się z parą wodną, aż do uzyskania klarowanego roztworu. Wydzielony po oziębieniu osad oddziela się przez dekantację, przemywa 1% wodnym roztworem wodorotlenku sodu ogrzany do temperatury 50 $^{\circ}C$ , celem usunięcia powstałego równocześnie fenolu, i sączy. Związek przemywa się małą ilością wody destylowanej, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Surowy produkt można oczyścić na drodze krystalizacji z alkoholu metylowego. Otrzymuje się 12,2g (80%) 4-bromonitrobenzenu w postaci żółtego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [26]



## 4-BROMOTOLUEN



p-bromotoluen, 4-bromometylobenzen, p-bromometylobenzen

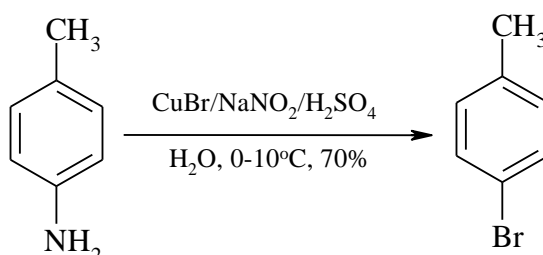
C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Br

CAS: 106-38-7

MW: 171,04; d<sup>30</sup> [49]: 1,3971g/cm<sup>3</sup>; t<sub>f</sub> [52]: 26-29<sup>0</sup>C; t<sub>w</sub> [50]: 184-185<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [11]: 7,35 (d, 2H); 7,00 (d, 2H); 2,3 (s, 3H)

### Otrzymywanie:



W kolbie okrągłodennej o pojemności 1000cm<sup>3</sup> rozpuszcza się na gorąco 16,0g pięciowodnego siarczanu (VI) miedzi (II) i 39,0g krystalicznego bromku sodu w 50,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, po czym dodaje 7,4g (4,0cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI). Do tak otrzymanej mieszaniny wprowadza się roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 4,0g siarczanu (IV) sodu w 100,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Roztwór odbarwia się i wypada osad bromku miedzi (I). Po oziębieniu, osad dekantuje się, przemywa wodą i rozpuszcza w 30,0g (20,0cm<sup>3</sup>) stężonego 48% kwasu borowodorowego. Z powodu wrażliwości soli miedziowej na działanie tlenu z powietrza naczynie zamyka się szczelnie do czasu dalszej przeróbki.

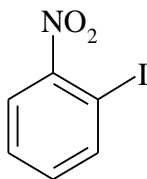
W kolbie okrągłodennej o pojemności 500cm<sup>3</sup> umieszcza się roztwór 27,0g p-toluidyny w 200,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, po czym ostrożnie dodaje 49,7g (27,0cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI) i ogrzewa, aż do rozpuszczenia p-toluidyny. Następnie, zawartość kolby oziębia się do temperatury 0-5<sup>0</sup>C w łaźni lodowej z solą kuchenną. Chłodzenie przyspiesza się, dodając do kolby około 50,0g drobno pokruszonego lodu. Następnie, dodaje się powoli, często wstrząsając, roztwór 17,5g azotanu (III) sodu w 30,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, aż do chwili, gdy w mieszaninie reakcyjnej będzie niewielki nadmiar soli (zabarwienie papierka jodaskrobiowego). Temperaturę mieszaniny utrzymuje się poniżej 10<sup>0</sup>C.

Do przygotowanego i oziębionego do temperatury 0<sup>0</sup>C roztworu katalizatora dodaje się zimny (t < 10<sup>0</sup>C) roztwór soli diazoniowej z taką szybkością, aby temperatura nie przekroczyła 10<sup>0</sup>C. Po jej dodaniu kolbę ogrzewa się w łaźni wodnej, przy czym uwalnia się azot i produkt reakcji (w przypadku silnego pienienia należy dodać kilka cm<sup>3</sup> eteru dietylowego). Po zakończeniu wydzielania się gazu produkt reakcji oddestylowuje się z parą wodną. Następnie, destylat alkalizuje się 20% wodnym roztworem wodorotlenku sodu, wytrząsa i oddziela surowy 4-bromotoluen. W celu otrzymania bezbarwnego produktu, surowy 4-bromotoluen przemywa się 92,0g (50,0cm<sup>3</sup>) ciepłego (~30<sup>0</sup>C) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI), potem wodą, roztworem wodorotlenku sodu, i znowu wodą. Jeśli

4-bromotoluen zaczyna krzepnąć, roztwory używane do przemycia należy podgrzać do temperatury 30<sup>0</sup>C. W ten sposób unika się znacznych strat. Surowy produkt suszy się nad bezwodnym siarczanem (VI) magnezu, lekko ogrzewa, sączy i destyluje przez chłodnicę powietrzną, zbierając frakcję w temperaturze 182-184<sup>0</sup>C. Otrzymuje się 30,0g (70%) 4-bromotoluenu w postaci bezbarwnej cieczy.

Źródło przepisu preparatywnego: [11]

## 2-JODONITROBENZEN



o-jodonitrobenzen, 2-nitrojodobenzen, o-nitrojodobenzen

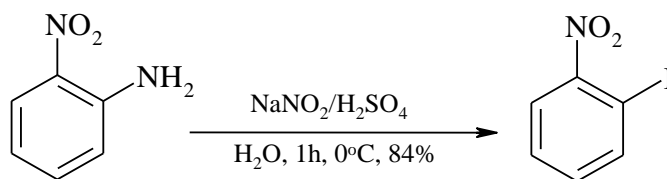
$C_6H_4NO_2I$

CAS: 609-73-4

MW: 249,01;  $t_f$  [51]: 52-53 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [52]: 8,04 (d, 1H); 7,85 (d, 1H); 7,50 (t, 1H); 7,27 (t, 1H)

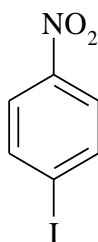
**Otrzymywanie:**



W trójszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 500cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz, umieszcza się 165,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej i dodaje ostrożnie, mieszając, 42,3g (23,0cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI), a następnie 27,6g 2-nitroaniliny, po czym mieszanie kontynuuje się przez 1 godzinę. Zawartość kolby oziębia się do temperatury 0 $^{\circ}C$  w łaźni lodowej z solą kuchenną i dodaje, mieszając, oziębiony roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 13,8g azotanu (III) sodu w 40,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Zimną mieszaninę sączy się, a następnie przesącz dodaje, mieszając, do roztworu 55,0g jodku potasu w 165,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, umieszczonego w wysokiej zlewce o pojemności 750cm<sup>3</sup>. Mieszaninę pozostawia się w temperaturze pokojowej przez 30 minut, po czym ogrzewa w łaźni wodnej do zaprzestania wydzielania się azotu. W razie pojawienia się ciemnego zabarwienia roztworu dodaje się około 1,0g wodorosiarczanu (IV) sodu. Po oziębieniu surowy produkt odsącza się, przemywa zimną wodą, oczyszcza na drodze krystalizacji z alkoholu etylowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 40,0g (80%) 2-jodonitrobenzenu w postaci krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [26]

## 4-JODONITROBENZEN



p-jodonitrobenzen, 4-nitrojodobenzen, p-nitrojodobenzen

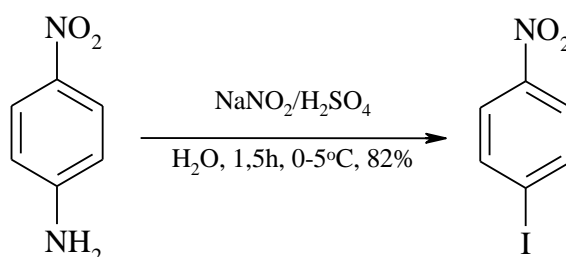
$C_6H_4NO_2I$

CAS: 636-98-6

MW: 249,01;  $t_f$  [51]: 171-172 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [51]: 8,08 (d, 2H); 7,98 (m, 2H)

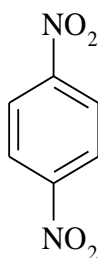
### Otrzymywanie:



W zlewce o pojemności 250cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, umieszcza się kolejno 6,9g 4-nitroaniliny, 10,3g (5,6cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI) oraz 40,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Całość miesza się przez 1 godzinę, a następnie chłodzi do temperatury 0-5 $^{\circ}C$  i diazuje roztworem uzyskany przez rozpuszczenie 3,4g azotanu (III) sodu w 10,3cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Zimny roztwór sączy się, a przesącz dodaje, mieszając, do roztworu 13,7g jodku potasu w 41,1cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Surowy produkt odsącza się, oczyszcza na drodze krystalizacji z alkoholu metylowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 10,0g (82%) 4-jodonitrobenzenu w postaci jasnopomarańczowego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [6]

## 1,4-DINITROBENZEN



p-dinitrobenzen

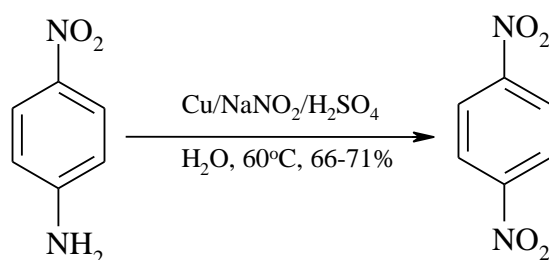
$C_6H_4N_2O_4$

CAS: 100-25-4

MW: 168,11;  $t_f$  [3]: 165-166 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [3]: 8,43 (s, 4H)

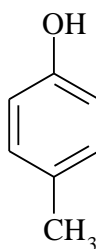
**Otrzymywanie:**



W zlewce o pojemności 400cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, umieszcza się roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 11,5g azotanu (III) sodu w 30,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, a następnie dodaje 7,0g pyłu miedziowego i, mieszając, ogrzewa do temperatury 60 $^{\circ}C$ . Do mieszaniny dodaje się, stopniowo, ciepły roztwór 3,5g 4-nitroaniliny w 30,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, zakwaszony 5,5g (3,0cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI). Po dodaniu każdej porcji 4-nitroaniliny mieszanina pieni się. Następną porcję dodaje się po opadnięciu piany powstałej wskutek poprzedniego dozowania. Po dodaniu całości mieszaninę oziębia się do temperatury pokojowej i zakwasza, dodając ostrożnie, około 34,8g (25,0cm<sup>3</sup>) stężonego 65% kwasu azotowego (V). Dodawanie kwasu zaprzestaje się w chwili ustania pienienia się mieszaniny i wydzielania tlenków azotu. Następnie, mieszaninę poddaje się destylacji z parą wodną. Otrzymuje się 3,0g (71%) 1,4-dinitrobenzenu w postaci żółtego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [53]

## 4-METYLOFENOL

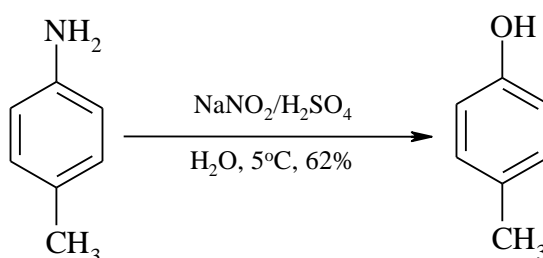


4-hydroksytoluen, 1-hydroksy-4-metylobenzen, 4-krezol, p-metylofenol, p-hydroksytoluen, p-krezol  
C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O CAS: 106-44-5

MW: 108,14; t<sub>f</sub> [54]: 35<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [11]: 6,95 (d, 2H); 6,62 (d, 2H); 5,00 (s, 1H); 2,25 (s, 3H)

### Otrzymywanie:

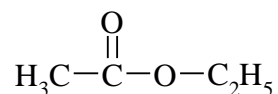


W kolbie okrągłodennej o pojemności 1000cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, umieszcza się kolejno 170,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, a następnie ostrożnie dodaje 40,1g (21,8cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI). Do gorącego roztworu wprowadza się 21,4g 4-toluidyny, lekko ogrzewa do całkowitego rozpuszczenia, dodaje 170,0g drobno pokruszonego lodu i silnie oziębia do temperatury 5<sup>0</sup>C. Wytrąca się drobnokrystaliczny osad siarczanu (VI) 4-toluidyny. Do otrzymanej zawiesiny wkrapla się powoli, mieszając i utrzymując temperaturę w granicach 0-5<sup>0</sup>C, roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 13,8g azotanu (III) sodu w 20,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Całość pozostawia się w temperaturze pokojowej na 30 minut, a następnie ogrzewa w łaźni wodnej w temperaturze 40-50<sup>0</sup>C, aż do zaprzestania wydzielania się azotu (15-20 minut). Otrzymany roztwór poddaje się destylacji z parą wodną, a destylat (około 500cm<sup>3</sup>) przenosi do rozdzielacza, dodaje około 30,0g chlorku sodu, miesza do całkowitego rozpuszczenia soli i ekstrahuje 3 porcjami eteru dietylowego po 35,7g (50,0cm<sup>3</sup>). Połączone wyciągi eterowe suszy się nad bezwodnym siarczanem (VI) magnezu, sączy i oddestylowuje eter dietylowy. Pozostałość destyluje się przy użyciu chłodnicy powietrznej, zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 200-202<sup>0</sup>C. Otrzymuje się 13,4g (62%) 4-metylofenolu w postaci bezbarwnego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [11]

## **5. ESTRYFIKACJA**

## OCTAN ETYLU



etanian etylu, ester etylowy kwasu etanowego

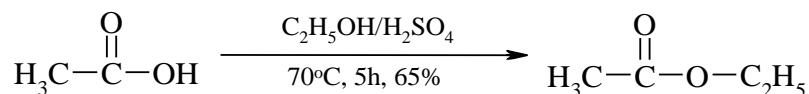
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$

CAS: 141-78-6

MW: 88,11;  $d^{30}$  [55]: 0,8896g/cm<sup>3</sup>;  $t_f$  [66]: -83<sup>0</sup>C;  $t_w$  [56]: 77<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [57]: 4,10 (q, 2H); 2,05 (s, 3H); 1,25 (t, 3H)

### Otrzymywanie:

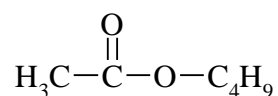


W kolbie okrągłodennej o pojemności 100cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, zakończoną rurką zawierającą bezwodny chlorek wapnia, umieszcza się kolejno 12,1g (15,0cm<sup>3</sup>) alkoholu etylowego oraz 15,5g (14,8cm<sup>3</sup>) lodowatego 100% kwasu octowego. Następnie, przy ciągłym mieszaniu, dodaje się, małymi porcjami, 9,8g (5,3cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI). Mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w stanie łagodnego wrzenia przez 5 godzin, po czym zamienia się chłodnicę zwrotną na nasadkę destylacyjną i oddestylowuje frakcję wrzącą do temperatury 90<sup>0</sup>C. Uzyskany destylat przenosi się do rozdzielacza, wytrząsa z roztworem uzyskanym przez rozpuszczenie 1,5g węglanu sodu w 9,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, aż do uzyskania odczynu słabo alkalicznego, wobec papierka Kongo. Warstwę estrową wytrząsa się następnie z roztworem 3,8g chlorku wapnia w 3,7 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, suszy nad bezwodnym chlorkiem wapnia, sączy, a następnie destyluje zbierając frakcję w temperaturze 77-78<sup>0</sup>C. Otrzymuje się 14,0g (65%) octanu etylu w postaci bezbarwnej cieczy o charakterystycznym owocowym zapachu.

Źródło przepisu preparatywnego: [58]



## OCTAN BUTYLU



etanian butylu, ester butylowy kwasu etanowego

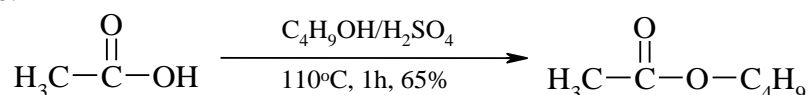
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$

CAS: 123-86-4

MW: 116,16;  $d^{30}$  [59]: 0,8706g/cm<sup>3</sup>;  $t_f$  [60]: -76<sup>0</sup>C;  $t_w$  [60]: 127-128<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [61]: 4,05 (m, 2H); 1,84 (s, 3H); 1,49 (m, 2H); 1,29 (m, 2H); 0,85 (m, 3H)

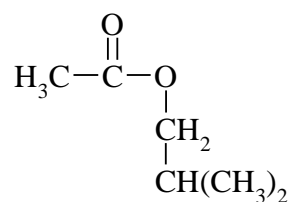
**Otrzymywanie:**



W kolbie okrągłodennej o pojemności 100cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, zakończoną rurką zawierającą bezwodny chlorek wapnia, umieszcza kolejno się 11,1g (13,7cm<sup>3</sup>) alkoholu n-butyłowego, 18,0g (17,2cm<sup>3</sup>) lodowatego 100% kwasu octowego oraz 0,6g (0,3cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI). Kolbę ogrzewa się przez 1 godzinę. Następnie, po ochłodzeniu, mieszaninę przenosi się do rozdzielacza, w którym znajduje się 80,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, wytrząsa i oddziela górną warstwę estru. Surowy octan butylu przemywa się kolejno 30,0cm<sup>3</sup> wody, 10,0cm<sup>3</sup> nasyconego wodnego roztworu wodorowęglanu sodu, a następnie znowu 20,0cm<sup>3</sup> wody. Po wysuszeniu nad bezwodnym siarczanem (VI) sodu i przefiltrowaniu ester oddestylowuje się zbierając frakcję wrzącą w zakresie 125-128<sup>0</sup>C. Otrzymuje się 11,0g (65%) octanu butylu w postaci bezbarwnej cieczy o charakterystycznym bananowym zapachu.

Źródło przepisu preparatywnego: [62]

## OCTAN IZOBUTYLU



etanian 2-metylopropylu, ester 2-metylopropylowy kwasu etanowego

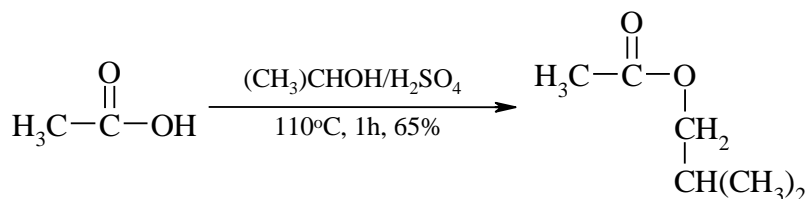
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$

CAS: 110-19-0

MW: 116,16;  $d^{30}$  [63]: 0,8627g/cm<sup>3</sup>;  $t_f$  [60]: -99°C;  $t_w$  [64]: 115-117°C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [65]: 3,79 (d, 2H); 2,01 (s, 3H); 1,86 (m, 1H); 0,88 (d, 6H)

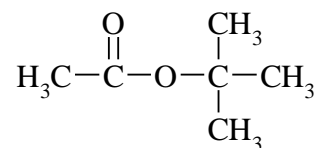
### Otrzymywanie:



W kolbie okrągłodennej o pojemności 100cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, zakończoną rurką zawierającą bezwodny chlorek wapnia, umieszcza się kolejno 11,1g (13,8cm<sup>3</sup>) alkoholu izo-butyłowego, 18,0g (17,2cm<sup>3</sup>) lodowatego 100% kwasu octowego i 0,6g (0,3cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI). Zawartość kolby ogrzewa się przez 1 godzinę. Po ochłodzeniu mieszaninę przenosi się do rozdzielacza, w którym znajduje się 80,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, wytrząsa i oddziela górną warstwę estru. Surowy octan izobutyłu przemywa się kolejno 30,0cm<sup>3</sup> wody, 10,0cm<sup>3</sup> nasyconego wodnego roztworu wodorowęglanu sodu, a następnie znowu 20,0cm<sup>3</sup> wody. Po wysuszeniu nad bezwodnym siarczanem (VI) sodu i przefiltrowaniu produkt destyluje się zbierając frakcję wrzącą w zakresie 115-117°C. Otrzymuje się 11,0g (65%) octanu izobutyłu w postaci bezbarwnej cieczy o charakterystycznym truskawkowym zapachu.

Źródło przepisu preparatywnego: [62]

## OCTAN TERT-BUTYLU



etanian 2-metylo-2-propylu, ester 2-metylo-2-propylowy kwasu etanowego

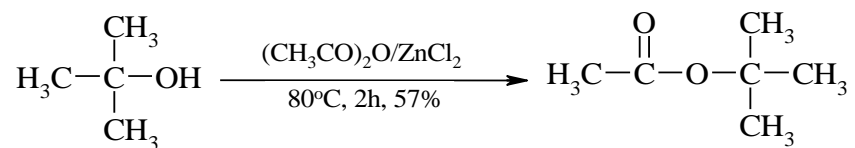
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$

CAS: 540-88-5

MW: 116,16;  $d^{30}$  [66]: 0,8553g/cm<sup>3</sup>;  $t_f$  [60]: -58<sup>0</sup>C;  $t_w$  [67]: 98<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [68]: 1,95 (s, 3H); 1,43 (s, 9H)

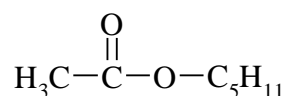
### Otrzymywanie:



W kolbie o pojemności 500cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, zakończoną rurką zawierającą bezwodny chlorek wapnia, umieszcza się kolejno 0,5g chlorku cynku, 78,1g (100,0cm<sup>3</sup>) alkoholu tert-butyłowego i 108,0g (100,0cm<sup>3</sup>) bezwodnika octowego. Mieszaninę ogrzewa się przez 2 godziny, utrzymując łagodne wrzenie. Następnie, lekko się chłodzi, zmienia chłodnicę zwrotną na nasadkę do destylacji prostej i z mieszaniny reakcyjnej oddestylowuje się frakcję wrzącą poniżej 110<sup>0</sup>C. Surowy destylat przenosi się do rozdzielacza i przemywa 3 razy po 25,0cm<sup>3</sup> wodą i 4 razy po 25,0cm<sup>3</sup> roztworem uzyskanym przez rozpuszczenie 10,0g węgla potasu w 90cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Po przemyciu destylat suszy się około 30 minut bezwodnym węglanem potasu. Po oddzieleniu od środka suszącego produkt wydziela się przez destylację zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 96-98<sup>0</sup>C. Otrzymuje się 70,0g (57%) octanu tert-butyłu w postaci bezbarwnej cieczy o charakterystycznym truskawkowym zapachu.

Źródło przepisu preparatywnego: [69]

## OCTAN AMYLU



etanian pentylu, ester pentylowy kwasu etanowego

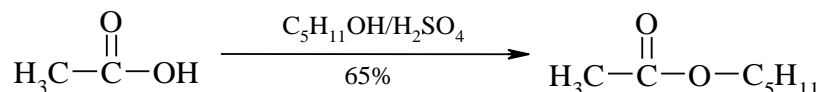
$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$

CAS: 628-63-7

MW: 130,19;  $d^{30}$  [70]: 0,8719g/cm<sup>3</sup>;  $t_f$  [60]: -100°C;  $t_w$  [71]: 149°C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [72]: 4,05 (t, 2H); 2,00 (s, 3H); 1,40-0,90 (m, 9H)

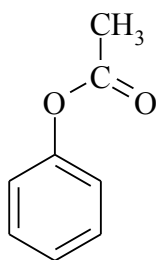
**Otrzymywanie:**



W kolbie okrągłodennej o pojemności 100cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, zakończoną rurką zawierającą bezwodny chlorek wapnia, umieszcza się kolejno 13,2g (16,3cm<sup>3</sup>) alkoholu n-pentylowego, 18,0g (17,2cm<sup>3</sup>) lodowatego 100% kwasu octowego oraz 0,6g (0,3cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI). Kolbę ogrzewa się przez 1 godzinę. Następnie, po ochłodzeniu, mieszaninę przenosi się do rozdzielacza, w którym znajduje się 80,0cm<sup>3</sup> wody, wytrząsa i oddziela górną warstwę estru. Octan amylu przemywa się kolejno 30,0cm<sup>3</sup> wody, 10cm<sup>3</sup> nasyconego wodnego roztworu wodorowęglanu sodu, a następnie znowu 20,0cm<sup>3</sup> wody. Po wysuszeniu nad bezwodnym siarczanem (VI) sodu, produkt filtruje się i destyluje zbierając frakcję wrzącą w zakresie 142-149°C. Uzyskuje się 12,0g (65%) octanu amylu w postaci bezbarwnej cieczy o charakterystycznym jabłkowym zapachu.

Źródło przepisu preparatywnego: [62]

## OCTAN FENYLU



etanian fenylu

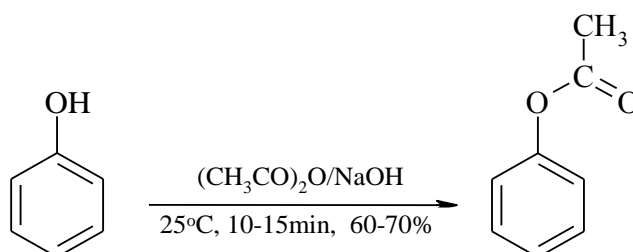
C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>

CAS: 122-79-2

MW: 136,15; d<sup>30</sup> [73]: 1,071g/cm<sup>3</sup>; t<sub>w</sub> [71]: 195-196<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [74]: 7,40 (t, 2H), 7,25 (t, 1H), 7,11 (d, 2H), 2,31 (s, 3H)

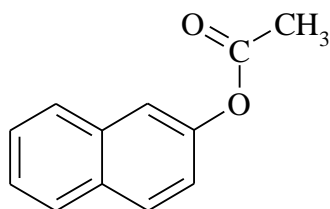
**Otrzymywanie:**



W kolbie stożkowej o pojemności 250cm<sup>3</sup> umieszcza się kolejno 12,0g fenolu oraz 8,0g drobnego wodorotlenku sodu, uprzednio rozpuszczonego w 72,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, 88,0g drobno pokruszonego lodu i 16,2g (15,0cm<sup>3</sup>) bezwodnika octowego. Kolbę zatyka się korkiem i wstrząsa energicznie przez 10-15 minut. Powstałą emulsję przenosi się do rozdzielacza, dodaje 14,8g (10,0cm<sup>3</sup>) chloroformu, wytrząsa i pozostawia do rozdzielania warstw. Po oddzieleniu dolnej warstwy organicznej górną warstwę wytrząsa się ze świeżą porcją 14,8g (10,0cm<sup>3</sup>) chloroformu. Połączone ekstrakty suszy się nad bezwodnym siarczanem (VI) magnezu i po oddestylowaniu rozpuszczalnika, zbiera się frakcję wrzącą w temperaturze 194-197<sup>0</sup>C. Otrzymuje się 10,4-12,0g (60-70%) octanu fenylu w postaci bezbarwnej cieczy o charakterystycznym jaśminowym zapachu.

Źródło przepisu preparatywnego: [75]

## OCTAN 2-NAFTYLU



etanian 2-naftylu

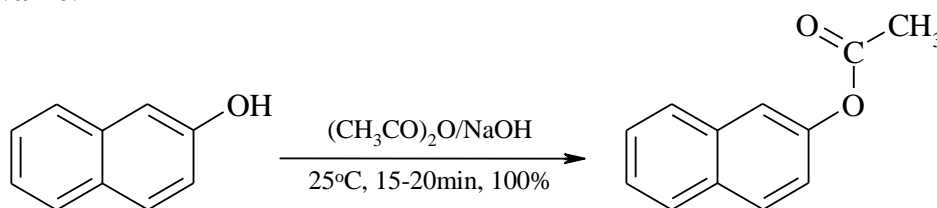
$C_{12}H_{10}O_2$

CAS: 1523-11-1

MW: 186,21;  $t_f$  [76]: 70-72 $^{\circ}C$

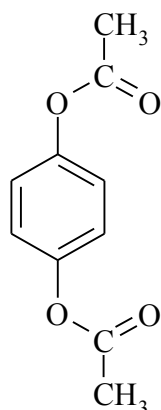
$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [76]: 7,79 (m, 3H); 7,55 (s, 1H); 7,46 (m, 2H); 7,25 (d, 1H); 2,38 (s, 3H)

### Otrzymywanie:



W kolbie okrągłodennej o pojemności 250cm<sup>3</sup> umieszcza się kolejno 4,0g 2-naftolu oraz roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 2,3g wodorotlenku sodu w 20,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Następnie, po rozpuszczeniu, dodaje się 53,0g drobno pokruszonego lodu oraz 4,6g (4,3cm<sup>3</sup>) bezwodnika octowego i wytrząsa przez 15-20 minut. Powstały osad odsącza się, przemywa wodą i odciska. Surowy produkt oczyszcza się na drodze krystalizacji z rozcieńczonego alkoholu metylowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 5,2g (100%) octanu 2-naftylu w postaci białego krystalicznego ciała stałego. Źródło przepisu preparatywnego: [26]

## DIIOCTAN HYDROCHINONU



diacetate benzeno-1,4-diolu, diacetate hydrochinonu

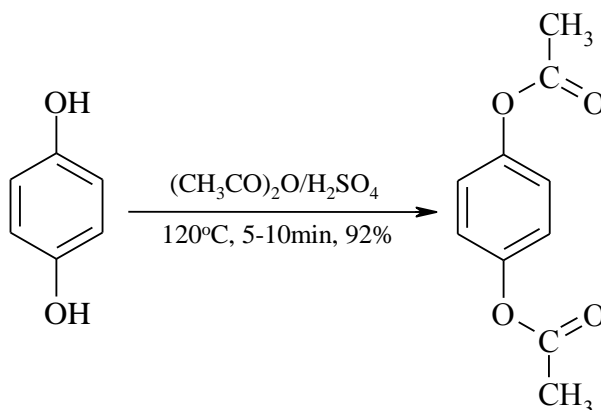
$C_{10}H_{10}O_4$

CAS: 120-61-6

MW: 194,19;  $t_f$  [77]: 137-139 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [77]: 8,07 (s, 4H); 3,92 (s, 6H)

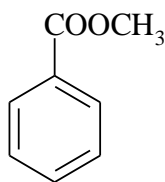
**Otrzymywanie:**



W kolbie stożkowej o pojemności 50cm<sup>3</sup> umieszcza się kolejno 5,5g hydrochinonu i 10,4g (9,6cm<sup>3</sup>) bezwodnika octowego oraz kroplę stężonego kwasu siarkowego (VI). Kolbę należy energicznie wstrząsać. Po 5 minutach uzyskany roztwór wylewa się na 40,0g drobno pokruszonego lodu. Wytrącony ester odsącza się i przemywa 50,0cm<sup>3</sup> wody. Surowy produkt oczyszcza się na drodze krystalizacji z alkoholu metylowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 9,0g (92%) diacetanu hydrochinonu w postaci krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [26]

## BENZOESAN METYLU



ester metylowy kwasu benzoowego, karbometoksybenzen

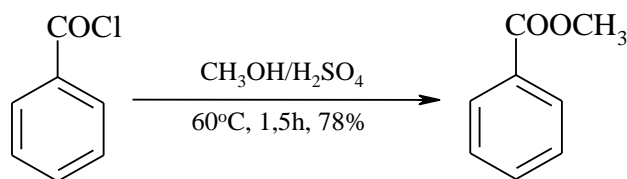
$C_8H_8O_2$

CAS: 93-58-3

MW: 136,15;  $d^{30}$  [78]: 1,0790g/cm<sup>3</sup>;  $t_f$  [66]: -12<sup>0</sup>C;  $t_w$  [56]: 198-200<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [79]: 8,08-8,03 (m, 2H); 7,58-7,41 (m, 3H); 3,93 (s, 3H)

**Otrzymywanie:**

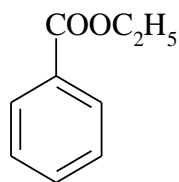


W kolbie okrągłodennej o pojemności 100cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę, wkraplacz oraz mieszadło magnetyczne, umieszcza się 14,2g (18,0cm<sup>3</sup>) alkoholu metylowego, a następnie dodaje kilka kropli stężonego kwasu siarkowego (VI). Zawartość kolby doprowadza się do wrzenia w łaźni wodnej w ciągu 20 minut, równocześnie wkraplając 15,0cm<sup>3</sup> chlorku benzoilu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze wrzenia przez 1,5 godziny. Ochłodzoną masę reakcyjną przenosi się do rozdzielacza. Kolbę spłukuje się 10,0cm<sup>3</sup> wody, dodaje 40,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej oraz 10,0cm<sup>3</sup> (14,8g) chloroformu, a następnie wytrząsa. Dolną warstwę estru w chloroformie oddziela się i zobojętnia nasyconym roztworem węglańu sodu, następnie ponownie przemywa wodą i suszy nad bezwodnym siarczanem (VI) magnezu. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika pozostałość destyluje się zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 196-198<sup>0</sup>C. Otrzymuje się 12,3g (78%) benzoesanu metylu w postaci bezbarwnej cieczy o charakterystycznym zapachu owocowym.

Źródło przepisu preparatywnego: [53]



## BENZOESAN ETYLU



ester metylowy kwasu benzoesowego, karboetoksybenzen

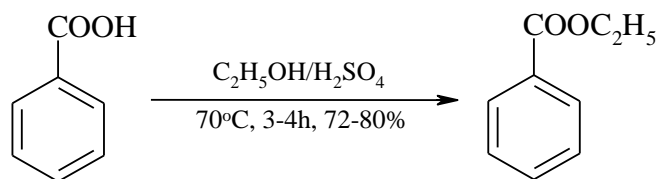
$C_9H_{10}O_2$

CAS: 93-89-0

MW: 150,18;  $d^{30}$  [80]: 1,0374g/cm<sup>3</sup>;  $t_f$  [69]: -35<sup>0</sup>C;  $t_w$  [81]: 210-212<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [82]: 8,04 (d, 2H); 7,48 (t, 1H); 7,37 (t, 2H); 4,36 (q, 2H); 1,38 (t, 3H)

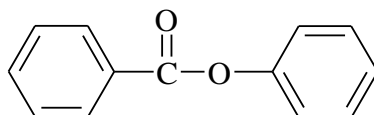
**Otrzymywanie:**



W kolbie okrągłodennej o pojemności 100cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, zakończoną rurką zawierającą bezwodny chlorek wapnia, umieszcza się kolejno 12,5g kwasu benzoesowego, 24,2g (30,0cm<sup>3</sup>) alkoholu etylowego oraz 3,7g (2,0cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI). Całość ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez 3-4 godziny. Następnie, oddestylowuje się nadmiar alkoholu, a pozostałość przenosi się do rozdzielacza zawierającego 40,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej i ekstrahuje trzema porcjami po 82,9g (56,0cm<sup>3</sup>) chloroformu. Połączone wyciągi chloroformowe wytrząsa się z roztworem uzyskanym przez rozpuszczenie 5,0g węgla sodu w 25,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, następnie z 25,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, po czym warstwę organiczną suszy nad bezwodnym chlorkiem wapnia. Po przefiltrowaniu oddestylowuje się chloroform, a pozostałość destyluje się przy użyciu zestawu z chłodnicą powietrzną, zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 198-200<sup>0</sup>C. Otrzymuje się 12,3g (80%) benzoesanu etylu w postaci bezbarwnej cieczy o charakterystycznym zapachu olejku anyżowego.

Źródło przepisu preparatywnego: [83]

## BENZOESAN FENYLU



ester fenylowy kwasu benzoesowego

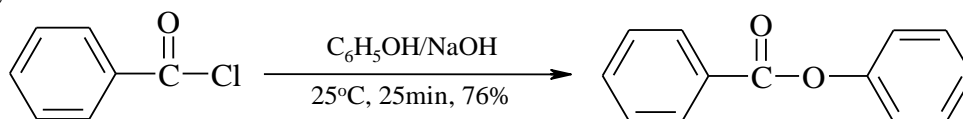
$C_{13}H_{10}O_2$

CAS: 93-99-2

MW: 198,22;  $t_f$  [84]: 66-68 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [84]: 8,24-8,21 (m, 2H); 7,67-7,63 (m, 1H); 7,54-7,51 (m, 2H); 7,47-7,42 (m, 2H); 7,31-7,27 (m, 1H); 7,24-7,21 (m, 2H)

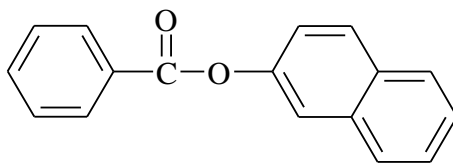
### Otrzymywanie:



W kolbie stożkowej o pojemności 50cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, umieszcza się 1,4g fenolu, a następnie roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 1,2g wodorotlenku sodu w 8,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Po rozpuszczeniu fenolu dodaje się 1,0cm<sup>3</sup> chlorku benzoilu i miesza mieszadłem magnetycznym przez 25 minut. Powstały osad odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywa wodą, a następnie odciska na bibule. Surowy produkt oczyszcza się na drodze krystalizacji z alkoholu etylowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 1,3g (76,0%) benzoesanu fenylu w postaci białego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [75]

## BENZOESAN 2-NAFTYLU



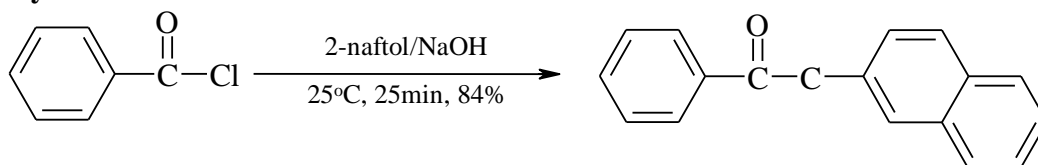
$C_{17}H_{12}O_2$

CAS: 93-44-7

MW: 248,281;  $t_f$  [85]: 107-108 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [86]: 8,32-8,29 (m, 2H); 7,96-7,85 (m, 3H); 7,74 (d, 3H); 7,70-7,66 (m, 1H); 7,58-7,50 (m, 2H); 7,41 (dd, 1H)

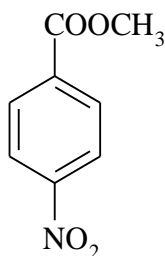
### Otrzymywanie:



W kolbie stożkowej o pojemności 50cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, umieszcza się 1,8g 2-naftolu, roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 1,2g wodorotlenku sodu w 8,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Po rozpuszczeniu fenolu dodaje się 1,5cm<sup>3</sup> chlorku benzoilu i miesza mieszadłem magnetycznym przez 25 minut. Powstały osad odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywa wodą, a następnie odciska na bibule. Surowy produkt oczyszcza się na drodze krystalizacji z alkoholu metylowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 2,6g (84%) benzoesanu 2-naftylu w postaci białego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [53]

## 4-NITROBENZOESAN METYLU



p-nitrobenzoesan metylu, ester metylowy kwasu 4-nitrobenzoesowego

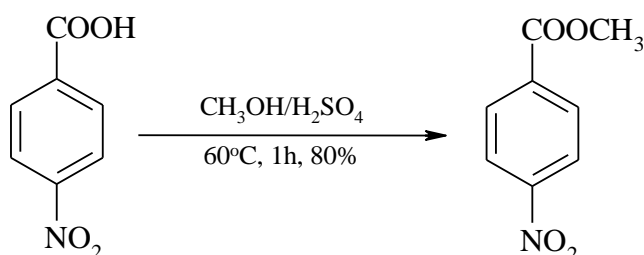
$C_8H_7NO_4$

CAS: 619-50-1

MW: 181,15;  $t_f$  [87]: 94-96 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [87]: 8,33-8,31 (d, 2H); 8,23-8,20 (d, 2H); 3,98 (s, 3H)

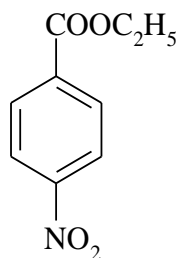
**Otrzymywanie:**



W kolbie okrągłodennej o pojemności 100cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się kolejno 5,0g kwasu 4-nitrobenzoesowego, 19,5g (25,0cm<sup>3</sup>) alkoholu metylowego oraz 9,2g (5,0cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI). Zawartość kolby ogrzewa się w temperaturze wrzenia przez 1 godzinę w łaźni wodnej. Ochłodzoną mieszaninę poreakcyjną, zobojętnia się 15,0% wodnym roztworem węgla sodu do odczynu słabo zasadowego, wobec papierka Kongo. Surowy produkt odsącza się, przemywa wodą, oczyszcza na drodze krystalizacji z alkoholu metylowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 4,4g (80%) 4-nitrobenzoesanu metylu w postaci jasnożółtego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [53]

## 4-NITROBENZOESAN ETYLU



p-nitrobenzoesan etylu, ester etylowy kwasu 4-nitrobenzoesowego

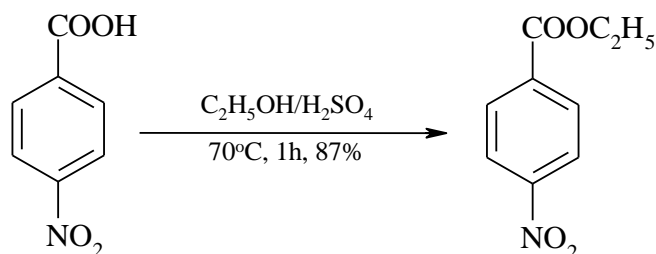
$C_9H_9NO_4$

CAS: 99-77-4

MW: 195,18;  $t_f$  [87]: 54-55 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [87]: 8,31-8,29 (d, 2H); 8,22-8,21 (d, 2H); 4,46-4,41 (q, 2H); 1,46-1,41 (t, 3H)

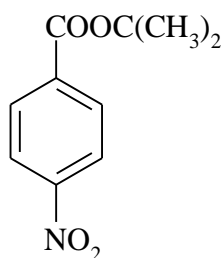
**Otrzymywanie:**



W kolbie okrągłodennej o pojemności 100cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się kolejno 5,0g kwasu 4-nitrobenzoesowego, 24,2g (30,0cm<sup>3</sup>) alkoholu etylowego oraz 18,4g (10,0cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI). Zawartość kolby ogrzewa się przez 1 godzinę. Produkty reakcji, po oziębieniu do temperatury 50 $^{\circ}C$ , wlewa się do mieszaniny 13,0cm<sup>3</sup> wody i 25,0g drobno pokruszonego lodu. Wydzielony ester odsącza się, przemywa małą ilością wody i rozciera z roztworem uzyskanym przez rozpuszczenie 1,0g węgla sodu w 10,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, następnie ponownie odsącza, przemywając go zimną wodą. Surowy ester rozpuszcza się w 12,1g (15,0cm<sup>3</sup>) alkoholu etylowego, dodaje węgiel aktywny i sączy przez ogrzany lejek. Przesącz pozostawia się do krystalizacji. Jeżeli krystalizacja nie następuje dodaje się nieco wody destylowanej do słabego zmętnienia. Z ługu pokryształicznego wytraca się resztę estru przez dodanie 13,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, po czym uzyskany osad suszy się na powietrzu. Otrzymuje się 5,0g (87%) 4-nitrobenzoesanu etylu w postaci jasnożółtego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [22]

## 4-NITROBENZOESAN IZOPROPYLU



m-nitrobenzoesan izopropylu, ester izopropylowy kwasu 4-nitrobenzoesowego

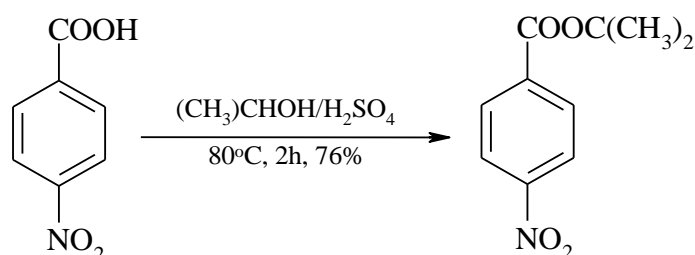
$C_{10}H_{11}NO_4$

CAS: 13756-40-6

MW: 209,22;  $t_f$  [87]: 103-105 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [87]: 8,30-8,27 (d, 2H); 8,22-8,19 (d, 2H); 1,42-1,14 (d, 6H)

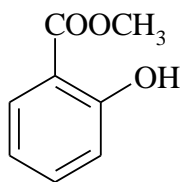
**Otrzymywanie:**



W kolbie okrągłodennej o pojemności 100cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się kolejno 4,0g kwasu 4-nitrobenzoesowego, 29,6g (37,5cm<sup>3</sup>) alkoholu izopropylowego oraz 7,4g (4,0cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI). Zawartość kolby ogrzewa się w temperaturze wrzenia przez 2 godziny w łaźni wodnej. Ogrzewana mieszanina reakcyjna zmienia barwę (po około 45 minutach na fioletową, a po 1,5 godzinie na jasno żółtą). Ochłodzoną mieszaninę poreakcyjną zobojętnia się 15% wodnym roztworem węgla sodu do odczynu słabo zasadowego, wobec papierka Kongo. Surowy produkt odsącza się, przemywa wodą, oczyszcza na drodze krystalizacji z alkoholu metylowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 3,8g (76%) 4-nitrobenzoesanu izopropylu w postaci jasnożółtego ciała krystalicznego.

Źródło przepisu preparatywnego: [53]

## 2-HYDROKSYBENZOESAN METYLU



salicylan metylu, ester metylowy kwasu 2-hydroksybenzoesowego

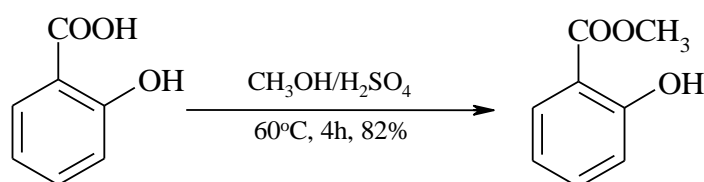
$C_8H_8O_3$

CAS: 119-36-8

MW: 152,15;  $d^{30}$  [88]: 1,1744g/cm<sup>3</sup>;  $t_f$  [76]: 125<sup>0</sup>C;  $t_w$  [89]: 224<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [90]: 10,7 (s, 1H); 7,85-7,82 (d, 1H); 7,48-7,43 (t, 1H); 6,99-6,86 (m, 2H); 3,95 (s, 3H)

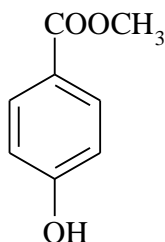
**Otrzymywanie:**



W kolbie okrągłodennej o pojemności 250cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się kolejno 24,6g kwasu salicylowego, 39,5g (50,0cm<sup>3</sup>) alkoholu metylowego oraz 14,7g (8,0cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI). Kolbę ogrzewa się w łaźni wodnej w ciągu 4 godzin. Po zakończeniu ogrzewania oddestylowuje się nadmiar alkoholu metylowego. Pozostała w kolbie ciecz ochładza się do temperatury pokojowej i wylewa do rozdzielacza zawierającego 150,0cm<sup>3</sup> zimnej wody. W celu ułatwienia rozdzielania dodaje się 14,8g (10,0cm<sup>3</sup>) chloroformu. Ciecz w rozdzielaczu wytrząsa się i pozostawia do rozdzielania warstw. Dolną warstwę roztworu chloroformu w salicylanie metylu zlewa się do kolby stożkowej, dodaje bezwodnego siarczanu (VI) sodu, zamyka korkiem i pozostawia do osuszenia. Następnie roztwór sączy się przez sączek do kolby destylacyjnej. Podczas destylacji zbiera się najpierw chloroform, a następnie salicylan metylu zbierając frakcję wrzącą w granicach 221-224<sup>0</sup>C. Otrzymuje się 25,0g (82%) salicylanu metylu w postaci jasnożółtej cieczy o charakterystycznym, ostrym zapachu.

Źródło przepisu preparatywnego: [53]

## 4-HYDROKSYBENZOESAN METYLU



p-hydroksybenzoesan metylu, ester metylowy kwasu 4-hydroksybenzoesowego, metyloparaben

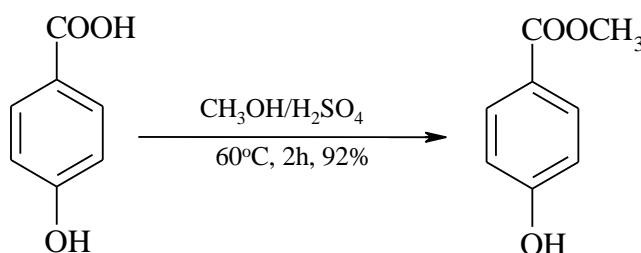
$C_8H_8O_3$

CAS: 90-76-3

MW: 152,15;  $t_f$  [89]: 126°C

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [91]: 7,94 (d, 2H); 7,22 (s, 1H); 6,90 (d, 2H); 3,90 (s, 3H)

**Otrzymywanie:**

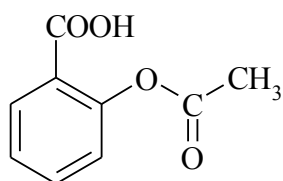


W kolbie okrągłodennej o pojemności 100cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszcza się kolejno 6,9g kwasu 4-hydroksybenzoesowego, 8,0g (10,1cm<sup>3</sup>) alkoholu metylowego oraz 5,0g (2,7cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI). Zawartość kolby ogrzewa się przez 2 godziny, w temperaturze wrzenia. Po tym czasie otrzymany roztwór najpierw ochładza się, a następnie dodaje 15,0cm<sup>3</sup> zimnej wody destylowanej i całość ochładza w mieszaninie oziębiającej. Wydzielający się ester odsącza się, rozciera z 25,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej i ponownie odsącza. Oczyszczanie przez krystalizację przeprowadza się następująco: surowy, wilgotny produkt rozpuszcza się na gorąco pod chłodnicą zwrotną w jak najmniejszej ilości alkoholu etylowego, dodaje wody destylowanej przez chłodnicę do lekkiego zmętnienia, usuwa zmętnienie niewielką ilością alkoholu etylowego, dodaje węgla aktywnego, ogrzewa w temperaturze wrzenia przez 3 minuty, sączy przez sączek karbowany w ogrzanym lejku a przesącz chłodzi, mieszając, tak aby uniknąć zbijania się osadu w grudki. Produkt należy odsączyć, po czym osad suszyć na powietrzu. Otrzymuje się 7,0g (92%) 4-hydroksybenzoesanu metylu w postaci białego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [69]



## KWAS ACETYLOSALICYLOWY



kwas 2-acetoksybenzoesowy, kwas 2-acetyloksybenzoesowy, ASA, aspiryna

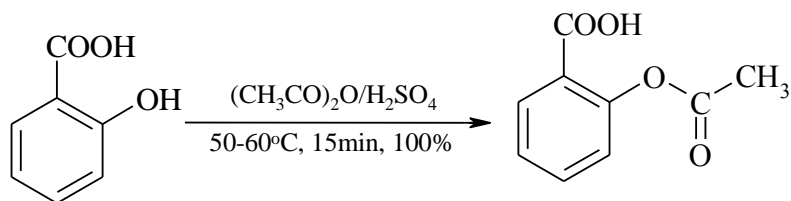
$C_9H_8O_4$

CAS: 50-78-2

MW: 180,16;  $t_f$  [92]: 135<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [93]: 7,2 (t, 2H); 7,1 (t, 1H); 7,0 (t, 2H); 2,3 (s, 3H)

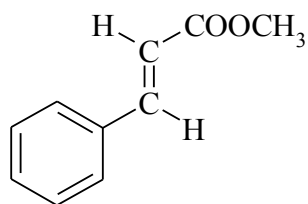
**Otrzymywanie:**



W kolbie stożkowej o pojemności 250cm<sup>3</sup> umieszcza się kolejno 10,0g kwasu salicylowego, 15,1g (14,0cm<sup>3</sup>) bezwodnika octowego oraz 5 kropli stężonego kwasu siarkowego (VI). Zawartość kolby dokładnie miesza się wstrząsając nią, po czym ogrzewa w łaźni wodnej w temperaturze 50-60<sup>0</sup>C przez 15 minut. Mieszaninę pozostawia się do ostygnięcia i co pewien czas wstrząsa. Następnie, dodaje się 150,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, dokładnie miesza i odsącza wydzielony kwas acetylosalicylowy. Celem oczyszczenia, surowy produkt rozpuszcza się w 23,7g (30,0cm<sup>3</sup>) ciepłego alkoholu metylowego i otrzymany roztwór wlewa do około 75,0cm<sup>3</sup> gorącej wody. W razie wydzielenia się osadu, mieszaninę ogrzewa się do jej rozpuszczenia, po czym pozostawia do powolnego oziębienia. Wydzielone kryształy odsącza się i suszy na powietrzu. Otrzymuje się około 13,0g (100%) kwasu acetylosalicylowego w postaci białego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [26]

## CYNAMONIAN METYLU



E-3-fenylopropenian metylu, ester metylowy kwasu 3-fenylopropenowego

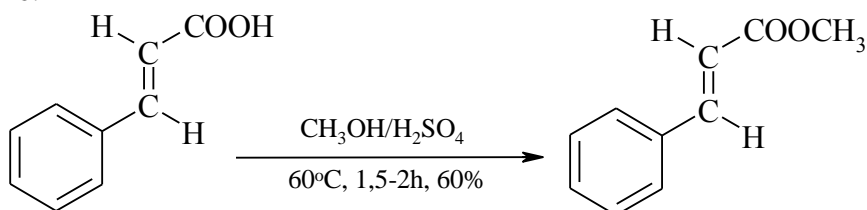
$C_{10}H_{10}O_2$

CAS: 103-26-4

MW: 162,18;  $t_f$  [94]: 36-38<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [94]: 7,69 (d, 1H); 7,23-7,11 (m, 5H); 6,44 (d, 1H); 3,80 (s, 3H)

**Otrzymywanie:**

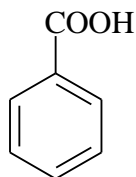


W kolbie okrągłodennej o pojemności 100cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się kolejno 1,5g kwasu cynamonowego, 18,5g (23,0cm<sup>3</sup>) alkoholu metylowego oraz 0,9g (0,5cm<sup>3</sup>, 98%) stężonego kwasu siarkowego (VI) i ogrzewa w temperaturze wrzenia przez 1,5-2 godziny. Po ochłodzeniu, mieszaninę przenosi się do rozdzielacza, dodaje roztwór 4,0g wodorowęglanu sodu w 16,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej oraz 5,0g chlorku sodu i wytrząsa do zakończenia wydzielania tlenku węgla (II). Kolbę reakcyjną przepłukuje się dwukrotnie eterem dietylowym i łączy z cieczą w rozdzielaczu. Całość wytrząsa się energicznie i odstawia do rozdzielania warstw. Po oddzieleniu warstwy eterowej, od warstwy wodnej dodaje się stałego chlorku sodu i ponownie dwukrotnie ekstrahuje eterem dietylowym. Połączone ekstrakty eterowe suszy się nad bezwodnym siarczanem (VI) sodu. Po odsączeniu środka suszającego, eter usuwa się na wyparce obrotowej. Surowy produkt oczyszcza się na drodze krystalizacji z mieszaniny metanol-woda, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 1,0g (60%) cynamonianu metylu w postaci białego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [95]

## **6. UTLENIANIE I REDUKCJA**

## KWAS BENZOESOWY



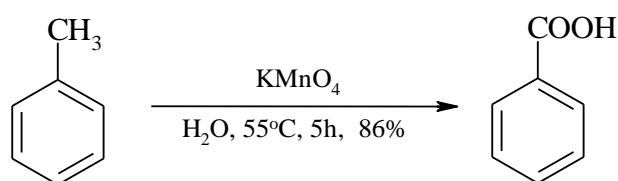
$C_7H_6O_2$

CAS: 65-85-0

MW: 122,12;  $t_f$  [96]: 120-121 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [1]: 1,38 (s, 5H)

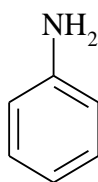
**Otrzymywanie:**



W trójszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 1000cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne i wkraplacz, umieszcza się roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 130,0g manganianu (VII) potasu w 600,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Do roztworu wkrapla się, w ciągu 10 minut, 25,2g (29,0cm<sup>3</sup>) toluenu, całość intensywnie mieszając. Po zakończeniu dozowania uzyskany roztwór ogrzewa się przez 5 godzin w temperaturze 55 $^{\circ}C$ . Produkt reakcji oddestylowuje się z parą wodną. Fazę organiczną wydziela się z destylatu za pomocą rozdzielacza, a następnie rozpuszcza w 35,7g (50,0cm<sup>3</sup>) eteru dietylowego i przemywa dwukrotnie 10,0cm<sup>3</sup> porcjami roztworu uzyskanego przez rozpuszczenie 4,0g (3,4cm<sup>3</sup>) stężonego 38% kwasu solnego w 18,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, a następnie 10,0cm<sup>3</sup> wody. Otrzymany roztwór suszy się nad bezwodnym siarczanem (VI) magnezu, usuwa eter na wyparce obrotowej, a pozostałość poddaje destylacji. Uzyskuje się 28,7g (86%) kwasu benzoowego w postaci białego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [96]

## ANILINA



fenyloamina, aminobenzen

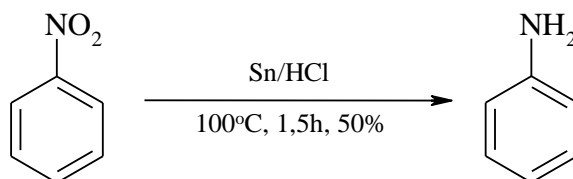
C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N

CAS: 62-53-3

MW: 93,13;  $d^{30}$  [73]: 1,022g/cm<sup>3</sup>;  $t_w$  [97]: 184,5<sup>0</sup>C;  $t_t$  [98]: -5,97<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [99]: 7,22-7,12 (m, 2H); 6,78 (t, 1H); 6,74-6,69 (m, 2H); 3,71 (s, 2H)

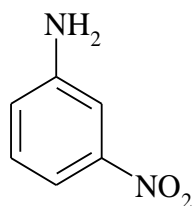
**Otrzymywanie:**



W kolbie okrągłodennej o pojemności 500cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę powietrzną, umieszcza się kolejno 18,5g nitrobenzenu, 36,0g cyny granulowanej oraz 11,8g (10,0cm<sup>3</sup>) stężonego 38% kwasu solnego. Całość wytrząsa się. Po kilku minutach wytrząsania mieszania mocno rozgrzewa się i zaczyna wrzeć. W przypadku zbyt gwałtownego przebiegu reakcji kolbę należy chłodzić wodą. Następnie, do kolby stopniowo dolewa się, małymi porcjami, kwas solny, przy czym wrzenie mieszaniny jest utrzymywane kosztem ciepła reakcji. Kolbę ogrzewa się jeszcze 1 godzinę w łaźni wodnej. Do ciepłego jeszcze roztworu dodaje się ostrożnie, małymi porcjami, roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 45,0g wodorotlenku sodu w 90,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Z mieszaniny oddestylowuje się anilinę z parą wodną tak długo, aż destylat spływający z chłodnicy będzie zupełnie przezroczysty. Z destylatu wysalą się anilinę chlorkiem sodu, stosując na każde 100,0cm<sup>3</sup> destylatu około 25,0g soli. Powstałą mieszaninę rozdziela się w rozdzielaczu. Surową anilinę suszy się wodorotlenkiem potasu, a następnie sączy przez sączek karbowany. Otrzymuje się 12,0g (50%) aniliny w postaci bezbarwnej cieczy o charakterystycznym zapachu zepsutych ryb.

Źródło przepisu preparatywnego: [26]

### 3-NITROANILINA



3-nitrofenyloamina, 3-nitroaminobenzen

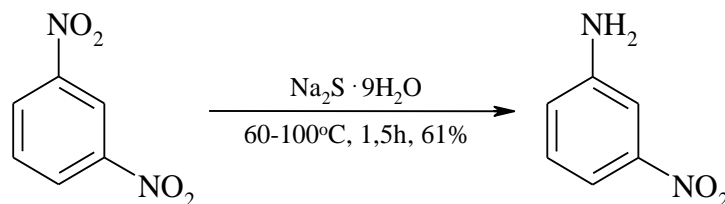
$C_6H_6N_2O_2$

CAS: 99-09-2

MW: 138,13;  $t_f$  [100]: 113-114 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [100]: 7,54 (t, 1H); 7,48 (t, 1H); 7,26 (t, 1H); 6,95 (t, 1H); 4,0 (s, 2H)

#### Otrzymywanie:



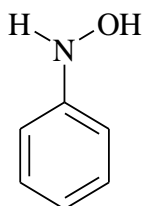
W kolbie stożkowej o pojemności 200cm<sup>3</sup> umieszcza się 20,0g krystalicznego siarczku sodowego w 75,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, po czym dodaje 5,0g sproszkowanej siarki i ogrzewa tak długo, aż roztwór stanie się klarowny. Otrzymany w ten sposób roztwór ochładza się i przenosi do wkraplacza.

W zlewce o pojemności 400cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, umieszcza się 12,5g 1,3-dinitrobenzenu i 100,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, po czym roztwór ogrzewa do wrzenia. Następnie, dodaje powoli, z wkraplacza, otrzymany wcześniej roztwór disiarczku sodu. Wkraplanie trwa około pół godziny. Po zakończeniu mieszaninę reakcyjną ogrzewa się łagodnie jeszcze przez 20 minut. Zawartość zlewki chłodzi się, a wydzielony osad odsącza, przemywa wodą destylowaną, po czym odciska na biblu filtracyjnej i suszy na powietrzu.

W zlewce o pojemności 250cm<sup>3</sup> umieszcza się roztwór 17,5cm<sup>3</sup> (20,7g) stężonego kwasu solnego w 75,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Do tego roztworu dodaje się odcisnięty osad i ogrzewa do wrzenia w ciągu 15 minut. Nie przereagowany 1,3-dinitobenzen odsącza się. 3-nitroanilinę wytraca się z przesącza stężonym roztworem amoniaku, aż do wyraźnie alkalicznego odczynu wobec papierka Kongo. Wytrącony związek odsącza się, a następnie przemywa wodą. Surowy produkt oczyszcza się na drodze krystalizacji z wody destylowanej, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 8,0g (58%) 3-nitroaniliny w postaci żółtego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [101]

## FENYLOHYDROKSYLOAMINA



hydroksyloaminobenzen

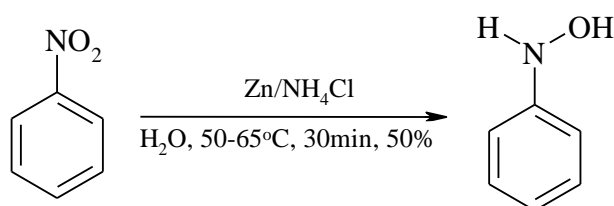
C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO

CAS: 100-65-2

MW: 109,13; t<sub>f</sub> [53]: 81<sup>0</sup>C

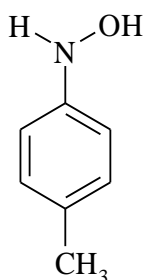
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [102]: 7,29-7,23 (m, 2H); 7,00-6,90 (m, 3H); 6,32 (br-s, 2H)

### Otrzymywanie:



W zlewce o pojemności 2000cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, umieszcza się kolejno 25,0g chlorku amonu, 800,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej oraz 50,0g nitrobenzenu. Zawartość miesza się i po ogrzaniu w łaźni wodnej do temperatury 50<sup>0</sup>C wprowadza porcjami w ciągu 15 minut 59,0g pyłu cynkowego. Szybkość dodawania dobiera się tak, aby temperatura masy reakcyjnej wzrosła do około 60-65<sup>0</sup>C. Całość miesza się jeszcze przez 15 minut, powstały osad sączy pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywa 100,0cm<sup>3</sup> gorącej wody, a przesącz wysyca 300,0g chlorku sodu, po czym całość ochładza do 5<sup>0</sup>C. Wydzielone kryształy odsącza się i odciska na bibule filtracyjnej, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Produkt można oddzielić od chlorku sodu na drodze ekstrakcji eterem dietylowym. Otrzymuje się 22,0g (50%) fenylohydroksyloaminy w postaci jasnożółtych, długich, cienkich igieł. Produkt jest nietrwały i nie nadaje się do dłuższego przechowywania. Źródło przepisu preparatywnego: [53]

## 4-METYLOFENYLOHYDROKSYLOAMINA



p-metylofenylohydroksyloamina, 4-hydroksyloaminotoluen, p-hydroksyloaminotoluen

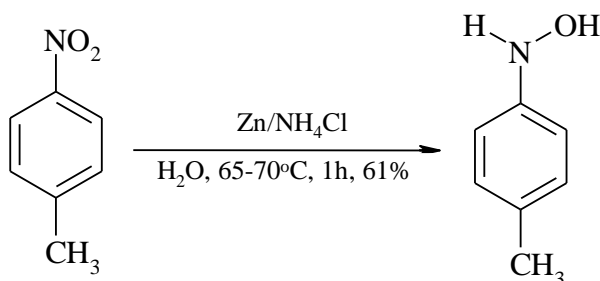
C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO

CAS: 623-10-9

MW: 123,16; t<sub>f</sub> [102]: 82-84<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [102]: 7,07 (m, 2H); 6,89 (m, 2H); 6,70 (br-s, 2H); 2,29 (s, 3H)

### Otrzymywanie:

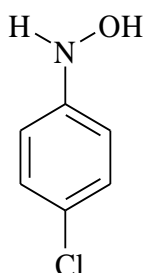


W trójszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 1500cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr, umieszcza się kolejno 31,0g chlorku amonu, 1000,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej oraz 45,0g 4-nitrotolenu. Całość ogrzewa się w łaźni wodnej tak, by uzyskać emulsję stopionego 4-nitrotolenu w wodzie. Następuje to po ogrzaniu do około 65-70<sup>0</sup>C. Następnie, utrzymując zadaną temperaturę, wprowadza się porcjami 68,0g pyłu cynkowego przez około 40-50 minut, miesza jeszcze 10 minut i filtruje na gorąco. Osad przemywa się 150,0cm<sup>3</sup> gorącej wody. Przesącz i wodę z przemywania osadu łączy się i wysyca 100,0g chlorku sodu, a następnie schładza do temperatury 0-5<sup>0</sup>C i pozostawia w tych warunkach przez 1,5 godziny. Wydzielone kryształy odsącza się i odciska na bibule filtracyjnej, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Produkt można oddzielić od chlorku sodu na drodze ekstrakcji eterem dietylowym. Otrzymuje się 24,5g (61%) 4-metylofenylohydroksyloaminy w postaci jasnożółtych płatków. Produkt jest nietrwały i nie nadaje się do dłuższego przechowywania.

Źródło przepisu preparatywnego: [53]



## 4-CHLOROFENYLOHYDROKSYLOAMINA



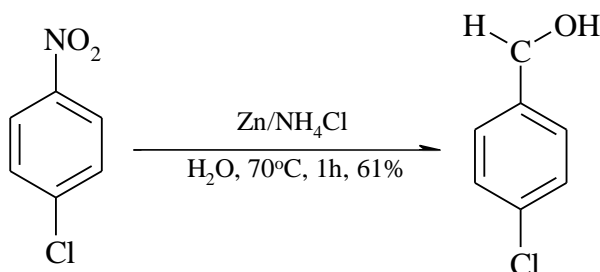
p-chlorofenylohydroksyloamina, 4-hydroksyloaminochlorobenzen, p-hydroksyloaminochlorobenzen  
C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>NOCl

CAS: 823-86-9

MW: 143,57; t<sub>f</sub> [102]: 83-84<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [102]: 7,23 (m, 2H); 6,92 (m, 2H); 6,01 (br-s, 2H)

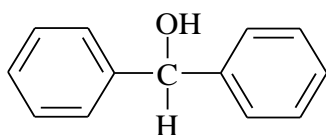
### Otrzymywanie:



W trójszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 1500cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr, umieszcza się kolejno 31,0g chlorku amonu, 1000,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, po czym dodaje 55,0g 4-chloronitrobenzenu. Całość ogrzewa się w łaźni wodnej do około 70<sup>0</sup>C. Następnie, utrzymując zadaną temperaturę, wprowadza się porcjami 68,0g pyłu cynkowego przez około 40-50 minut, miesza jeszcze 10 minut, po czym filtruje na gorąco. Osad przemywa się 150,0cm<sup>3</sup> gorącej wody. Przesącz i wodę z przemywania osadu łączy się i wysyca 50,0g chlorku sodu, a następnie schładza do temperatury 0-5<sup>0</sup>C i pozostawia w tych warunkach przez 1 godzinę. Wydzielone kryształy odsącza się i odciska na bibule filtracyjnej, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Produkt można oddzielić od chlorku sodu na drodze ekstrakcji eterem dietylowym. Otrzymuje się 25,0g (54%) 4-chlorofenylohydroksyloaminy w postaci białego krystalicznego ciała stałego. Produkt jest nietrwały i nie nadaje się do dłuższego przechowywania.

Źródło przepisu preparatywnego [53]

## DIFENYLOMETANOL



benzhydrol

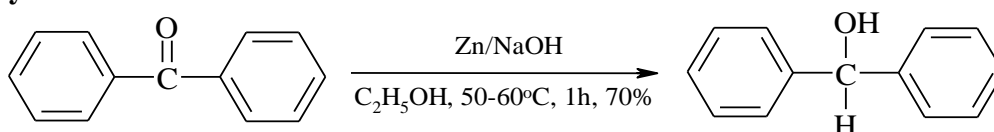
$C_{13}H_{12}O$

CAS: 91-01-0

MW: 184,238;  $t_f$  [96]: 67-68 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [96]: 7,34 (m, 10H); 5,80 (s, 1H); 2,59 (s, 1H)

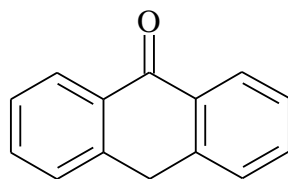
### Otrzymywanie:



W trójszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 250cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w termometr, mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną, umieszcza się roztwór 6,0g benzofenonu w 60,5g (75,0cm<sup>3</sup>) alkoholu etylowego, po czym wprowadza się 6,4g wodorotlenku sodu oraz 6,4g pyłu cynkowego. Całość intensywnie miesza się. Temperatura wewnątrz kolby szybko wzrasta do 60-70 $^{\circ}C$ . Następnie, przez 1 godzinę utrzymuje się, za pomocą łaźni wodnej, temperaturę mieszaniny reakcyjnej w granicach 50-60 $^{\circ}C$ . Po upływie tego czasu zawartość kolby schładza się, filtruje, a powstały osad przemywa się dwiema porcjami po 8,1g (10,0cm<sup>3</sup>) gorącego alkoholu etylowego. Przesącz wylewa się do krystalizatora zawierającego 200,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej o pokojowej temperaturze, po czym zakwasza do odczynu lekko kwaśnego wobec papierka Kongo. Wydzielający się surowy produkt odfiltrowuje się, oczyszcza na drodze krystalizacji z alkoholu etylowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 3,4g (70%) difenylometanolu w postaci białego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [96]

## ANTRON



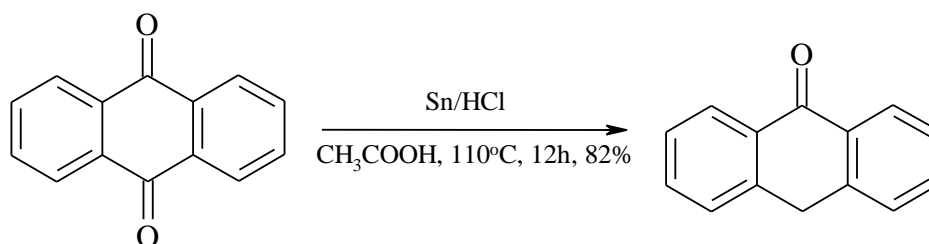
C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O

CAS: 90-44-8

MW: 194,23; t<sub>f</sub> [103]: 150-152<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [103]: 10,12 (s, 1H); 8,28 (s, 1H); 7,93 (m, 4H); 7,61 (m, 4H)

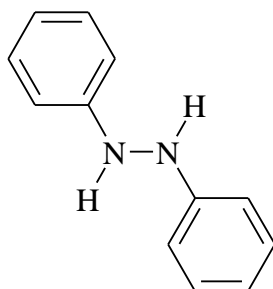
### Otrzymywanie:



W kolbie okrągłodennej o pojemności 100cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się kolejno 5,2g antrachinonu, 5,0g cyny granulowanej oraz 39,3g (37,5cm<sup>3</sup>) lodowatego 100% kwasu octowego. Zawartość kolby ogrzewa się do wrzenia i w ciągu 12 godzin dodaje 14,9g (12,5cm<sup>3</sup>) stężonego 38% kwasu solnego w porcjach po 1,0-2,0cm<sup>3</sup>. Jeśli po upływie tego czasu antrachinon nie rozpuści się, do roztworu należy wprowadzić jeszcze odrobinę cyny i kwasu solnego. Następnie, całość filtruje się na lejku sitowym i do przesączu dodaje 20,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Po schłodzeniu mieszaniny do temperatury 10<sup>0</sup>C krystalizuje osad, który odfiltrowuje się, przemywa małą ilością zimnej wody i suszy. Produkt można oczyścić na drodze krystalizacji z alkoholu etylowego. Otrzymuje się 4,0g (82%) antronu w postaci jasnożółtego proszku.

Źródło przepisu preparatywnego: [26]

## HYDRAZOBENZEN



N,N-difenylohydrazyna

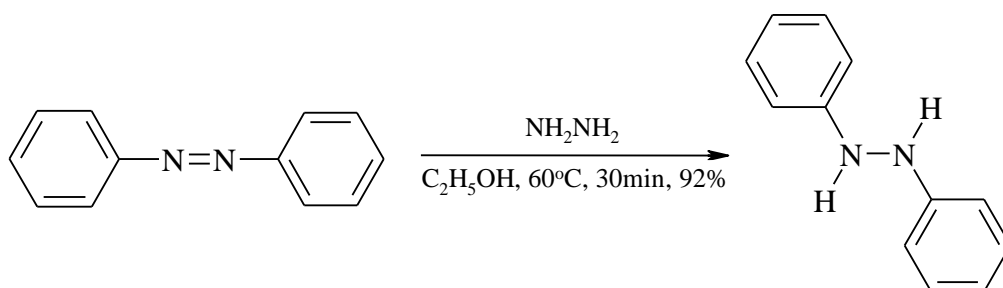
$C_{12}H_{12}N_2$

CAS: 122-66-7

MW: 184,24;  $t_f$  [104]: 121-123<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [105]: 7,27-7,22 (m, 4H); 6,89-6,84 (m, 6H); 5,62 (bs, 2H)

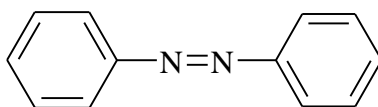
**Otrzymywanie:**



W kolbie okrągłodennej o pojemności 100cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę, umieszcza się 1,0g azobenzenu, 24,2g (30,0cm<sup>3</sup>) alkoholu etylowego, a następnie wprowadza roztwór uzyskany przez zmieszanie 18,0g (18,0cm<sup>3</sup>) hydratu hydrazyny z 12,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Całość ogrzewa się przez 30 minut w temperaturze 60<sup>0</sup>C. Intensywnie czerwona barwa roztworu w tym czasie praktycznie powinna zaniknąć. Do uzyskanego roztworu dodaje się drobno pokruszonego lodu, a wydzielający produkt odfiltruje się, oczyszcza na drodze krystalizacji z alkoholu etylowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 0,9g (92,0%) hydrazobenzenu w postaci białego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [104]

## AZOBENZEN



difenyldiazen

$C_{12}H_{10}N_2$

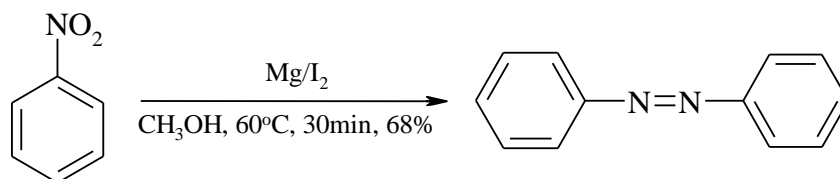
CAS: 103-33-3

MW: 182,22;  $t_f$  [106]: 68°C

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [107]: 7,93-7,92 (m, 4H); 7,54-7,46 (m, 6H)

### Otrzymywanie:

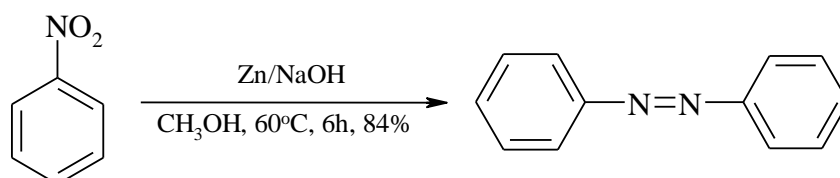
#### Metoda A:



W dwuszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 250cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę, umieszcza się kolejno 6,2g nitrobenzenu, 86,9g (110,0cm<sup>3</sup>) alkoholu metylowego oraz mały kryształek jodu. Następnie, intensywnie mieszając zawartość, wprowadza się w dwóch porcjach 6,0g wiórów magnezowych. Kiedy reakcja magnezu z zawartością kolby zakończy się, całość ogrzewa się 30 minut w łaźni parowej, po czym schładza i rozcieńcza 200,0cm<sup>3</sup> zimnej wody destylowanej. Uzyskaną mieszaninę zakwasza się lodowatym kwasem octowym do odczynu kwaśnego, wobec papierka Kongo, po czym schładza w łaźni lodowej z solą kuchenną. Wytrącający produkt odfiltrowuje się, oczyszcza na drodze krystalizacji z alkoholu etylowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 3,1g (68%) azobenzenu w postaci czerwonego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [106]

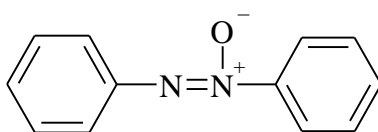
#### Metoda B:



W trójszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 500cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę i mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem hydraulicznym, umieszcza się kolejno 25,0g nitrobenzenu, 197,5g (250,0cm<sup>3</sup>) alkoholu metylowego oraz roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 33,0g wodorotlenku sodu w 75,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Do tak przygotowanej mieszaniny wprowadza się 26,5g pyłu cynkowego i, intensywnie mieszając, całość utrzymuje w stanie wrzenia przez 10 godzin. Następnie, zawartość kolby sączy się na gorąco, a powstały osad przemywa małą ilością zimnego metanolu. Z połączonych przesączy odparowuje się metanol na wyparce obrotowej. Pozostałość oczyszcza się na drodze krystalizacji z alkoholu etylowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 15,6g (84%) azobenzenu w postaci czerwonego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [108]

## AZOKSYBENZEN



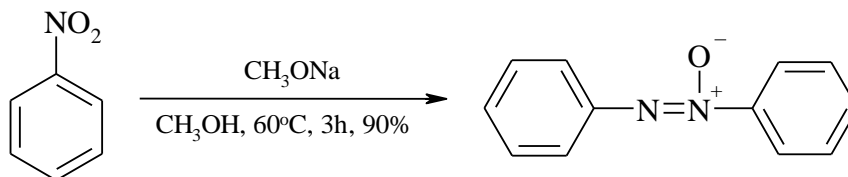
C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O

CAS: 495-48-7

MW: 198,224; t<sub>f</sub> [109]: 36-38<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [110]: 8,33 (d, 2H); 8,19 (d, 2H); 7,63-7,43 (m, 5H); 7,38 (t, 1H)

### Otrzymywanie:

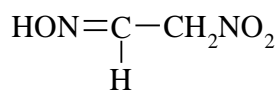


W okrągłodennej kolbie dwuszyjnej o pojemności 500cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, zakończoną rurką zawierającą bezwodny chlorek wapnia, umieszcza się 78,0g (100,0cm<sup>3</sup>) alkoholu metylowego, po czym, małymi porcjami, wprowadza 10,0g metalicznego sodu z taką szybkością, by zawartość kolby delikatnie wrzała. Po rozтворzeniu całej ilości sodu, do kolby wprowadza się porcjami, w ciągu 3 godzin, 15,0g świeżo przedestylowanego nitrobenzenu, ogrzewając cały czas kolbę we wrzącej łaźni wodnej. Podczas wprowadzania nitrobenzenu od czasu do czasu należy mocno wstrząsnąć zawartością kolby. Uzyskaną mieszaninę poddaje się destylacji z parą wodną, by usunąć alkohol metylowy i nieprzereagowane pozostałości nitrobenzenu. Pozostałość wylewa się do zlewki wypełnionej drobno pokruszonym lodem. Wydzielający produkt odfiltrowuje się na lejku sitowym, przemywa wodą destylowaną, oczyszcza na drodze krystalizacji z alkoholu metylowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 11,0g (90%) azoksybenzenu w postaci krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [96]

## **7. KONDENSACJE**

## KWAS METAZONOWY



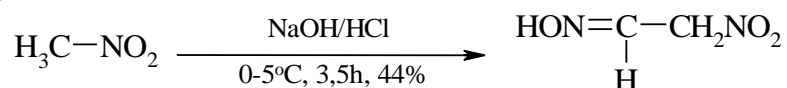
C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

CAS: 5653-21-4

MW: 104,065; t<sub>i</sub>[6]: 70-71<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [111]: 7,05 (t, 1H); 4,65 (d, 2H)

### Otrzymywanie:

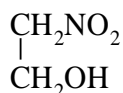


W czterosztywnej kolbie okrągłodennej o pojemności 1000cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr, chłodnicę zwrotną oraz wkraplacz, umieszcza się kolejno 160,0g wodorotlenku sodu, a następnie dodaje 320,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Roztwór schładza się do temperatury 45<sup>0</sup>C, po czym wkrapla 182,4g (160,0cm<sup>3</sup>) nitrometanu z taką szybkością, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej utrzymywała się w granicach 45-50<sup>0</sup>C. Po wkropleniu masę reakcyjną schładza się do temperatury 0<sup>0</sup>C i zakwasza 401,2g (340,0cm<sup>3</sup>) stężonego 38% kwasu solnego utrzymując wewnątrz kolby temperaturę poniżej 5<sup>0</sup>C. Wytrącony biały osad odfiltrowuje się, a następnie rozpuszcza w 285,5g (400,0cm<sup>3</sup>) eteru dietylowego. Tak uzyskany roztwór suszy się nad bezwodnym siarczanem (VI) magnezu. Po odparowaniu eteru otrzymuje się 60,0g (44%) kwasu metazonowego w postaci jasnoszarego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [111]



## 2-NITROETAN-1-OL



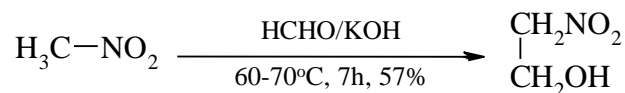
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>

CAS: 625-48-9

MW: 91,07; t<sub>w</sub> [111]: 94<sup>0</sup>C/10mmHg

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [53]: 4,55 (m, 2H); 4,14 (m, 2H); 3,39 (t, 1H)

### Otrzymywanie:

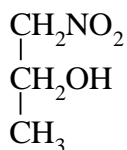


W zlewce o pojemności 250cm<sup>3</sup> sporządza się suspensję 5,8g paraformu w 114,0g (100,0cm<sup>3</sup>) nitrometanu. Całość ogrzewa się do 60<sup>0</sup>C i, intensywnie mieszając, wprowadza roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 0,1g wodorotlenku potasu w 0,5cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Utrzymując temperaturę 60<sup>0</sup>C, całość miesza się intensywnie jeszcze przez 6 godzin, a następnie podnosi temperaturę do 70<sup>0</sup>C i miesza kolejną godzinę. Otrzymaną homogeniczną mieszaninę pozostawia się na 18 godzin w zamkniętej kolbie schłodzonej do 5<sup>0</sup>C. Następnie, całość zakwasza się roztworem uzyskanym przez zmieszanie 0,4g (0,2cm<sup>3</sup>, 98%) stężonego kwasu siarkowego (VI) z 0,2cm<sup>3</sup> wody destylowanej, filtruje i oddestyluje nieprzereagowany nitrometan na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskuje się 10,0g (57%) 2-nitroetan-1-olu w postaci jasnożółtej, oleistej cieczy.

Źródło przepisu preparatywnego: [111]



## 1-NITROPROPAN-2-OL



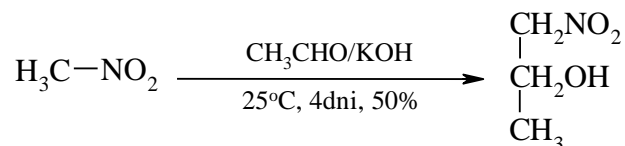
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3$

CAS: 164203-06-9

MW: 103,08;  $t_w$  [111]: 86-89<sup>0</sup>C/8mmHg

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [112]: 4,41 (s, 1H); 4,40-4,20 (s, 2H); 3,79 (m, 1H); 1,20 (d, 3H)

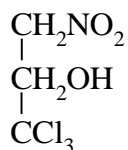
### Otrzymywanie:



W czteroszyjkiej kolbie okrągłodennej o pojemności 500cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w termometr, mieszadło mechaniczne, wkraplacz oraz chłodnicę zwrotną, umieszcza się kolejno 122,0g (107,0cm<sup>3</sup>) nitrometanu, 80,6g (100,0cm<sup>3</sup>) alkoholu etylowego oraz roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 1,6g wodorotlenku sodu w 3,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej wodorotlenku sodu, a następnie powoli wkrapla się, intensywnie mieszając, 112,0g (143,6cm<sup>3</sup>) aldehydu octowego z taką prędkością, aby temperatura masy reakcyjnej utrzymywała się w granicach 30-35<sup>0</sup>C. Po wprowadzeniu ok. 2/3 aldehydu do masy reakcyjnej dodaje się roztwór 1,6g wodorotlenku sodu w 3,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej oraz 15,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, a następnie wkrapla pozostałą część aldehydu. Roztwór pozostawia się w temperaturze pokojowej przez 4 dni, po czym neutralizuje 20 % roztworem kwasu solnego i odparowuje alkohol etylowy na wyparce obrotowej. Pozostałość poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 104,0g (50%) 1-nitropropan-2-olu w postaci jasnożółtej, oleistej cieczy.

Źródło przepisu preparatywnego: [111]

## 1,1,1-TRICHLORO-3-NITROPROPAN-2-OL



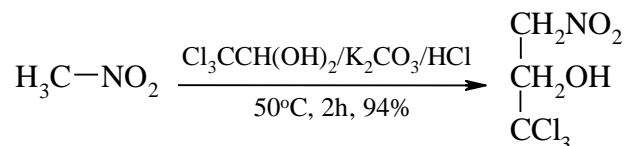
$\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}_3\text{Cl}_3$

CAS: 760-40-7

MW: 208,43;  $t_w$  [111]: 116-128/6mmHg;  $t_t$  [111]: 43-45 $^\circ\text{C}$

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) [111]: 5,03 (m, 2H); 4,66 (dd, 1H); 3,45 (s, 1H)

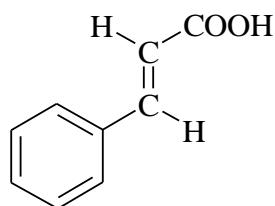
### Otrzymywanie:



W czteroszyjkiej kolbie okrągłodennej o pojemności 250cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w termometr i mieszadło mechaniczne, umieszcza się kolejno 81,0g hydratu aldehydu trichlorooctowego, a następnie dodaje 36,5g (32,0cm<sup>3</sup>) nitrometanu. Całość miesza się i ogrzewa w łaźni wodnej do 50 $^\circ\text{C}$ . Następnie, wprowadza się porcjami 1,0g drobno roztartego bezwodnego węgla potasu, utrzymując temperaturę 50 $^\circ\text{C}$ . Po zakończeniu dozowania węgla całość miesza się, aż mieszanina osiągnie samoczynnie temperaturę pokojową. Następnie, całość przemywa się roztworem 1,4g (1,2cm<sup>3</sup>) stężonego 38% kwasu solnego w 200,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Po oddzieleniu zabarwionej na żółto fazy wodnej, organiczną pozostałość rozpuszcza się w 132,6g (100,0cm<sup>3</sup>) dichlorometanu. Ekstrakt organiczny suszy się nad bezwodnym siarczanem (VI) magnezu. Następnie, rozpuszczalnik odparowuje się, a oleistą pozostałość rozciera z eterem naftowym. Krystaliczny produkt odsąca się, po czym przemywa małą porcją eteru naftowego. Produkt można oczyścić przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem w atmosferze argonu. Otrzymuje się 90,0g (94,0%) 1,1,1-trichloro-3-nitropropan-2-olu w postaci bladożółtego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [111]

## KWAS CYNAMONOWY



kwask 3-fenyloprop-2-enowy, kwask 2-fenyloakrylowy

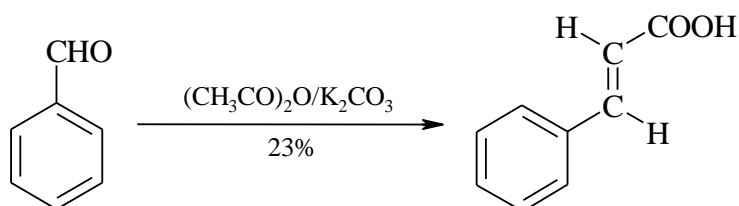
$C_9H_8O_2$

CAS: 621-82-9

MW: 148,16;  $t_f$  [113]: 131-133 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [113]: 7,80 (d, 1H); 7,56 (dd, 2H); 7,41 (t, 3H); 6,46 (d, 1H)

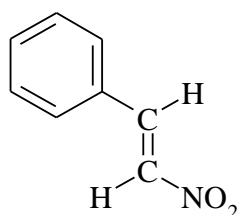
### Otrzymywanie:



W okrągłodennej kolbie o pojemności 250cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, zakończoną rurką zawierającą bezwodny chlorek wapnia, umieszcza się kolejno 3,0cm<sup>3</sup> aldehydu benzoowego, 8,6g (8,0cm<sup>3</sup>) bezwodnika octowego oraz 4,2g bezwodnego węglanu potasu. Następnie, kolbę ogrzewa się na płaszczu elektrycznym. W początkowej fazie reakcji obserwuje się silne pienienie mieszaniny związane z wydzielaniem się tlenu węgla (IV). Po ustaniu pienienia kontynuuje się ogrzewanie kolby w temperaturze wrzenia mieszaniny przez 1 godzinę. Następnie, gorącą mieszaninę przenosi się do kolby destylacyjnej zawierającej 100,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej i poddaje destylacji z parą wodną, oddestylowując nieprzereagowany aldehyd benzoowy. Pozostały w kolbie roztwór, po ochłodzeniu, energicznie mieszając, zakwasza się kwasem solnym. Kwas solny należy dodawać powoli ze względu na intensywne wydzielanie dwutlenku węgla. Po ochłodzeniu, odsącza się wydzielony związek, przemywa wodą destylowaną i dobrze odciska. Surowy produkt oczyszcza się na drodze krystalizacji z wody destylowanej, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 1,0g (23%) kwasu cynamonowego w postaci beżowego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [53]

## (E)-2-FENYLO-1-NITROETEN



C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>

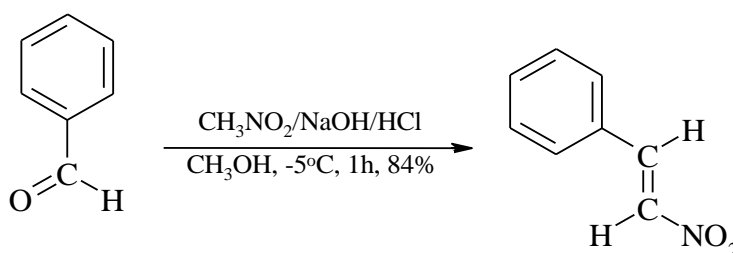
CAS: 5153-67-3

MW: 149,149; t<sub>i</sub>[6]: 57-58<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [114]: 8,00 (d, 1H); 7,55-7,35 (m, 5H); 7,58 (d, 1H)

### Otrzymywanie:

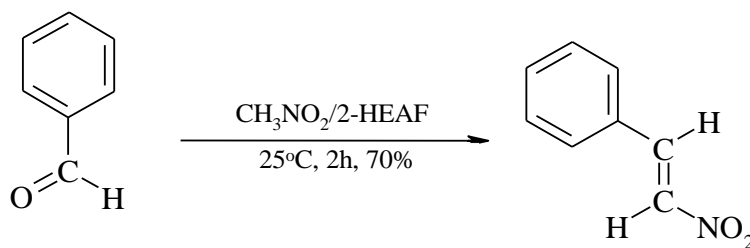
#### Metoda A:



W trójszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 150cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr oraz wkraplacz umieszcza się kolejno 6,1g (5,4cm<sup>3</sup>) nitrometanu, 10,6g aldehydu benzoowego oraz 15,8g (20,0cm<sup>3</sup>) alkoholu metylowego. Całość chłodzi się w łaźni lodowej z solą kuchenną do temperatury poniżej -5<sup>0</sup>C. Osobno sporządza się roztwór 4,2g wodorotlenku sodu w 40-50cm<sup>3</sup> wody destylowanej i, po schłodzeniu, wlewa do 100,0cm<sup>3</sup> wody z drobno pokruszonym lodem. Tak otrzymany roztwór przelewa się do wkraplacza i powoli dozuje do intensywnie mieszanej zawartości kolby tak, by temperatura w środowisku reakcji nie przekroczyła 10-15<sup>0</sup>C. Po zakończeniu dozowania mieszaninę reakcyjną miesza się jeszcze 15 minut, po czym dodaje 70,0cm<sup>3</sup> wody z drobno pokruszonym lodem. Całość następnie wlewa się wąskim strumieniem do intensywnie mieszanego i schłodzonego w łaźni lodowej z solą kuchenną roztworu uzyskanego przez zmieszanie 23,6g (20,0cm<sup>3</sup>) stężonego 38% kwasu solnego z 30,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Wytrącony osad odfiltruje się, odciska a następnie stapia w łaźni wodnej. Wytrącony po schłodzeniu skrzep oddziela się od wody, oczyszcza na drodze krystalizacji z alkoholu metylowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 12,5g (84%) (E)-2-fenylo-1-nitroetenu w postaci żółtego krystalicznego ciała stałego, o charakterystycznym ostrym zapachu

Źródło przepisu preparatywnego: [6]

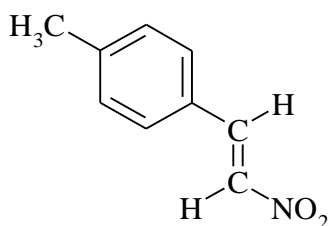
Metoda B:



W kolbie stożkowej o pojemności  $10\text{cm}^3$  umieszcza się kolejno  $0,3\text{g}$  ( $0,3\text{cm}^3$ ) nitrometanu,  $0,5\text{g}$  benzaldehydu oraz  $2,5\text{g}$  mrówczanu etanoloaminy (2-HEAF). Całość miesza się mieszadłem magnetycznym przez 2 godziny, a następnie dodaje  $25,0\text{cm}^3$  wody destylowanej. Wytrącony produkt odfiltruje się, oczyszcza na drodze krystalizacji z alkoholu metylowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się  $0,5\text{g}$  (70%) (E)-2-fenylo-1-nitroetenu w postaci żółtego krystalicznego ciała stałego, o charakterystycznym ostrym zapachu.

Źródło przepisu preparatywnego: [115]

### (E)-2-(4-METYLOFENYLO)-1-NITROETEN



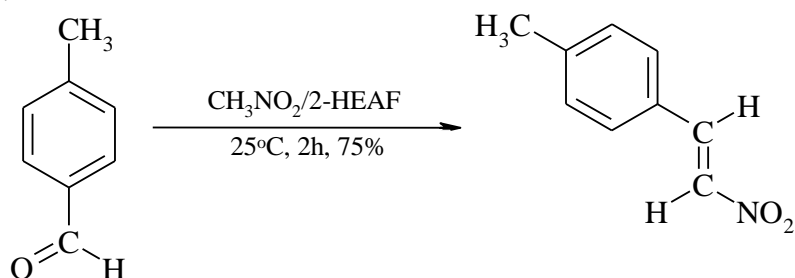
C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>

CAS: 7559-36-6

MW: 163,18; t<sub>f</sub> [115]: 103<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [116]: 8,28 (d, 1H); 7,78 (d, 1H); 7,54 (d, 1H); 7,35 (dd, 1H); 7,18 (dd, 1H); 6,78 (d, 1H); 2,95 (s, 3H)

#### Otrzymywanie:

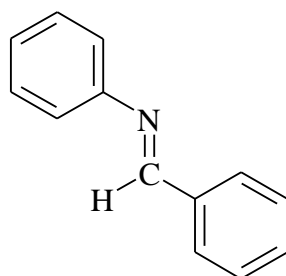


W kolbie stożkowej o pojemności 10cm<sup>3</sup> umieszcza się kolejno 0,6g (0,5cm<sup>3</sup>) nitrometanu, 1,2g aldehydu 4-metylobenzoesowego oraz 5,0g mrówczanu etanoloaminy (2-HEAF). Całość miesza się mieszadłem magnetycznym przez 2 godziny, po czym dodaje 50,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Wytrącony osad odfiltrowuje się, oczyszcza na drodze krystalizacji z alkoholu metylowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 1,2g (75%) (E)-2-(4-metylofenylo)-1-nitroetenu w postaci żółtego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [115]



## C,N-DIFENYLOIMINA



benzylidenoanilina

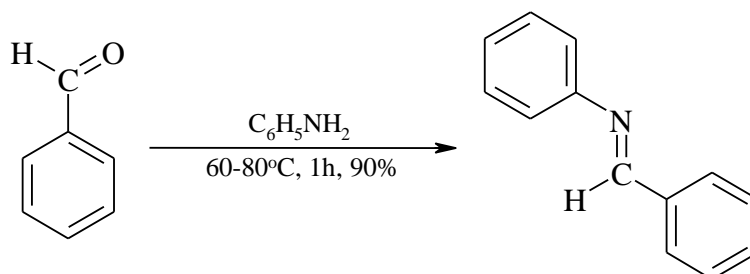
$C_{13}H_{11}N$

CAS: 538-51-2

MW: 181,24;  $t_f$  [117]: 52-53°C;  $t_w$  [118]: 82-92°C/0,3mmHg

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [119]: 8,44 (s, 1H); 7,89 (m, 2H); 7,45 (d, 3H); 7,38 (t, 2H); 7,21 (d, 3H)

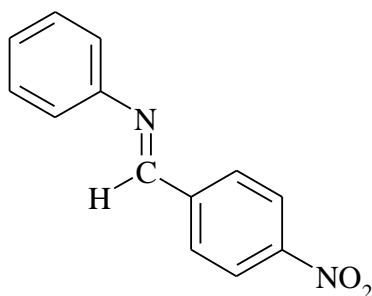
**Otrzymywanie:**



W kolbie okrągłodennej o pojemności 100cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chodnicę zwrotną, umieszcza się kolejno 10,0g (9,8cm<sup>3</sup>) aniliny, 10,0g benzaldehydu oraz 1,0g bezwodnego siarczanu (VI) sodu, po czym ogrzewa całość przez 1 godzinę w łaźni wodnej. Następnie, mieszaninę wlewa się do parownicy i schładza. Zestaloną masę oczyszcza się na drodze z alkoholu metylowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 15,0g (90%) C,N-difenyloiminy w postaci bledożółtego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [53]

## C-(4-NITROFENYLO)-N-FENYLOIMINA



(p-nitrobenzylideno)anilina

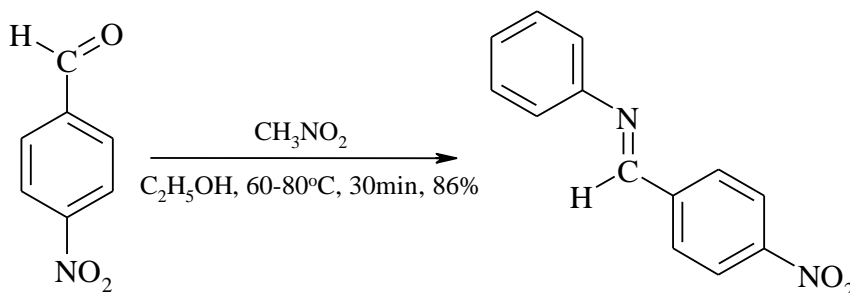
$C_{13}H_{10}N_2O_2$

CAS: 785-80-8

MW: 226,24;  $t_f$  [117]: 88-90 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [120]: 8,48 (s, 1H); 8,33-8,13 (m, 2H); 8,00 (d, 2H); 7,40 (t, 2H); 7,26 (t, 3H)

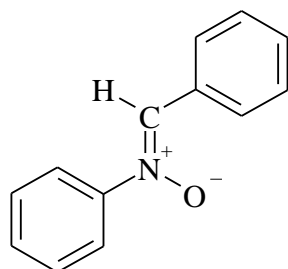
### Otrzymywanie:



W kolbie okrągłodennej o pojemności 100cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chodnicę zwrotną, umieszcza się kolejno 13,2g (12,9cm<sup>3</sup>) aniliny, 22,5g aldehydu 4-nitrobenzoesowego, 47,4g (60,0cm<sup>3</sup>) bezwodnego alkoholu etylowego oraz 1,0g bezwodnego siarczanu (VI) sodu. Następnie, całość ogrzewa się w temperaturze wrzenia przez 30 minut. Mieszaninę poreakcyjną schładza się i dodaje 10,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Wytrącony osad odfiltrowuje się, oczyszcza na drodze krystalizacji z alkoholu metylowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 29,0g (86%) C-(4-nitrofenylo)-N-fenyloiminy w postaci żółtego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [53]

## N-TLENEK C,N-DIFENYLOIMINY



C,N-difenylnitron

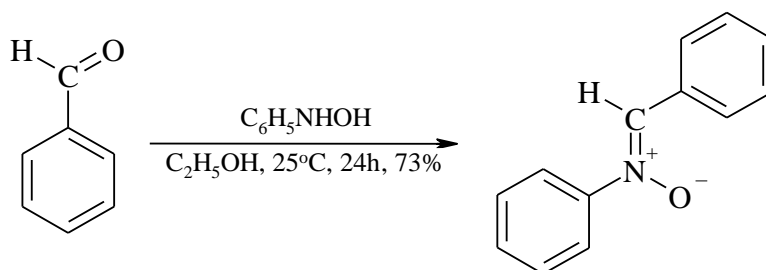
$C_{13}H_{11}NO$

CAS: 201024-81-9

MW: 197,24;  $t_f$  [121]: 115-116 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [121]: 8,42-8,39 (m, 2H); 7,93 (s, 1H); 7,80 (m, 2H); 7,51-7,47 (m, 6H)

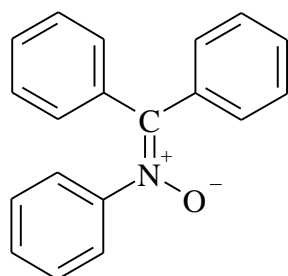
**Otrzymywanie:**



W kolbie stożkowej o pojemności 100cm<sup>3</sup> umieszcza się kolejno 13,0g fenylhydroksyloaminy w 20,2g (25,0cm<sup>3</sup>) alkoholu etylowego, po czym wprowadza 1,0g bezwodnego siarczanu (VI) sodu oraz 11,0g (10,5cm<sup>3</sup>) aldehydu benzoowego. Całość miesza się intensywnie w ciemności przez 24 godziny. Surowy produkt odfiltruje się, oczyszcza na drodze krystalizacji z mieszaniny etanol/heksan (8:2 v/v), po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 15,0g (73%) N-tlenku C,N-difenyloiminy w postaci białego, puszystego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [53]

## N-TLENEK C,C,N-TRIFENYLOIMINY



C,C,N-trifenylnitron

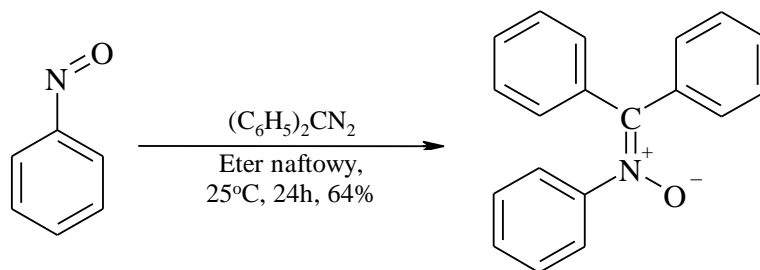
$C_{19}H_{15}NO$

CAS: 4504-13-6

MW: 273,33;  $t_f$  [53]: 224-227°C

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [122]: 8,2-7,8 (m, 2H); 7,5-6,9 (m, 13H)

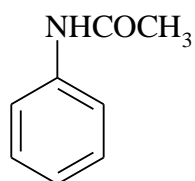
### Otrzymywanie:



W okrągłej kolbie o pojemności 500cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chodnicę zwrotną, umieszcza się kolejno 28,0g difenyldiazometanu oraz 65,5g (100,0cm<sup>3</sup>) eteru naftowego, po czym schładza do temperatury 0°C. Intensywnie mieszając, wprowadza się, porcjami, schłodzony do 0°C, roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 16,0g (13,3cm<sup>3</sup>) nitrozobenzenu w 87,9g (100,0cm<sup>3</sup>) benzenu. Wprowadzenie każdej porcji roztworu nitrozobenzenu powoduje silne pienie mieszaniny reakcyjnej. Następnie, całość miesza się jeszcze przez 24 godziny w ciemności, po czym odfiltrowuje wydzielony osad, krystalizuje z toluenu, po czym suszy go na powietrzu. Otrzymuje się 24,0g (64%) N-tlenku C,C,N-trifenyloiminy w postaci żółtego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [53]

## ACETANILID



*N*-fenyloacetamid, antyfebryna

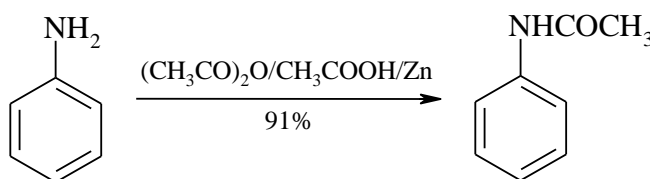
C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO

CAS: 103-84-4

MW: 135,17; *t*<sub>f</sub> [123]: 112-114<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [123]: 8,14 (s, 1H); 7,44 (t, 2H); 7,21 (t, 2H); 7,01 (t, 1H); 2,07 (s, 3H)

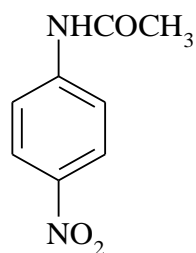
**Otrzymywanie:**



W kolbie okrągłodennej o pojemności 500cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się kolejno 20,4g (20,0cm<sup>3</sup>) aniliny, 21,6g (20,0cm<sup>3</sup>) bezwodnika octowego, 21,0g (20,0cm<sup>3</sup>) lodowatego kwasu octowego oraz 0,1g pyłu cynkowego. Mieszaninę ogrzewa się do łagodnego wrzenia w ciągu 30 minut, a następnie zawartość kolby wylewa cienkim strumieniem do zlewki zawierającej 500,0cm<sup>3</sup> zimnej wody, przy czym zawartość zlewki należy mieszać. Po oziębieniu w wodzie z lodem, surowy produkt odsącza się, przemywa wodą, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Surowy produkt można oczyścić na drodze krystalizacji z wody destylowanej. Otrzymuje się 27,0g (91%) acetanilidu w postaci bezbarwnego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [101]

## 4-NITROACETANILID



*N*-(*p*-nitrofenylo)-acetamid

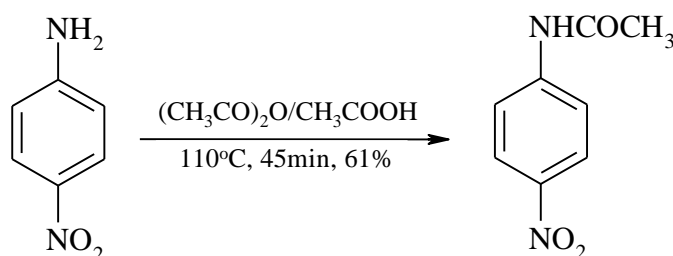
C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

CAS: 104-04-1

MW: 180,16; *t*<sub>f</sub> [124]: 214-216<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [125]: 10,07 (br, 1H); 8,32 (d, 2H); 8,20 (d, 2H); 2,08 (s, 3H)

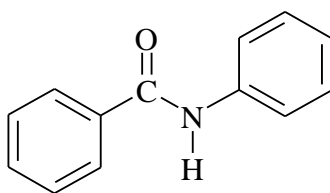
**Otrzymywanie:**



W kolbie okrągłodennej o pojemności 250cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, ogrzewa się w temperaturze wrzenia, przez 45 minut, mieszaninę 5,0g 4-nitroaniliny, 11,1g (10,3 cm<sup>3</sup>) bezwodnika octowego oraz 10,2g (9,7cm<sup>3</sup>) lodowatego 100% kwasu octowego. Następnie, ciecz wylewa się cienkim strumieniem do zlewki zawierającej 145,0cm<sup>3</sup> zimnej wody, przy czym, zawartość zlewki należy mieszać. Po oziębieniu związek odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem, dobrze odciska i suszy na powietrzu. Surowy produkt oczyszcza się na drodze krystalizacji z alkoholu metylowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 4,0g (61%) 4-nitroacetanilidu w postaci ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [6]

## BENZANILID



N-benzylanilina, N-fenylbenzamid

$C_{13}H_{11}NO$

CAS: 93-98-1

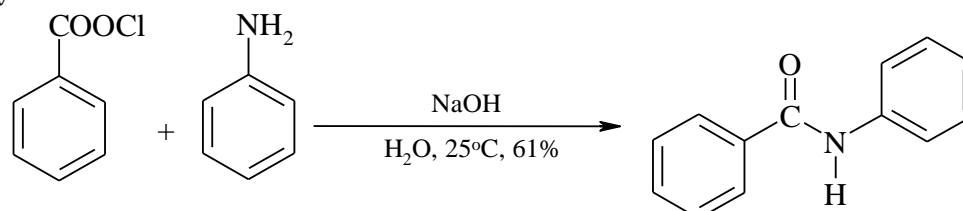
MW: 197,24;  $t_f$  [126]: 162-164<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [126]: 7,88–7,85 (m, 2H); 7,85 (brs, 1H); 7,67–7,63 (m, 2H);

7,58–7,52 (m, 1H); 7,52–7,45 (m, 2H); 7,41–7,34 (m, 2H); 7,19–7,12 (m, 1H)

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [126]: 165,9; 138,1; 135,2; 132,0; 129,2; 128,9; 127,1; 124,7; 120,3

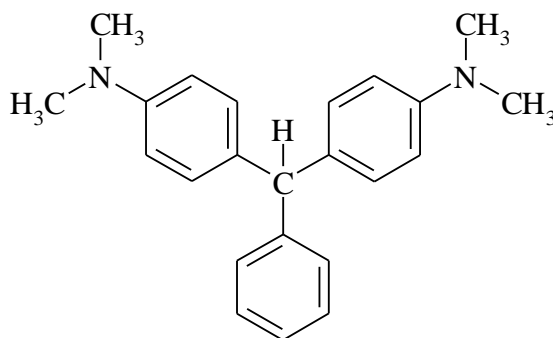
### Otrzymywanie:



W kolbie stożkowej o pojemności 100cm<sup>3</sup> umieszcza się kolejno 5,2g (5,1cm<sup>3</sup>) aniliny, roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 4,5g wodorotlenku sodu w 40cm<sup>3</sup> wody destylowanej 45,0cm<sup>3</sup> oraz 8,5g chlorku benzoilu. Naczynie zamyka się korkiem i wstrząsa energicznie przez 10-15 minut. W czasie reakcji wydziela się ciepło i dlatego naczynie od czasu do czasu należy „odpowietrzyć” przez ostrożne uchylene korka. Surowy benzanilid wypada z mieszaniny reakcyjnej w postaci białego osadu. Po zakończeniu reakcji, gdy zaniknie ostry zapach chlorku benzoilu, mieszanina powinna mieć odczyn alkaliczny. Surowy produkt sączy się na lejku Büchnera, przemywa wodą, oczyszcza się na drodze krystalizacji z alkoholu metylowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 9,0g (75%) benzanilidu w postaci beżowego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [6]

## 4,4'-BIS-(N,N-DIMETYLOAMINO)TRIFENYLOMETAN



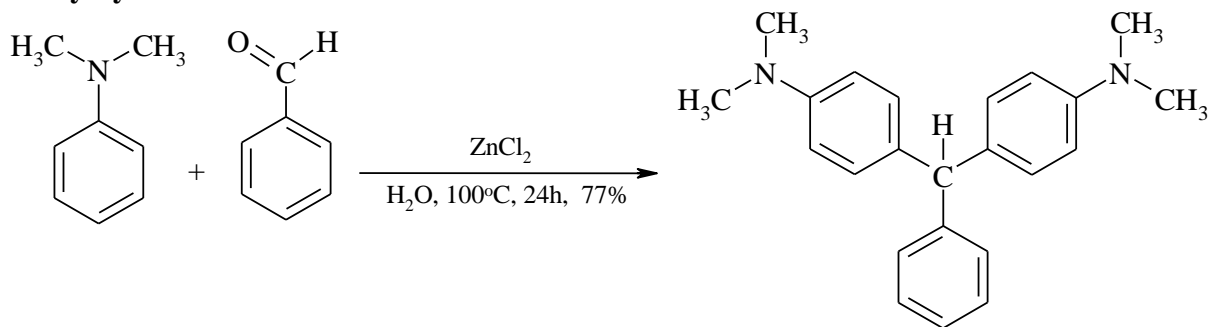
$C_{23}H_{26}N_2$

CAS: 129-73-7

MW: 330,54;  $t_f$  [127]: 99-100°C

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [127]: 7,78 (br s, 1H); 7,29-7,13 (m, 5H); 7,03 (d, 2H); 6,66 (d, 2H); 6,65-6,62 (m, 1H); 6,15-6,10 (m, 1H); 5,79-5,75 (m, 1H); 5,35 (s, 1H); 2,89 (s, 6H)

### Otrzymywanie:

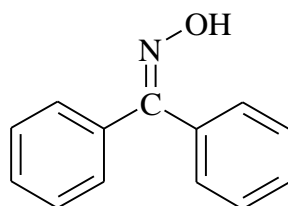


W porcelanowej parownicze znajdującej się na łaźni wodnej umieszcza kolejno się 9,4g ( $9,8cm^3$ ) N,N-dimetyloaniliny, 3,8g ( $3,6cm^3$ ) benzaldehydu, oraz 4,0g świeżo wyprażonego i roztartego w moździerzu chlorku cynku. Całość ogrzewa się przez 4 godziny w temperaturze 100°C, cały czas mieszając. Otrzymaną gęstą masę rozcieńcza się gorącą wodą i przenosi do  $250cm^3$  kolby w celu oddestylowania nieprzereagowanej N,N-dimetyloaniliny oraz benzaldehydu. Po uzyskaniu klarownego destylatu pozostałość z kolby schładza się, a następnie rozcieńcza wodą do objętości  $250,0cm^3$ . Osad odfiltrowuje się i rozpuszcza w minimalnej ilości wrzącego alkoholu etylowego. Tak otrzymany roztwór sączy się, a następnie umieszcza w lodówce na około 16 godzin. Wykryształowaną substancję odsąca się na lejku Büchnera, po czym suszy na powietrzu. Otrzymuje się 9,0g (77%) 4,4'-bis-(N,N-dimetyloamino)-trifenylometanu w postaci ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [17], [128], [129], [130], [17][131]



## OKSYM BENZOFENONU



oksym difenyloketonu

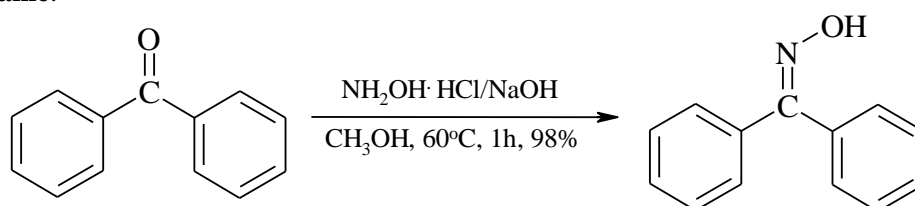
$C_{13}H_{11}NO$

CAS: 574-66-3

MW: 197,24;  $t_f$  [5]: 142-143 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [5]: 7,7-7,1 (m, 10H); 9,1 (s, 1H)

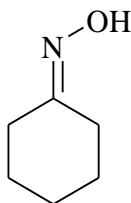
**Otrzymywanie:**



W kolbie okrągłodennej o pojemności 250cm<sup>3</sup> umieszcza się kolejno 25,0g benzofenonu, 15,0g chlorowodoru hydroksyloaminy, 39,5g (50,0cm<sup>3</sup>) alkoholu metylowego oraz 10,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Następnie, dodaje się porcjami, jednocześnie wstrząsając, 28,0g wodorotlenku sodu, tak aby mieszanina nie wrzała zbyt intensywnie. W przypadku zbyt gwałtownego wzrostu temperatury kolbę należy chłodzić zimną wodą. Po dodaniu całej ilości wodorotlenku kolbę zaopatruje się w chłodnicę zwrotną i ogrzewa w temperaturze wrzenia przez 5 minut. Następnie, zawartość kolby ochładza się, po czym przenosi do zlewki o pojemności 1000cm<sup>3</sup> zawierającej 88,5g (75,0cm<sup>3</sup>) stężonego 38% kwasu solnego oraz 500,0g drobno pokruszonego lodu. Wytrącony surowy produkt odsącza się na lejku Büchnera, przemywa wodą z drobno pokruszonym lodem, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 26,5g (98%) oksymu benzofenonu w postaci kremowego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [5]

## OKSYM CYKLOHEKSANONU



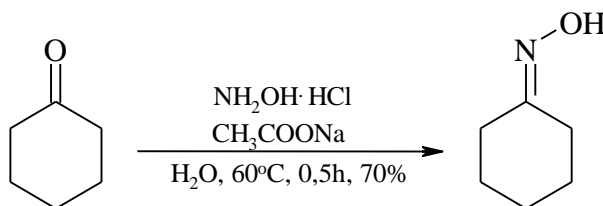
$C_6H_{11}NO$

CAS: 100-64-1

MW: 113,16;  $t_f$ [5]: 86-89 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [5]: 2,70-2,00 (m, 4H); 1,95-1,40 (m, 6H)

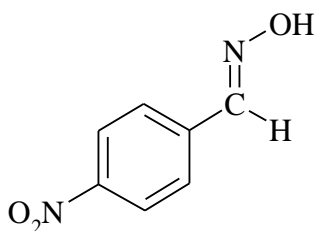
**Otrzymywanie:**



W dwuszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 500cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, termometr oraz chłodnicę zwrotną, umieszcza się kolejno 20,5g krystalicznego octanu sodu, 12,0g chlorowodoru hydroksyloaminy, oraz 40,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Następnie, zawartość kolby ogrzewa się do temperatury 60 $^{\circ}C$ , po czym przez chłodnicę dodaje się 12,3g (13,0cm<sup>3</sup>) cykloheksanonu. Mieszaninę reakcyjną miesza się intensywnie przez 30 minut, po czym zawartość kolby chłodzi do temperatury 0 $^{\circ}C$ . Wytrącony surowy produkt odsącza się na lejku Büchnera, przemywa wodą z drobno pokruszonym lodem, oczyszcza na drodze krystalizacji z heksanu, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 9,9g (70%) oksymu cykloheksanonu w postaci białego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [5]

## (ANTI)-OKSYM 4-NITROBENZALDEHYDU



oksym p-nitrobenzaldehydu

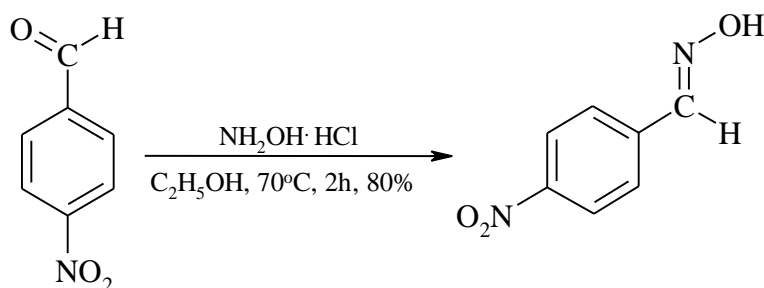
$C_7H_6N_2O_3$

CAS: 1129-37-91

MW: 166,14;  $t_f$  [132]: 126-128°C

$^1H$  NMR (DMSO, ppm) [132]: 11,84 (s, 1H); 8,31 (s, 1H); 8,28-8,23 (m, 2H); 7,88-7,83 (m, 2H);

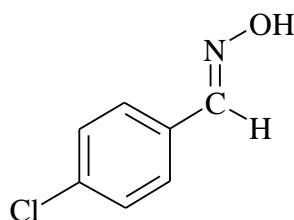
**Otrzymywanie:**



W dwuszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 50cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, termometr oraz chłodnicę zwrotną, umieszcza się roztwór 10,0g 4-nitrobenzaldehydu w 162,0g (200,0cm<sup>3</sup>) alkoholu etylowego. Następnie, zawartość kolby ogrzewa się do temperatury 60°C, po czym przez chłodnicę dodaje się 40,0g chlorowodoru hydroksyloaminy oraz roztwór powstały przez rozpuszczenie 12,0g wodorotlenku sodu w 80,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Mieszaninę reakcyjną miesza się intensywnie przez 2 godziny w temperaturze 70°C. Następnie, całość wylewa się do krystalizatora, odsącza na lejku Büchnera, przemywa 24,0g (20,0cm<sup>3</sup>) stężonego 38% kwasu solnego, a następnie wodą z drobno pokruszonym lodem. Surowy produkt oczyszcza na drodze krystalizacji z alkoholu etylowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 8,8g (80%) oksymu cykloheksanonu w postaci żółtego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [132], [133]

## (ANTI)-OKSYM 4-CHLOROBENZALDEHYDU



oksym p-chlorobenzaldehydu

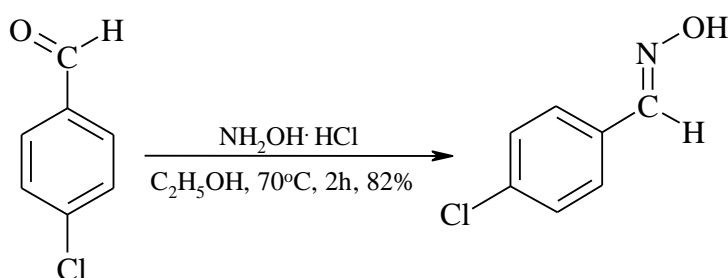
$C_7H_6NOCl$

CAS: 3717-24-6

MW: 155,58;  $t_f$  [132]: 110-113°C

$^1H$  NMR (DMSO, ppm) [132]: 8,12 (s, 1H); 8,03 (s, 1H); 7,53-7,52 (d,  $J=8,4$ Hz, 2H); 7,39-7,36 (d,  $J=8,55$ Hz, 2H);

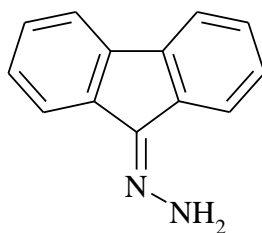
**Otrzymywanie:**



W dwuszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 50cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, termometr oraz chłodnicę zwrotną, umieszcza się roztwór 10,0g 4-chlorobenzaldehydu w 162,0g (200,0cm<sup>3</sup>) alkoholu etylowego. Następnie, zawartość kolby ogrzewa się do temperatury 60°C, po czym przez chłodnicę dodaje się 40,0g chlorowodoru hydroksyloaminy oraz roztwór powstały przez rozpuszczenie 12,0g wodorotlenku sodu w 80,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Mieszaninę reakcyjną miesza się intensywnie przez 2 godziny w temperaturze 70°C. Następnie, całość wylewa się do krystalizatora, odsącza na lejku Büchnera, przemywa 24,0g (20,0cm<sup>3</sup>) stężonego 38% kwasu solnego, a następnie wodą z drobno pokruszonym lodem. Surowy produkt oczyszcza na drodze krystalizacji alkoholu etylowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 9,1g (82%) oksymu cykloheksanonu w postaci żółtego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [132], [133]

## HYDRAZON FLUORENONU



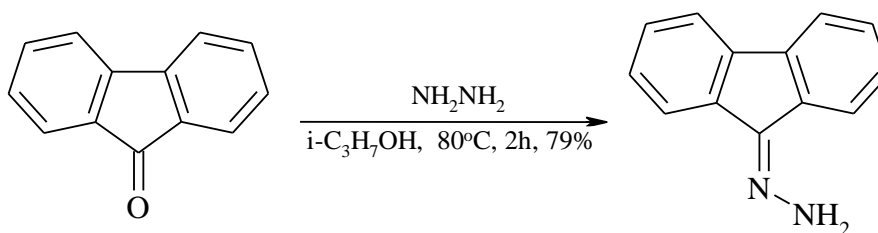
C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>

CAS: 13629-22-6

MW: 194,24; t<sub>f</sub> [134]: 152-153<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [135]: 7,92 (d, 1H); 7,78 (d, 1H); 7,74 (d, 1H); 7,66 (d, 1H); 7,45 (td, 1H); 7,39-7,29 (m, 3H); 6,42 (bs, 2H)

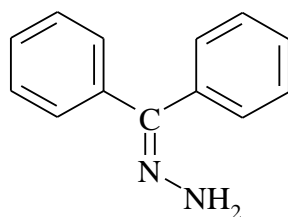
### Otrzymywanie:



W kolbie okrągłodennej o pojemności 500cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chodnicę zwrotną, zakończoną rurką zawierającą bezwodny chlorek wapnia, umieszcza się kolejno 30,0g drobno roztartego fluorenonu, 20,0g bezwodnego siarczanu (VI) magnezu, 25,0g hydratu hydrazyny oraz 39,5g (50,0cm<sup>3</sup>) izo-propanolu. Całość ogrzewa się do wrzenia przez 2 godziny, a następnie oddestylowuje rozpuszczalnik na wyparce obrotowej. Pozostałość oczyszcza się na drodze krystalizacji z alkoholu etylowego, a osad uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 25,4g (79 %) hydrazonu fluorenonu w postaci żółtego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [53]

## HYDRAZON BENZOFENONU



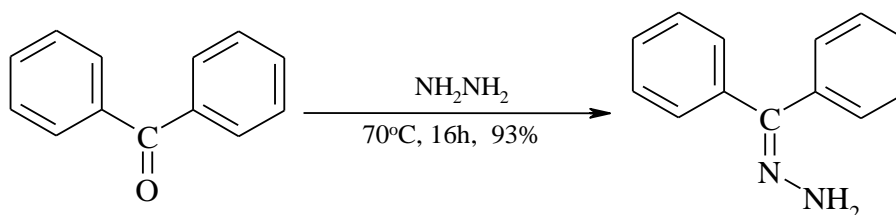
$C_{13}H_{12}N_2$

CAS: 5350-57-2

MW: 196.25;  $t_f$  [136]: 97-98 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [137]: 4,76 (s, 2H); 2,96-2,36 (m, 10H)

### Otrzymywanie:

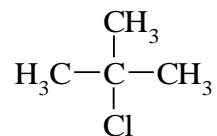


W aparacie Soxleta z gilzą wypełnioną 20,0g świeżo wyprażonego tlenku wapnia ogrzewa się przez 16 godzin roztwór 45,0g benzofenonu z 44,0g monohydratu hydrazyny w 257,9 g ( $320,0cm^3$ ) alkoholu etylowego. Po schłodzeniu roztworu wydzielone kryształy odsącza się i przemywa niewielką ilością alkoholu etylowego, a następnie oczyszcza na drodze krystalizacji, również z alkoholu etylowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 45,0g (93%) hydrazonu benzofenonu w postaci jasnożółtego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [53]

## **8. ADDYCJA I SUBSTYTUCJA**

## CHLOREK TERT-BUTYLU



2-chloro-2-metylopropan

C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>Cl

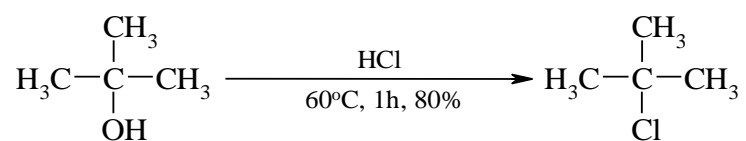
CAS: 507-20-0

MW: 92,57; t<sub>f</sub>[5]: -26<sup>0</sup>C; t<sub>w</sub>[5]: 49-50<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [138]: 1,62 (s, 9H)

<sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, ppm) [138]:67,6; 34,5

**Otrzymywanie:**

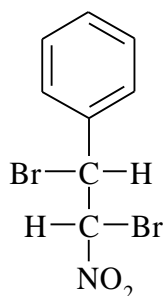


W rozdzielaczu o pojemności 50cm<sup>3</sup> umieszcza się 12,4g (9,6cm<sup>3</sup>) alkoholu tert-butyłowego, a następnie dodaje 29,5g (25,0cm<sup>3</sup>) stężonego 38% kwasu solnego. Następnie całość wytrząsa się przez 5 minut, po czym mieszaninę odpowietrza się i pozostawia do rozdzielenia. Fazę organiczną oddziela się i przemywa roztworem uzyskanym przez rozpuszczenie 15,0g wodorowęglanu sodu w 135,0g wody destylowanej, a następnie suszy nad bezwodnym chlorkiem wapnia i destyluje zbierając frakcję wrzącą w zakresie 49-50<sup>0</sup>C. Otrzymuje się 7,4g (80%) chlorku tert-butyłu w postaci bezbarwnej cieczy o charakterystycznym zapachu.

Źródło przepisu preparatywnego: [5]



## 1,2-DIBROMO-1-FENYLO-2-NITROETAN



C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>

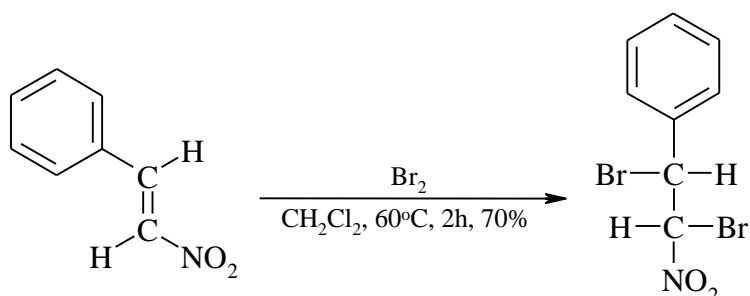
CAS: 3425-99-8

MW: 337,01; t<sub>f</sub>[53]: 68<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [53]: 7,47-7,40 (m, 5H); 6,34 (d, J=11,1Hz, 1H); 5,50 (d, J=11Hz, 1H)

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [53]: 134,78; 130,11; 129,28; 128,31; 79,40; 49,77

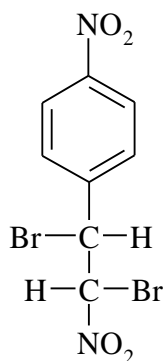
### Otrzymywanie:



W kolbie okrągłodennej o pojemności 50cm<sup>3</sup> umieszcza się roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 3,0g 1-fenylo-2-nitroetenu w 14,9g (10,0cm<sup>3</sup>) chloroformu. Następnie, do mieszaniny dodaje się roztwór 3,5g (1,2cm<sup>3</sup>) bromu w 14,9g (10,0cm<sup>3</sup>) chloroformu. Całość ogrzewa się, utrzymując delikatne wrzenie przez 2 godziny. W tym czasie mieszanina zmienia kolor z ciemnopomarańczowego na jasnożółty. Po usunięciu źródła ciepła masę poreakcyjną wylewa się do krystalizatora i odparowuje rozpuszczalnik na powietrzu. Surowy produkt oczyszcza się na drodze krystalizacji z heksanu lub cykloheksanu, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Należy pamiętać, aby prowadzić krystalizację delikatnie ogrzewając kolbę na łaźni powietrznej, gdyż przegrzanie roztworu może doprowadzić do rozkładu produktu. Otrzymuje się 8,0g (70%) 1,2-dibromo-1-fenylo-2-nitroetanu w postaci białozółtego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [53]

## 1,2-DIBROMO-1-(4-NITROFENYLO)-2-NITROETAN



$C_8H_6N_2O_4Br_2$

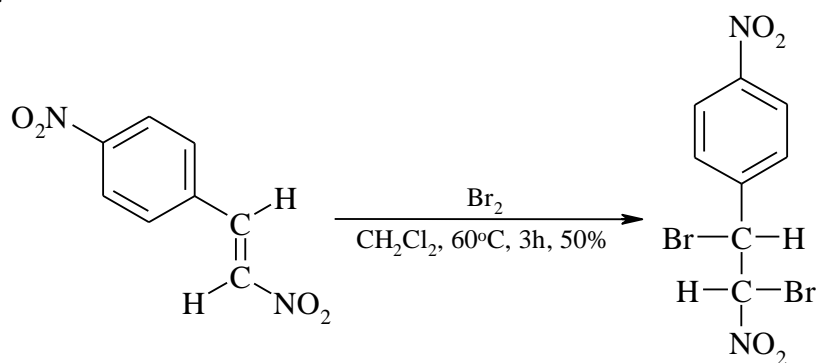
CAS: 55446-62-3

MW: 337,01;  $t_b$  [53]: 87-90 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [53]: 8,31 (d,  $J=8,8Hz$ , 2H); 7,63 (d,  $J=8,8Hz$ , 2H); 6,34 (d,  $J=10,7Hz$ , 1H); 5,38 (d,  $J=11Hz$ , 1H);

$^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [53]: 148,59; 141,50; 129,52; 129,50; 78,41; 47,55

### Otrzymywanie:

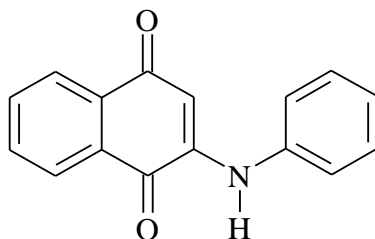


W kolbie okrągłodennej o pojemności 50cm<sup>3</sup> umieszcza się roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 3,0g 1-(4-nitrofenylo)-2-nitroetenu w 14,9g (10,0cm<sup>3</sup>) chloroformu. Następnie, do mieszaniny dodaje się roztwór 3,5g (1,2cm<sup>3</sup>) bromu w 14,9g (10,0cm<sup>3</sup>) chloroformu. Całość ogrzewa się utrzymując delikatne wrzenie przez 2 godziny. W tym czasie mieszanina zmienia kolor z ciemnopomarańczowego na jasnożółty. Po usunięciu źródła ciepła masę poreakcyjną wylewa się do krystalizatora i odparowuje rozpuszczalnik na powietrzu. Surowy produkt oczyszcza się na drodze krystalizacji z heksanu lub cykloheksanu, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Należy pamiętać, aby prowadzić krystalizację delikatnie ogrzewając kolbę na łaźni powietrznej, gdyż przegrzanie roztworu może doprowadzić do rozkładu produktu. Otrzymuje się 2,5g (50%) 1,2-dibromo-1-fenylo-2-nitroetanu w postaci jasnożółtego krystalicznego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [53]

## **9. BARWNIKI**

## 2-(FENYLOAMINO)-1,4-NAFTOCHINON



2-(anilino)-1,4-naftochinon

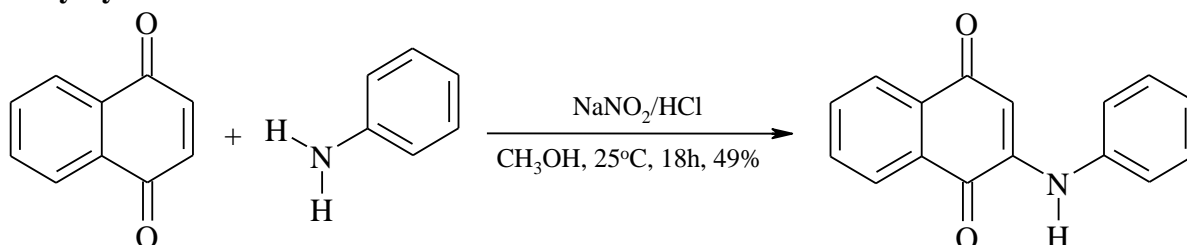
C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>

CAS: 6628-97-3

MW: 249,23; t<sub>f</sub> [139]: 191-192<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [140]: 9,21 (bs, 1H); 8,05 (dd, 1H); 7,94 (dd, 1H); 7,85 (td, 1H); 7,77 (td, 1H); 7,41 (m, 4H); 7,21 (m, 1H); 6,09 (s, 1H)

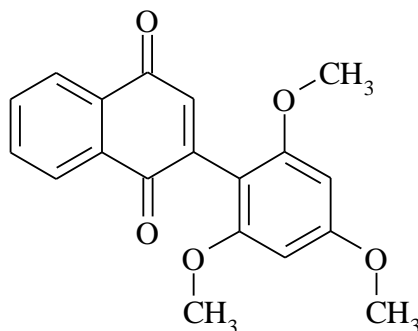
### Otrzymywanie:



W kolbie okrągłodennej o pojemności 500cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, umieszcza się kolejno 3,2g naftochinonu, 63,2g (80,0cm<sup>3</sup>) alkoholu metylowego oraz 0,9g aniliny. Całość miesza się przez 18 godzin w temperaturze 25<sup>0</sup>C. Następnie, do mieszaniny dodaje się 400,0cm<sup>3</sup> zimnej wody, cały czas mieszając. Po 30 minutach kolbkę z zawartością odstawia się do lodówki na noc w celu krytalizacji produktu. Powstały osad sączy się na lejku Büchnera, przemywa zimną wodą, po czym suszy na powietrzu. Otrzymuje się 2,0g (49%) 2-(fenyloamino)-1,4-naftochinonu w postaci burgundowego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [140]

## 2-(1,3,5-TRIMETOKSYFENYLO)-NAFTOCHINON



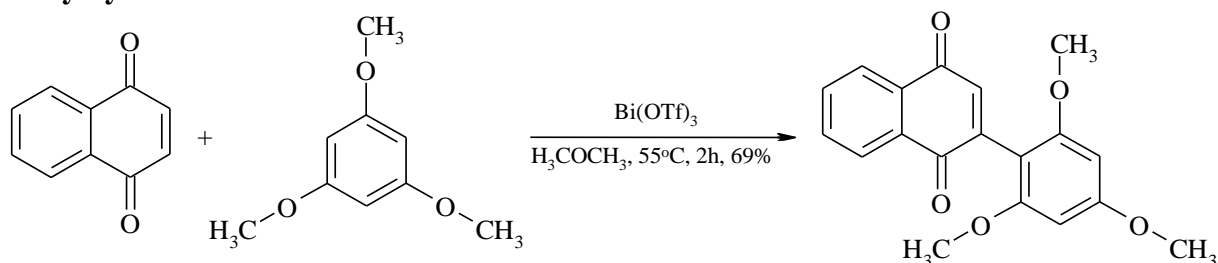
C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>

CAS: 1258168-11-4

MW: 324,56; t<sub>f</sub> [141], [142]: 182-183<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [141], [142]: . 8,11-8,14 (m, 2H); 7,73-7,75 (m, 2H); 7,41 (s, 6H); 6,96 (s, 1H); 6,21 (s, 2H); 3,87 (s, 3H)

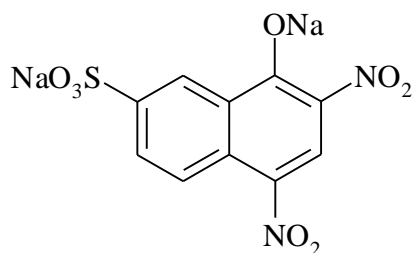
### Otrzymywanie:



W kolbie okrągłodennej o pojemności 250cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę, zwrotną umieszcza się kolejno 3,0g 1,3,5-trimetoksybenzenu, 6,0g naftochinonu, 39,0g (50,0cm<sup>3</sup>) acetonu oraz 50,0mg triflanu bizmutu (lub kwasu fosforowolframowego). Całość doprowadza się do stanu łagodnego wrzenia i utrzymuje przez 1 godzinę. Po schodzeniu do temperatury pokojowej mieszaninę zostawia się na 1 godzinę. Wytrącony osad odfiltrowuje na lejku Büchnera, trzykrotnie przemywa niewielkimi porcjami acetonu, po czym produkt suszy na powietrzu. Otrzymuje się 4,0g (69%) 2-(1,3,5-trimetoksyfenylo)-naftochinonu w postaci ceglasto pomarańczowego osadu.

Źródło przepisu preparatywnego: [141], [142]

## ŻÓLCIEŃ NAFTYLOWA S



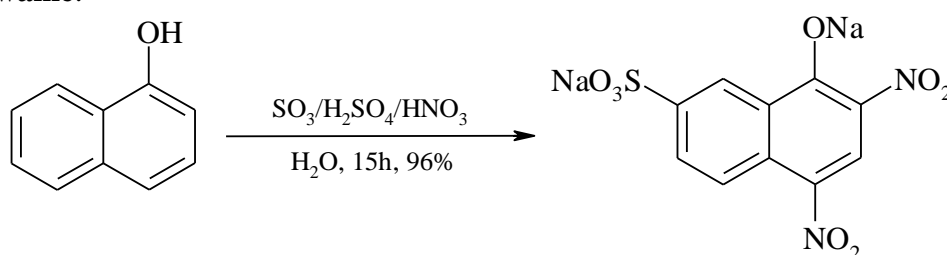
sól disodowa kwasu 8-hydroksy-5,7-dinitronaft-2-ylosulfonowego

$C_{10}H_4N_2SO_8Na_2$

CAS: 483-84-1

MW: 358,23;

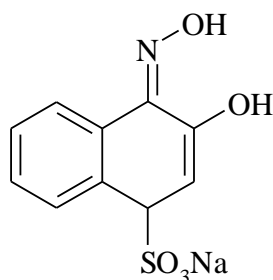
**Otrzymywanie:**



W trójszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 100 cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i wkraplacz, umieszcza się kolejno 50,0g (25,0cm<sup>3</sup>) 25% oleum oraz 12,5g drobno rozartego 1-naftolu. Następnie, zawartość kolby miesza się w temperaturze pokojowej do pełnego rozpuszczenia naftolu, po czym ogrzewana w temperaturze 125<sup>0</sup>C przez 1,5 godziny. Po schodzeniu do temperatury pokojowej mieszaninę reakcyjną ostrożnie wylewa się na 125,0g drobno potłuczonego lodu. Otrzymany roztwór sączy się do trójszyjnej kolby okrągłodennej o pojemności 250cm<sup>3</sup>, po czym wkrapla doń 41,7g (30,0cm<sup>3</sup>) stężonego 65% kwasu azotowego (V) intensywnie mieszając. Po zakończeniu wkraplania całość ogrzewa się przez 1 godzinę w temperaturze 50<sup>0</sup>C i pozostawia jeszcze na 12 godzin w temperaturze pokojowej. Wytrącony osad odsąca się pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywa nasyconym wodnym roztworem chlorku sodu oraz gorącą wodą, a następnie zadaje nasyconym wodnym roztworem węgla sodu do uzyskania pH około 8 wobec papierka Kongo. Roztwór przesącza się, do przesącza dodaje 100,0cm<sup>3</sup> nasyconego roztworu chlorku sodu i pozostawia do krystalizacji w temperaturze pokojowej. Wydzielone kryształy odsąca się i suszy w temperaturze 45<sup>0</sup>C. Otrzymuje się 30,0g (96%) żółcieni naftyłu w postaci żółtych kryształów.

Źródło przepisu preparatywnego: [143]

## „DRAPIEŻNA” ZIELEŃ



sól sodowa kwasu 4-hydroksy-3-hydroksylimino-1-hydronaftaleno-1-sulfonowego

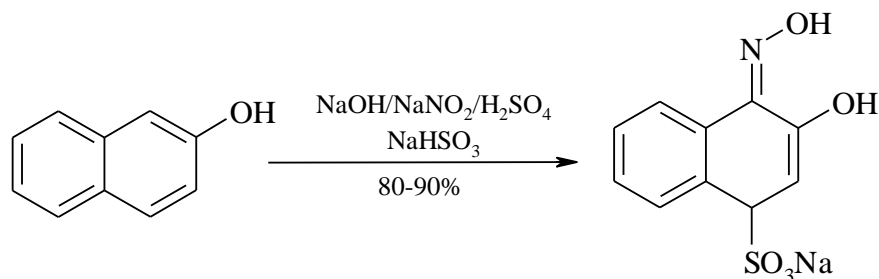
$C_{10}H_8NSO_5Na$

CAS: 131-91-9

MW: 277,45  $t_f$  [144]: 103-106°C

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [144]: 14,08 (s, 1H); 8,83 (d, 1H); 7,66-7,64 (d, 1H); 7,60-7,49 (m, 3H,); 6,40-6,38 (d, 1H)

### Otrzymywanie:

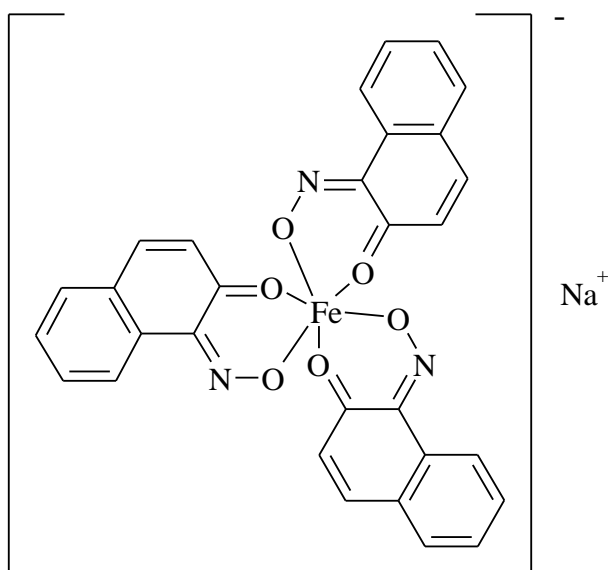


W trójszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 500cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr, wkraplacz, ogrzewanej w łaźni wodnej o temperaturze 60°C, umieszcza się kolejno 14,4 g 2-naftolu oraz 40,0g roztworu uzyskanego przez rozpuszczenie 4,0g wodorotlenku sodu w 36,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Otrzymaną mieszaninę przesącza się przez sączek karbowany i schładza do temperatury 0°C w łaźni lodowej, po czym dodaje się roztwór 7,6g azotanu (III) sodu w 120,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Do intensywnie mieszanego roztworu w ciągu 1 godziny wkrapla się 65,0g 20% kwasu siarkowego (VI) uprzednio schłodzonego do temperatury 5°C, tak aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 3°C. Po dodaniu kwasu całość miesza się przez 1,5 godziny w temperaturze 0°C. Utworzony produkt odsącza się na lejku Büchnera, przemywa zimną wodą i suszy na powietrzu. Otrzymuje się 15,6g (90%) kwasu 4-hydroksy-3-hydroksylimino-1-hydronaftaleno-1-sulfonowego

Otrzymany kwas umieszcza się w kolbie okrągłodennej o pojemności 250cm<sup>3</sup>, po czym wkrapla 5% roztwór wodorotlenku sodu aż do momentu uzyskania pH 6 wobec papierka Kongo. Następnie, do tak uzyskanej suspensji dodaje się roztwór 11,5g wodorosiarczanu (IV) sodu w 40,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej i miesza zawartość kolbki przez około 1,5 godziny, do momentu całkowitego rozpuszczenia 1-hydroksylimino-2-naftolu. Całość filtruje się w celu usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń, po czym zadaje 100,0g chlorku sodu podawanym w małych porcjach. Uzyskaną masę miesza się w temperaturze pokojowej przez 6 godzin. Otrzymany barwnik odsącza się, po czym suszy w temperaturze 45°C. Otrzymuje się 20,0g (80%) barwnika „drapieżna” zieleń w postaci zielonego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [145]

## PIGMENT ZIELONY 8

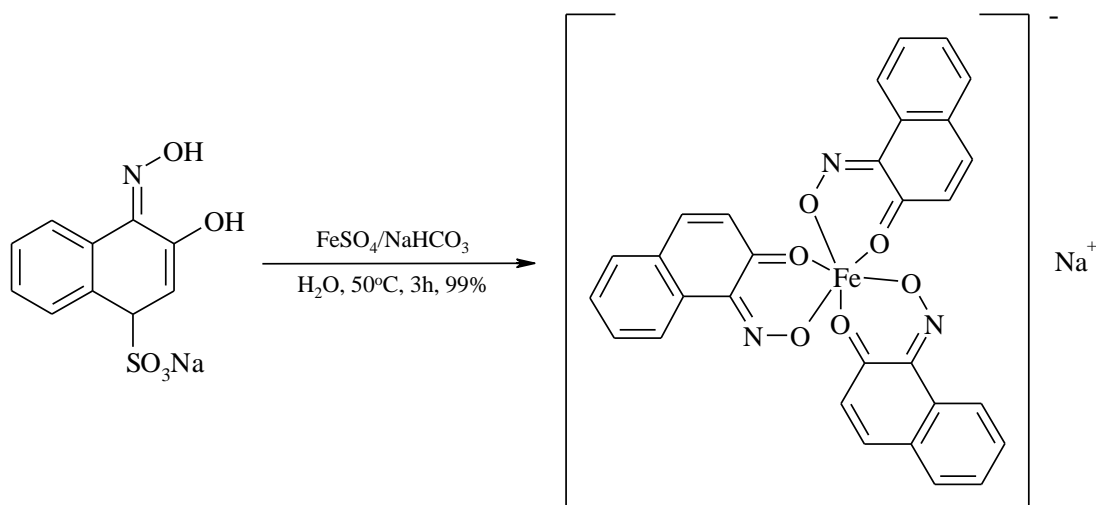


$C_{30}H_{18}FeN_3NaO_6$

CAS: 16143-80-9

MW: 595,87;

### Otrzymywanie:

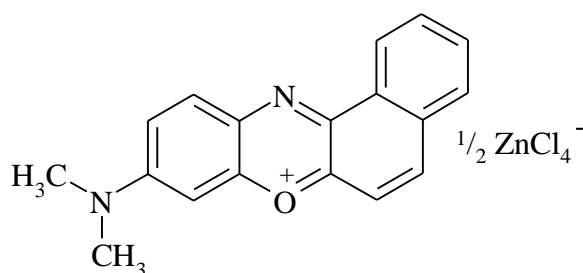


W kolbie okrągłodennej o pojemności  $500\text{cm}^3$  umieszcza się  $20,0\text{g}$  soli sodowej kwasu 2-nitroso-2-(4-hydroksyfenyl)-4-sulfonowego oraz  $250,0\text{cm}^3$  wody destylowanej. Do tak otrzymanej mieszaniny dodaje się roztwór uzyskany przez rozpuszczenie  $4,6\text{g}$  siarczanu (VI) żelaza (II) w  $70,0\text{cm}^3$  wody destylowanej, a następnie roztwór  $23,3\text{g}$  wodorowęglanu sodu w  $210\text{cm}^3$  wody destylowanej, cały czas intensywnie mieszając, po czym mieszanie kontynuuje się jeszcze przez 2 godziny. Po tym czasie całość ogrzewa się do temperatury  $50^\circ\text{C}$ . Utworzony pigment odsącza się na lejku Büchnera, przemywa gorącą wodą, po czym suszy w temperaturze  $80-90^\circ\text{C}$ . Otrzymuje się  $14,0\text{g}$  (99%) pigmentu zielonego 8 w postaci ciała stałego o intensywnie zielonym kolorze.

Źródło przepisu preparatywnego: [145], [17]



## BŁĘKIT MELDOLA

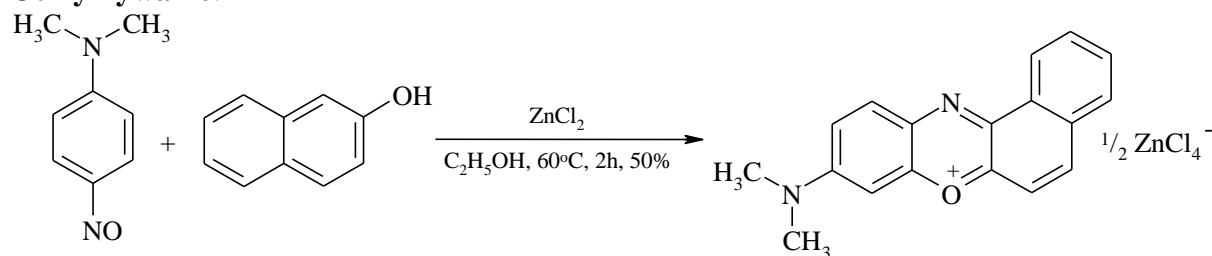


$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{OCl} \cdot \frac{1}{2}\text{ZnCl}_2$

CAS: 7057-57-0

MW: 379,87;

### Otrzymywanie:

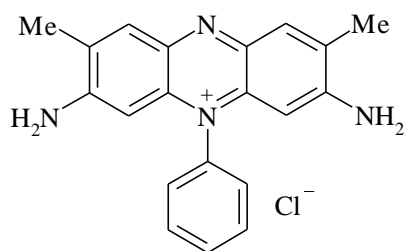


W trójzycznej kolbie okrągłodennej o pojemności  $250\text{cm}^3$ , zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło mechaniczne i wkraplacz, umieszcza się 3,6g 2-naftolu, 7,5g chlorowodoru 4-nitrozo-N,N-dimetyloaniliny oraz 26,6g ( $33,0\text{cm}^3$ ) 96% alkoholu etylowego. Całość intensywnie miesza się przez 10 minut, po czym wkrapla roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 4,5g dwuwodnego chloru cynku w  $10,0\text{cm}^3$  wody destylowanej. Następnie, mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w łaźni wodnej w temperaturze  $60^\circ\text{C}$  przez 2 godziny, intensywnie całość mieszając. Po schodzeniu zawartości kolby do temperatury pokojowej wytrącony barwnik odsącza się, przemywa 10% roztworem chloru sodu, a następnie suszy w temperaturze  $50^\circ\text{C}$ . Otrzymuje się 10,0g (50%) barwnika błękitu Meldola w postaci intensywnie niebieskiego proszku.

Źródło przepisu preparatywnego: [17], [146]



## SAFRANINA



chlorek 3,7-dimetylo-10-fenylofenazyn-10-io-2,8-diaminy

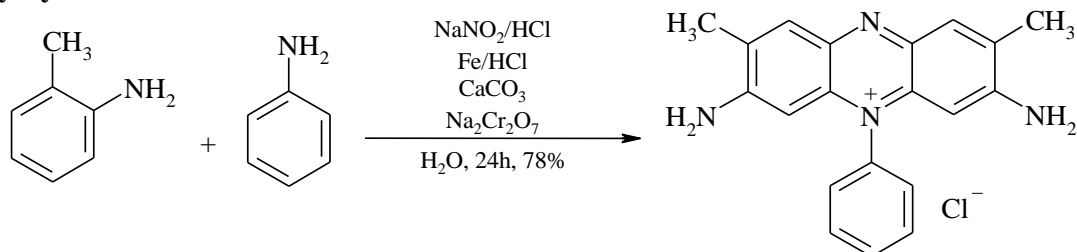
$C_{20}H_{19}N_4Cl$

CAS: 477-73-6

MW: 351,87;  $t_f$  [130]:  $>240^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [149]: 7,9 (s, 2H); 8,0-7,7 (m, 3H); 7,60 (m, 2H); 5,96 (s, 2H); 2,25 (s, 6H);

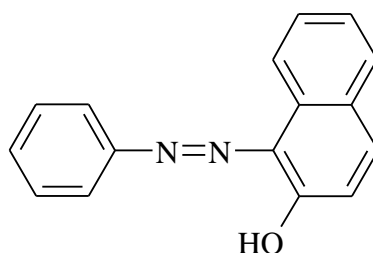
### Otrzymywanie:



W trójszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności  $250cm^3$ , zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło mechaniczne i wkraplacz, umieszcza się kolejno 13,5g 2-toluidyny, 6,0g aniliny oraz 12,0g ( $6,5cm^3$ ) stężonego 38% kwasu solnego. Całość schładza się do  $15^{\circ}C$ , wkrapla roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 5,5g azotanu (III) sodu w  $8,0cm^3$  wody destylowanej i miesza przez 2 godziny utrzymując temperaturę  $15^{\circ}C$ . Następnie, mieszaninę ogrzewa się w temperaturze  $35^{\circ}C$  przez 10 godzin. Po tym czasie dodaje się  $15,0cm^3$  wody destylowanej i rozdziela w rozdzielaczu. Oleistą warstwę organiczną miesza się z roztworem uzyskanym przez zmieszanie 45,0g ( $24,5cm^3$ ) stężonego 38% kwasu solnego z  $45,0cm^3$  wody destylowanej i dodaje małymi porcjami 25,0g wiórków żelaznych, pilnując aby temperatura reakcji nie przekroczyła  $25^{\circ}C$ . Reakcję uznaje się za zakończoną kiedy warstwa organiczna otrzymana po ekstrakcji małej próbki mieszaniny reakcyjnej nie będzie bezbarwną. Jeżeli po upływie 1 godziny nie nastąpi całkowita redukcja aminoazotoluenu, do mieszaniny reakcyjnej należy dodać dodatkowo 13,2g ( $12,0cm^3$ ) stężonego 38% kwasu solnego oraz 8,0g żelaza. Po całkowitej redukcji aminoazotoluenu, otrzymany roztwór przesącza się, rozcieńcza wodą do objętości  $150cm^3$ , po czym zobojętnia 28,0g węglanu wapnia. Otrzymany roztwór rozcieńcza się do  $250cm^3$ , schładza do temperatury  $0^{\circ}C$ , a następnie wkrapla w ciągu 5 minut roztwór 25,0g dichromianu (VI) sodu w  $100,0cm^3$  wody destylowanej, energicznie mieszając całość. Mieszaninę reakcyjną pozostawia się do całkowitego utlenienia na 12 godzin, w temperaturze pokojowej. Następnie, roztwór ogrzewa się przez 30 minut w temperaturze wrzenia, po czym szybko filtruje. Stałą pozostałość dodaje się do  $50,0cm^3$  wody destylowanej i podgrzewa do temperaturze wrzenia a następnie szybko filtruje. Czynność powtarza się 3 razy, a otrzymane roztwory barwnika łączy się. Po chłodzeniu do temperatury pokojowej barwnik wysala się 250,0g chlorku sodu. Wytrącający się osad odfiltrowuje się, oczyszcza na drodze krystalizacji z wody destylowanej, po czym suszy w temperaturze  $30-40^{\circ}C$ . Otrzymuje się 6,0g (78%) safraniny w postaci czerwono-brązowego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [17], [150]

## SUDAN I



1-fenylazo-2-naftol

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O

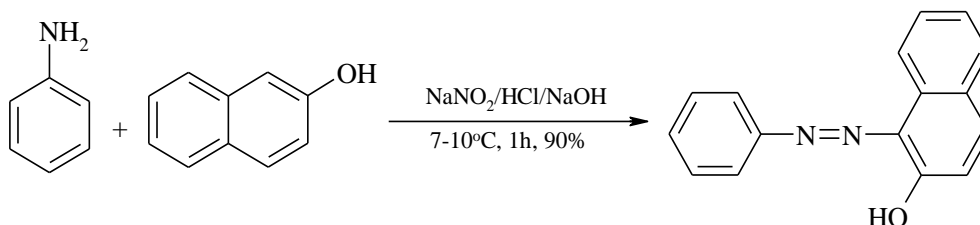
CAS: 842-07-9

MW: 248,28; t<sub>f</sub> [151]: 130-131<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz, ppm) [151]: 12,08 (1H); 8,05 (d, 1H); 7,68 (m, 2H); 7,55 (d, 1H); 7,48 (dd, 1H); 7,46 (dt, 1H); 7,45 (d, 1H); 7,42 (dt, 1H); 7,17 (m, 3H)

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz, ppm) [151]: 140,00; 138,25; 135,45; 128,86; 128,41; 127,58; 124,57; 121,41; 120,38; 120,16; 119,22; 117,27; 116,19; 110,21

### Otrzymywanie:

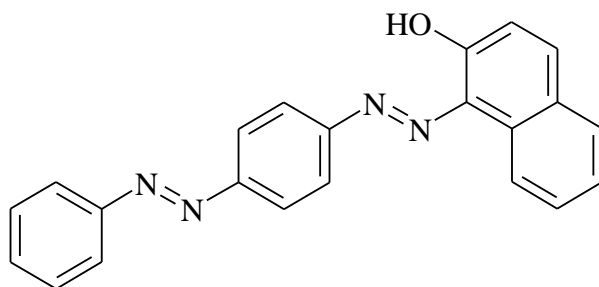


W wysokiej zlewce o pojemności 250cm<sup>3</sup>, zawierającej 20,0g drobno pokruszonego lodu, umieszcza się 1,9g (1,9cm<sup>3</sup>) aniliny, a następnie dodaje 7,6g (6,4cm<sup>3</sup>) stężonego 38% kwasu solnego, cały czas mieszając. Mieszaninę reakcyjną chłodzi się w łaźni lodowej z solą kuchenną do temperatury 0-5<sup>0</sup>C i wkrapla, wcześniej przygotowany roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 1,6g azotanu (III) sodu w 3,2cm<sup>3</sup> wody destylowanej tak, aby utrzymać zadaną temperaturę. Po wkropleniu ok. 60% roztworu soli przebieg reakcji diazowania sprawdza się papierkiem jodoskrobiowym.

W osobnej zlewce rozpuszcza się 2,9g 2-naftolu w roztworze uzyskanym przez rozpuszczenie 1,4g wodorotlenku sodu w 12,6cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Zawartość zlewki miesza się, chłodzi i dodaje 15,0g drobno pokruszonego lodu. Następnie, do roztworu 2-naftolu wkrapla się, energicznie mieszając, roztwór soli diazoniowej z taką szybkością, aby temperatura nie przekroczyła 8<sup>0</sup>C. Po wkropleniu całej ilości mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze 7-10<sup>0</sup>C w ciągu 1 godziny, mieszając od czasu do czasu. Surowy produkt przemywa się porcją 10,0cm<sup>3</sup> lodowatej wody, oczyszcza na drodze krystalizacji z alkoholu metylowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 4,5g (90,0%) barwnika azowego *Sudan I* w postaci czerwonego proszku.

Źródło przepisu preparatywnego: [26]

## SUDAN III



1-[4-(fenyloazo)-fenyloazo]-2-naftol

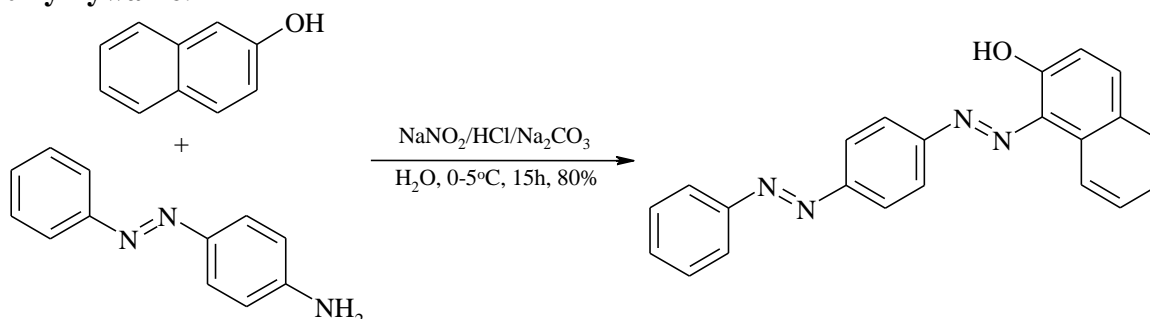
C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O

CAS: 85-86-9

MW: 352,65; t<sub>i</sub>[152]: 190-191<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) [152]: 16,34 (s, 1H); 6,76-8,52 (m, 15H)

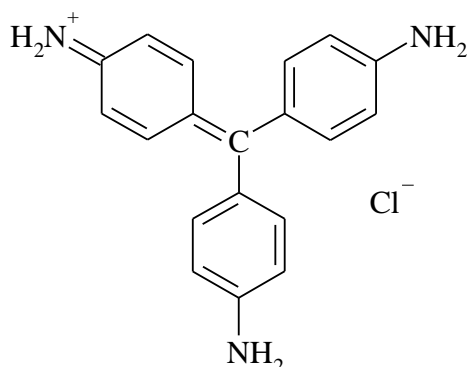
### Otrzymywanie:



W trójszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 1000cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w termometr, chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne oraz wkraplacz, umieszcza się kolejno 5,0g 4-aminoazobenzenu, 50,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej oraz 12,5cm<sup>3</sup> stężonego 38% kwasu solnego. Mieszaninę schładza się w łaźni lodowej z solą do temperatury -1<sup>0</sup>C i ciągle mieszając, wkrapla się roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 1,8g azotanu (III) sodu w 6,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Po zakończeniu diazowania do mieszaniny dodaje się 135,0cm<sup>3</sup> zimnej wody, a następnie filtruje na lejku Büchnera. Do filtratu dodaje się 40,0g chlorku sodu, po czym pozostawia na 12 godzin. Wykryształowaną sól diazoniową odsącza się, a następnie miesza z 15,0g drobno pokruszonego lodu i 43,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Tak otrzymany roztwór zakwasza się do pH 2 stężonym 38% kwasem solnym, wobec papierka Kongo. W osobnej, lekko podgrzewanej zlewce o pojemności 500cm<sup>3</sup> umieszcza się kolejno 3,6g 2-naftolu, roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 1,5g wodorotlenku sodu w 25cm<sup>3</sup> wody destylowanej, oraz 6,0g wodorowęglanu sodu. Mieszaninę schładza się do temperatury -1<sup>0</sup>C, po czym w ciągu 30 minut dodaje się roztwór soli diazoniowej utrzymując temperaturę w granicach 0-5<sup>0</sup>C. Po upływie 1 godziny mieszaninę rozcieńcza się wodą destylowaną do objętości 250cm<sup>3</sup> i zakwasza stężonym 38% kwasem solnym do pH 3 wobec papierka Kongo. Uzyskany barwnik odfiltrowuje się na lejku Büchnera, przemywa wodą, po czym suszy w temperaturze 50<sup>0</sup>C. Otrzymuje się 7,0g (80%) sudanu III w postaci czerwonego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego:[17], [152]

## PARAFUKSYNA



pararozanilina,

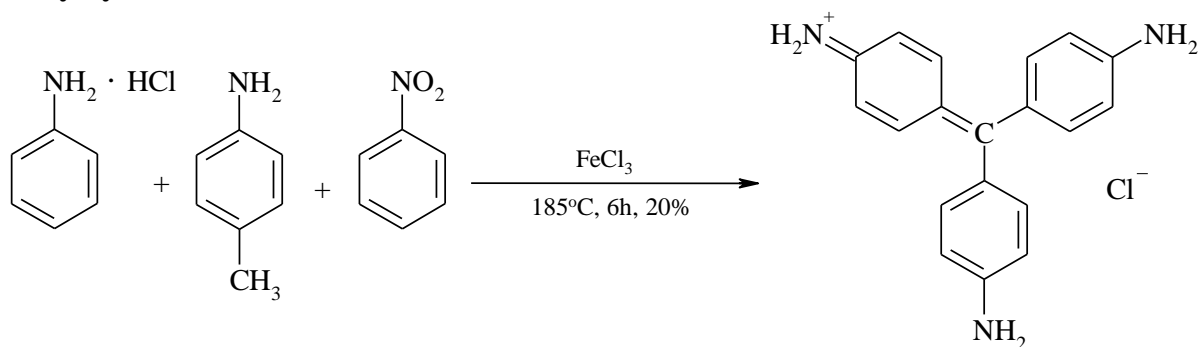
$C_{19}H_{18}N_3Cl$

CAS: 569-61-9

MW: 324,16;  $t_f$  [130]: 268–270 °C

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [153]: 7,2-6,2 (m, 18H)

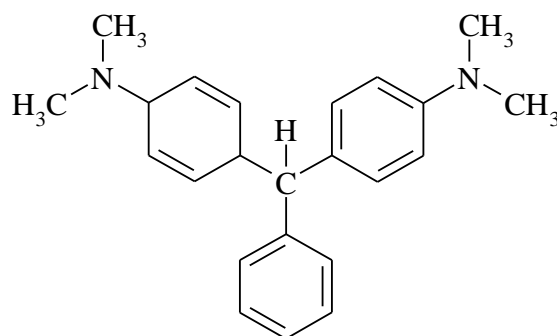
### Otrzymywanie:



W trójzycznej kolbie okrągłodennej o pojemności 150cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło mechaniczne i wkraplacz umieszcza się kolejno 13,0g chlorowodoru aniliny, 5,5g 4-toluidyny, 8,9g nitrobenzenu, oraz 1,5g chlorku żelaza (III). Intensywnie mieszając, całość ogrzewa się na łaźni olejowej do temperatury 185°C przez 6 godzin, do momentu aż pobrana próbka mieszaniny reakcyjnej po schłodzeniu do temperatury pokojowej nie zastygnie w twardą kruchą masę, po czym mieszaninę reakcyjną schładza się do około 100°C i przelewa do kolby okrągłodennej o pojemności 250cm<sup>3</sup> zawierającej 50,0cm<sup>3</sup> ciepłej wody destylowanej. Następnie, całość zobojętnia się 7,0g wodorowęglanu sodu i poddaje destylacji z parą wodną. Po oddestylowaniu nieprzereagowanej toluidyny i nitrobenzenu, pozostałość zawierającą barwnik schładza się, po czym barwnik oddziela na lejku Büchnera i przemywa niewielką ilością zimnej wody. Do surowego produktu dodaje się roztwór uzyskany przez zmieszanie 8,9g (7,5cm<sup>3</sup>) stężonego 38% kwasu solnego z 240cm<sup>3</sup> wody destylowanej, a następnie ogrzewa w temperaturze wrzenia przez około 1 godzinę. Po upływie czasu ciepły roztwór przesącza się, schładza do temperatury pokojowej, po czym rozpuszcza się w nim 90,0g chlorku sodu celem wytrącenia produktu. Uzyskany osad odfiltrowuje się, po czym suszy na powietrzu. Otrzymuje się 3,5g (20%) parafuksyny.

Źródło przepisu preparatywnego: [17]

## 4,4'-DI-(N,N-DIMETYLOAMINO)-TRIFENYLOMETAN



di-(4-dimetyloaminofenylo)-fenylometan

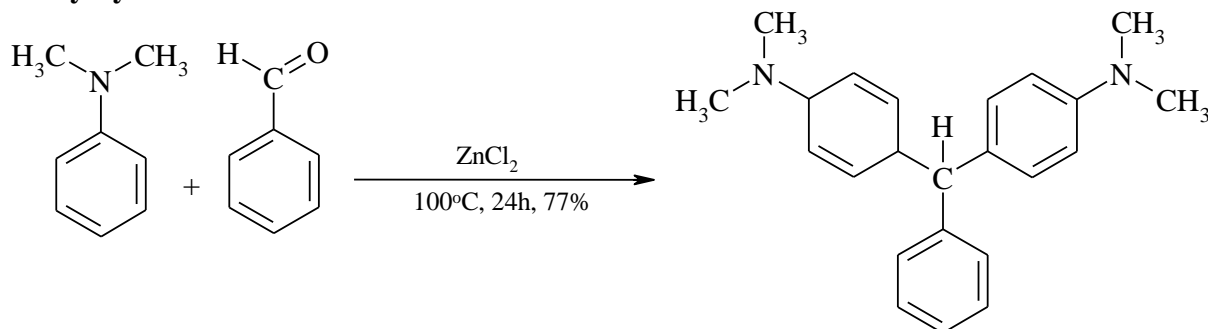
$C_{23}H_{26}N_2$

CAS: 129-73-7

MW: 330,45;  $t_f$  [127]: 99-100°C

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ) [127]: 7,78 (br s, 1H); 7,29-7,13 (m, 5H); 7,03 (d, 2H); 6,66 (d, 2H); 6,65-6,62 (m, 1H); 6,15-6,10 (m, 1H); 5,79-5,75 (m, 1H); 5,35 (s, 1H); 2,89 (s, 6H)

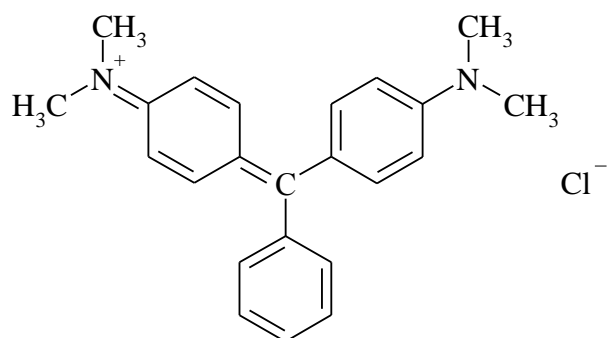
**Otrzymywanie:**



W porcelanowej parownicze umieszczonej na łożni wodnej umieszcza się kolejno 9,4g dimetyloaniliny, 3,8g benzaldehydu oraz 4,0g wyprażonego i roztartego w moździerzu chłoku cynku. Całość ogrzewa się w temperaturze 100°C przez 4 godziny. Otrzymaną gęstą masę rozcieńcza się gorącą wodą, a następnie przenosi do kolby kulistej i oddestylowuje nieprzereagowaną dimetyloanilinę oraz benzaldehyd. Pozostałość schładza się i rozcieńcza wodą do objętości 250cm<sup>3</sup>. Surowy produkt odsącza się, rozpuszcza w minimalnej ilości wrzącego alkoholu etylowego. Uzyskany gorący roztwór sączy się, a następnie umieszcza w lodówce na 16 godzin i odfiltruje wytrącony osad. Po wysuszeniu na powietrzu otrzymuje się 9,0g (77%) di-(4-dimetyloaminofenylo)-fenylometanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [17], [128], [129], [131], [154]

## ZIELEŃ MALACHITOWA



chlorek *N*-(4-((4-(dimetylamino)fenylo)(fenylo)metyleno)cykloheksa-2,5-dienylideno)-*N*-metyloamoniowy

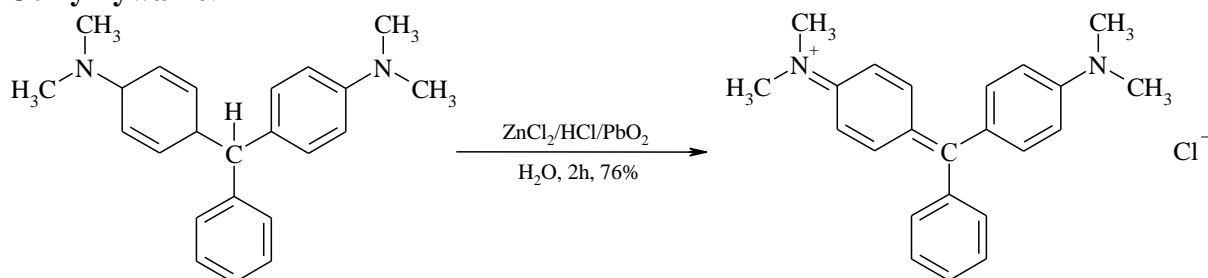
$C_{23}H_{25}N_2Cl$

CAS: 569-64-2

MW: 365,76;

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [128], [129], [131]: 7,75 (dd, 1H); 7,62 (dd, 2H); 7,36 (m, 6H); 7,09 (d, 4H); 3,28 (bs, 12H)

### Otrzymywanie:

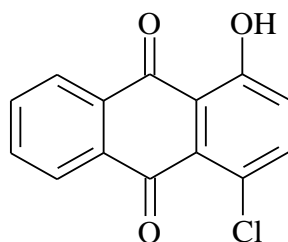


W trójszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności  $1000\text{cm}^3$ , zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne i wkraplacz, umieszcza się 8,2g di-(4-dimetyloaminofenylo)-fenylometanu, po czym wprowadza roztwór uzyskany przez zmieszanie 21,6g ( $18,3\text{cm}^3$ ) stężonego 38% kwasu solnego z  $47,5\text{cm}^3$  wody destylowanej, następnie dodaje się  $650,0\text{cm}^3$  zimnej wody. Do intensywnie mieszanego roztworu małymi porcjami dodaje się 7,5g tlenku ołowiu (IV). Po dwóch godzinach mieszania roztwór filtruje się, a do przesączu dodaje roztwór przygotowany przez rozpuszczenie z 9,9g chlorku cynku i 220,0g chlorku sodu w  $625,0\text{cm}^3$  wody destylowanej. Wytrącony osad sący się, rozpuszcza w minimalnej ilości ciepłej wody, a po schłodzeniu do temperatury pokojowej, produkt wysala się obliczoną ilością chlorku sodu (rozpuszczalność NaCl w wodzie w  $25^\circ\text{C}$  wynosi  $359\text{ g/dm}^3$ ). Otrzymuje się 7,5g (76%) zieleni malachitowej w postaci zielonych kryształów z metalicznym połyskiem.

Źródło przepisu preparatywnego: [128], [129], [131]



## KWINIZARYNA



1,4-dihydroksyantrachinon

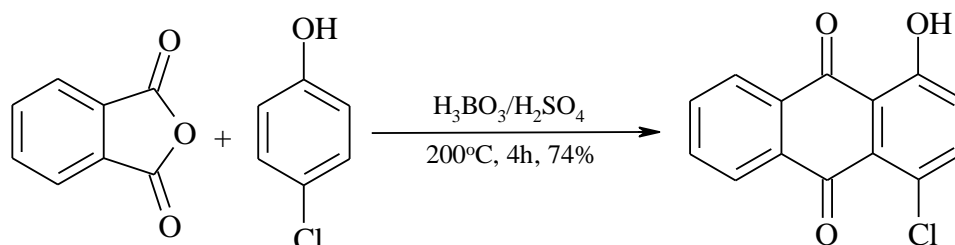
C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>

CAS: 81-64-1

MW: 240,34; t<sub>f</sub> [155]: 194-195<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) [156]: 12,73 (s, 2H); 8,20-8,17 (m, 2H); 7,73-7,70 (m, 2H); 7,16 (s, 2H)

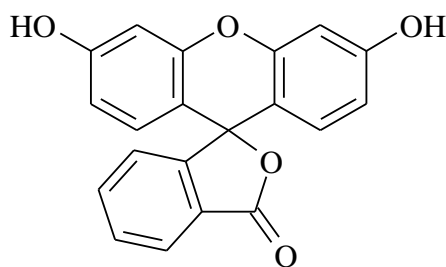
### Otrzymywanie:



W kolbie okrągłodennej o pojemności 500cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne i wkraplacz, umieszcza się kolejno 11,0g 4-chlorofenolu, 30,0g bezwodnika ftalowego, 5,0g kwasu borowego oraz 200,0g (108,7cm<sup>3</sup>) stężonego 98% kwasu siarkowego (VI). Całość ogrzewa się przez 4 godziny w temperaturze 200<sup>0</sup>C na łaźni olejowej. Otrzymaną mieszaninę ostrożnie wylewa się na 500,0g drobno pokruszonego lodu, który się znajduje w zlewce o pojemności 2dm<sup>3</sup>. Surowy produkt odfiltrowuje się i przenosi do kolby o pojemności 2dm<sup>3</sup> zawierającej 1,0dm<sup>3</sup> wody destylowanej. Całość utrzymuje się w temperaturze wrzenia przez około 30 minut. Nerozpuszczony osad oddziela się, po czym zadaje kolejnym 1dm<sup>3</sup> wody, doprowadza do wrzenia i sączy. Ciepłe, wodne roztwory łączy się, po czym dodaje roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 17,5g wodorotlenku potasu w 17,5cm<sup>3</sup> wody destylowanej i sączy na lejku Büchnera. Nerozpuszczoną pozostałość przemywa roztworem 4,0g wodorotlenku potasu w 16,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Do filtratu dodaje się stężony 38% kwas solny, aż do uzyskania kwaśnego odczynu wobec papierka Kongo. Wytrącony surowy produkt odsącza się na lejku Büchnera, oczyszcza na drodze krystalizacji z lodowatego 100% kwasu octowego, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 16,0g (74%) kwinizaryny w postaci pomarańczowo-czerwonego proszku.

Źródło przepisu preparatywnego: [155] [157]

## FLUORESCEINA



3',6'-dihydroksyspiro[2-benzofurano-3,9'-ksanten]-1-on

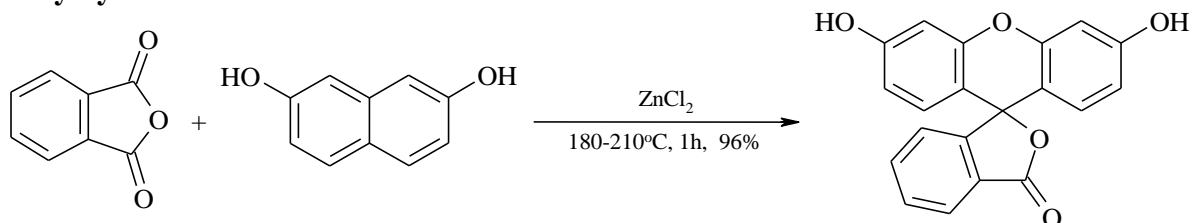
$C_{20}H_{12}O_5$

CAS: 2321-07-5

MW: 332,83;  $t_f$  [158]: 315 - 317<sup>0</sup>C

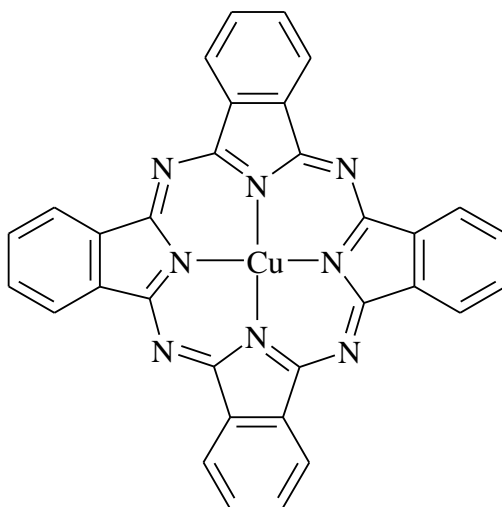
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) [159]: 10,21 (s, 2H); 8,08 (d, 1H); 7,89 (t, 1H); 7,81 (t, 1H); 7,36 (d, 1H); 6,64 (d, 2H); 6,10 (dd, 2H); 6,03 (d, 2H)

### Otrzymywanie:



W porcelanowym tyglu znajdującym się w łaźni olejowej rozgrzanej do temperatury 180<sup>0</sup>C umieszcza się kolejno 3,5g drobno roztartego bezwodnika ftalowego oraz 5,0g rezorcyny. Całość należy ciągle mieszać szklaną bagietką. Po stopieniu do mieszaniny reakcyjnej powoli dodaje się, małymi porcjami, 1,5g chlorku cynku, po czym ogrzewanie prowadzi się dalej w temperaturze 210<sup>0</sup>C przez 1 godzinę. Po tym czasie mieszanin reakcyjna gęstnieje co uniemożliwia dalsze mieszanie. Po schłodzeniu całość rozdrabnia się, dodaje 60,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej oraz 5,5g (3,0cm<sup>3</sup>) stężonego 36% kwasu solnego, po czym doprowadza do stanu łagodnego wrzenia. Gorącą mieszaninę sączy się na lejku Büchnera, a osad przemywa 30,0cm<sup>3</sup> gorącej wody. Uzyskany barwnik suszy się w temperaturze 50<sup>0</sup>C. Otrzymuje się 7,5g (96%) fluoresceiny w postaci pomarańczowego proszku. Źródło przepisu preparatywnego: [160], [161]

## BŁĘKIT FTALOCYJANINOWY BN

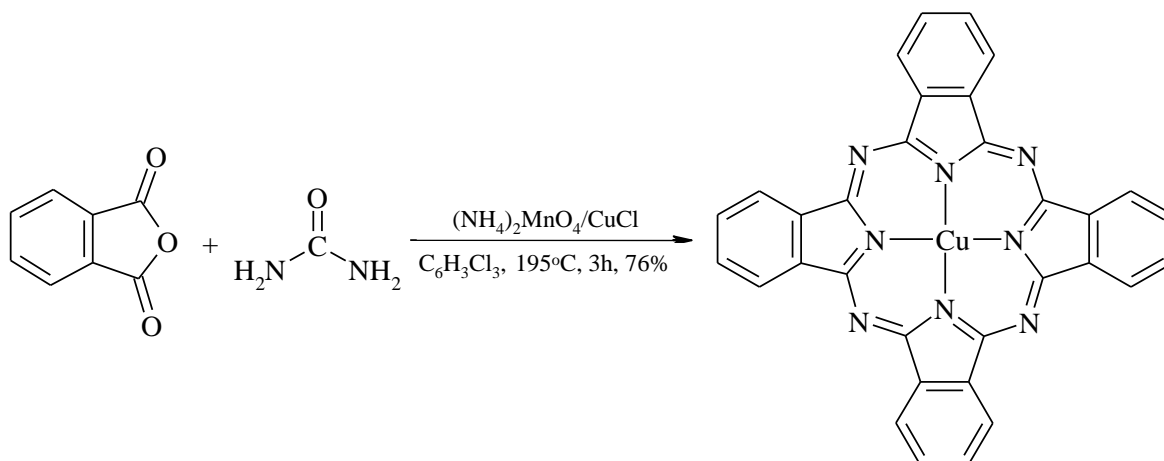


$C_{32}H_{16}N_8Cu$

CAS: 147-14-8

MW: 576,87;  $t_f$  [162]: 480-600°C

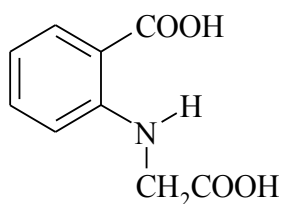
### Otrzymywanie:



W trójzycznej kolbie okrągłodennej o pojemności 250cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło mechaniczne oraz wkraplacz, umieszcza się kolejno 18,5g bezwodnika ftalowego, 20,0g mocznika, 0,1g molibdenianu (VI) amonu oraz 188,5g (130,0cm<sup>3</sup>) trichlorobenzenu. Intensywnie mieszając, całość ogrzewa się w łaźni olejowej przez 1 godzinę w temperaturze 195<sup>0</sup>C. Następnie, w ciągu 2 godzin, utrzymując zadaną temperaturę, ostrożnie dodaje się 5,0g chlorku miedzi (I). Po schłodzeniu, gęstą cieczą przesącza się. Czerwono-granatową pozostałość przemywa się gorącym etanolem do momentu uzyskania bezbarwnego przesącza, a następnie dalej przemywa gorącym 2-molowym kwasem solnym, gorącym 2-molowym wodorotlenkiem sodu oraz gorącą wodą, po czym uzyskany barwnik suszy się w temperaturze 70<sup>0</sup>C. Otrzymuje się 13,0g (76%) błękitu ftalocyjanowego BN w postaci granatowego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [17], [150]

## KWAS FENYLOGLICYNO-2-KARBOKSYLOWY



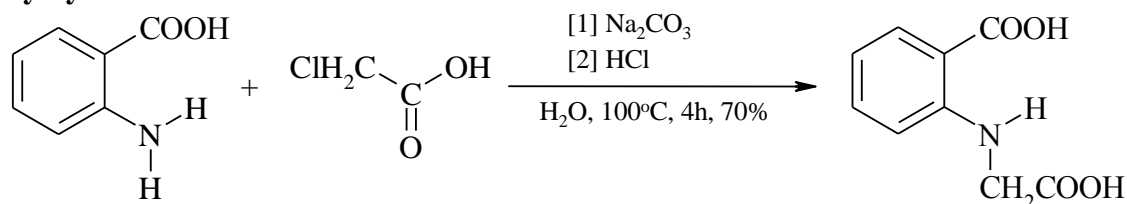
C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub>

CAS: 612-42-0

MW: 195,54; t<sub>f</sub> [163]: 208-210<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm) [164]: 12,71 (bs, 1H); 8,10 (bs, 1H); 7,79 (d, 1H); 7,34 (t, 1H); 6,58 (m, 2H); 3,97 (s, 2H)

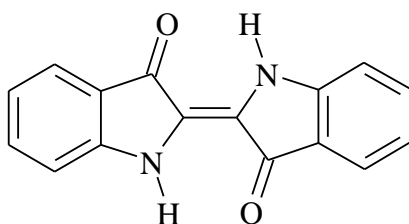
### Otrzymywanie:



W trójszyjnej kolbie okrągłodennej o pojemności 100cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr, mieszadło mechaniczne i wkraplacz, umieszcza się kolejno 14,0g kwasu antranilowego, 10,0g (6,3cm<sup>3</sup>) kwasu chlorooctowego, oraz roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 20,0g węgla sodu w 100,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Całość ogrzewa się przez 4 godziny w temperaturze 100<sup>0</sup>C. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej mieszaninę reakcyjną zakwasza się stężonym 38% kwasem solnym do pH 2 wobec papierka Kongo i pozostawia na noc w celu krystalizacji. Następnie, surowy produkt odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem, oczyszcza na drodze krystalizacji z wody, po czym suszy na powietrzu. Otrzymuje się 14,0g (70%) kwasu fenyloglicyno-2-karboksyłowego w postaci bezbarwnego ciała stałego.

Źródło przepisu preparatywnego: [163]

## INDYGO



2,2'-bis(2,3-dihydro-3-oksoindololiden)

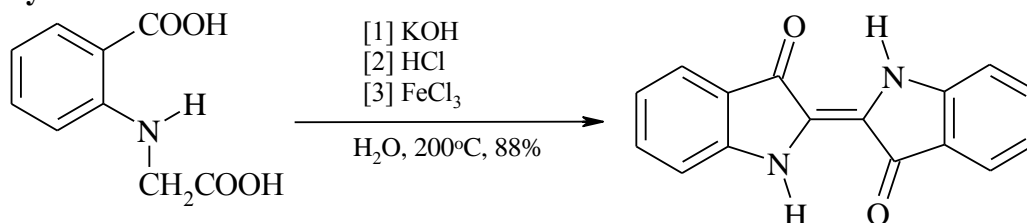
$C_{16}H_{20}N_2O_2$

CAS: 482-89-3

MW: 262,35;  $t_f$  [165]: 390-392 $^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [166]: 10,49 (s, 2H); 7,60 (d, 2H); 7,50 (t, 2H); 7,32 (d, 2H); 6,94 (t, 2H),

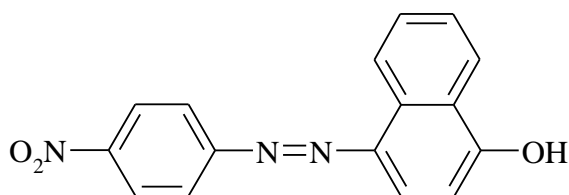
### Otrzymywanie:



W porcelanowym tyglu o pojemności 100cm<sup>3</sup> umieszcza się 20,0g wodorotlenku potasu oraz 3,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Całość mieszając ogrzewa się do temperatury 200 $^{\circ}C$ . Następnie, dodaje się 6,7g kwasu fenyloglicyno-2-karboksylowego. Ogrzewanie kontynuuje się do momentu otrzymania gęstej, pomarańczowej cieczy. Po chłodzeniu do temperatury pokojowej masę reakcyjną rozpuszcza się w 135,0cm<sup>3</sup> wody, przenosi do kolby okrągłodennej o pojemności 250cm<sup>3</sup>, zakwasza stężonym 38% kwasem solnym do pH 2 wobec papierka Kongo, a następnie dodaje się roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 0,3g chlorku żelaza (III) w 9,5cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Otrzymany surowy produkt odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany produkt rozpuszcza się w roztworze 6,7g tiosiarczanu sodu i 8,0g wodorotlenku sodu w 135,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, po czym mieszaninę przesącza się na sączku karbowanym. Za pomocą pompki wodnej przez roztwór przepuszcza się powietrze w celu utlenienia leukozwiązku. Uzyskany barwnik sączy się pod zmniejszonym ciśnieniem, oczyszcza na drodze krystalizacji z wody destylowanej, po czym suszy w temperaturze 70 $^{\circ}C$ . Otrzymuje się 4,0g (88%) barwnika indygo w postaci granatowego osadu.

Źródło przepisu preparatywnego: [17]

## MAGNEZON II



p-nitrofenyloazo-1-naftol

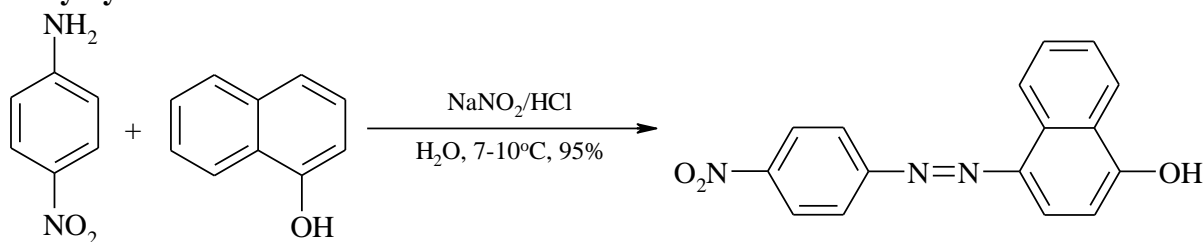
$C_{16}H_{11}N_3O_3$

CAS: 5290-62-0

MW: 293,28;  $t_f$  [167]: 277<sup>0</sup>C

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz, ppm) [167]: 8,53 (s, 1H); 8,4 (d, 1H); 8,33 (d, 2H); 8,09 (d, 1H); 7,77 (d, 1H); 7,58 (t, 1H); 7,42 (t, 1H); 7,0 (d, 2H); 6,7 (d, 1H)

### Otrzymywanie:



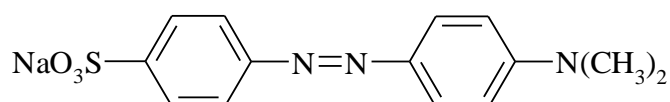
W zlewce o pojemności 100cm<sup>3</sup> umieszcza się 2,5g 4-nitroaniliny, 6,5cm<sup>3</sup> wody destylowanej, a następnie dodaje 7,7g (6,5cm<sup>3</sup>) stężonego 38% kwasu solnego. Zawartość zlewki podgrzewa się, aż do rozpuszczenia osadu, następnie roztwór chłodzi się zimną wodą, umieszcza w łaźni lodowej z solą kuchenną, i energicznie mieszając oziębia do temperatury 0-5<sup>0</sup>C. W trakcie oziębiania wydziela się chlorowodorek 4-nitroaniliny.

W osobnej zlewce sporządza się roztwór 2,0g azotanu (III) sodu w 4,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, który powoli dodaje się do zlewki z chlorowodorkiem 4-nitroaniliny, utrzymując temperaturę procesu poniżej 8<sup>0</sup>C. Zakończenie reakcji diazowania sprawdza się papierkiem jodaskrobiowym.

W oddzielnej zlewce umieszcza się 2,6g 1-naftolu, a następnie dodaje roztwór powstały przez rozpuszczenie 3,5g wodorotlenku sodu w 12,5cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Następnie, mieszaninę chłodzi się w lodzie i dodaje powoli do energicznie mieszanego roztworu soli diazoniowej. Po dodaniu całej ilości roztworu zawartość zlewki zakwasza się stężonym kwasem solnym do odczynu kwaśnego wobec papierka Kongo. Podczas zakwaszania zabarwienie mieszaniny zmienia się z fioletowego na czerwono-brunatne. Surowy produkt sączy się, przemywa wodą, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 3,6g (95%) barwnika azowego *Magnezon II* w postaci ciemnopomarańczowego proszku.

Źródło przepisu preparatywnego: [26]

## ORANŻ METYLOWY



4-N,N-dimetyloaminoazobenzenosulfonian sodu,  
sól sodowa kwasu 4-N,N-dimetyloaminoazobenzenosulfonowego

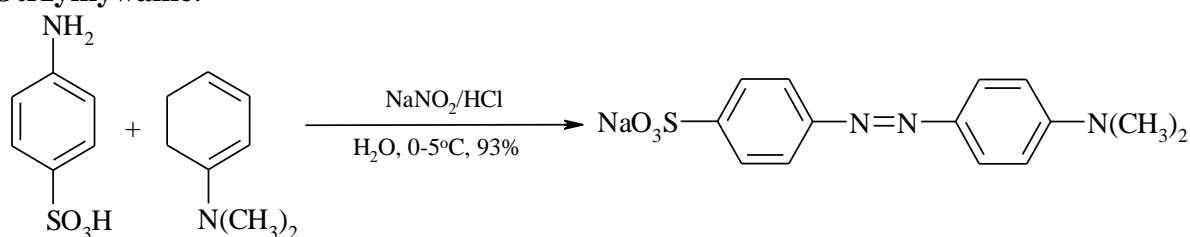
$C_{14}H_{14}N_3SO_3Na$

CAS: 547-58-0

MW: 327,34;  $t_f$  [168]:  $>300^{\circ}C$

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm) [169]: 7,92 (d,  $H_{AR}$ ); 7,74 (d,  $H_{AR}$ ); 6,80 (d,  $H_{AR}$ ); 3,00 (s,  $6H_{CH_3}$ )

### Otrzymywanie:

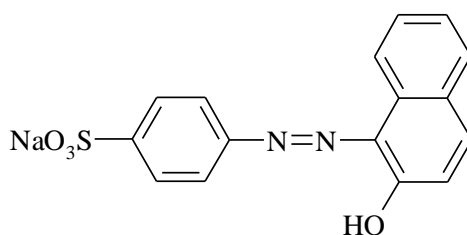


W zlewce o pojemności  $200cm^3$ , zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, umieszcza się 7,0g kwasu sulfanilowego i dodaje 2,2g bezwodnego węgla sodu, oraz  $40,0cm^3$  wody destylowanej, a następnie mieszaninę ogrzewa się w łaźni wodnej celem uzyskania klarownego roztworu. Po ochłodzeniu do temperatury około  $15^{\circ}C$  dodaje się, mieszając, roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 6,7g azotanu (III) sodu w  $13,3cm^3$  wody destylowanej. Po oziębieniu w łaźni lodowej z solą kuchenną do temperatury  $0^{\circ}C$  wkrapla się mieszając, 9,4g roztwór ( $8,0cm^3$ ) stężonego 38% kwasu solnego w  $16,0cm^3$  wody destylowanej, utrzymując temperaturę poniżej  $5^{\circ}C$ . Następnie, dodaje się powoli pozostały roztwór azotanu (III) sodu do uzyskania trwałego zabarwienia papierka jodoskrobiowego.

Do otrzymanego roztworu soli diazoniowej dodaje się, energicznie mieszając, roztwór  $5,0cm^3$  N,N-dimetyloaniliny w 9,4g ( $8,0cm^3$ ) stężonego 38% kwasu solnego i  $8,0cm^3$  wody destylowanej, po czym zawartość zlewki pozostawia się na 15 minut, od czasu do czasu mieszając. Następnie, wkrapla się powoli roztwór 5,0g wodorotlenku sodu w  $16,0cm^3$  wody. Po zakończeniu wkraplania zawartość zlewki ogrzewa się prawie do wrzenia, do rozpuszczenia większej części oranżu metylowego, następnie dodaje 8,0g chlorku sodu i ogrzewa do jego rozpuszczenia. Mieszaninę pozostawia się do ostygnięcia, a następnie oziębia w łaźni lodowej z solą kuchenną. Wydzielony osad odsącza się i przemywa niewielką ilością nasyconego roztworu chlorku sodu. Celem oczyszczenia związek krystalizuje się z wody destylowanej, po czym suszy na powietrzu. Z ługu po krystalizacji po zateżeniu do około  $\frac{1}{3}$  objętości otrzymuje się dodatkową ilość barwnika. Otrzymuje się 12,0g (93%) oranżu metylowego w postaci pomarańczowego proszku.

Źródło przepisu preparatywnego: [26]

## ORANŻ $\beta$ -NAFTOLOWY



4-(2-hydroksy-1-naftylazo)benzenosulfonian sodu,  
sól sodowa kwasu 4-(2-hydroksy-1-naftylazo)benzenosulfonowego

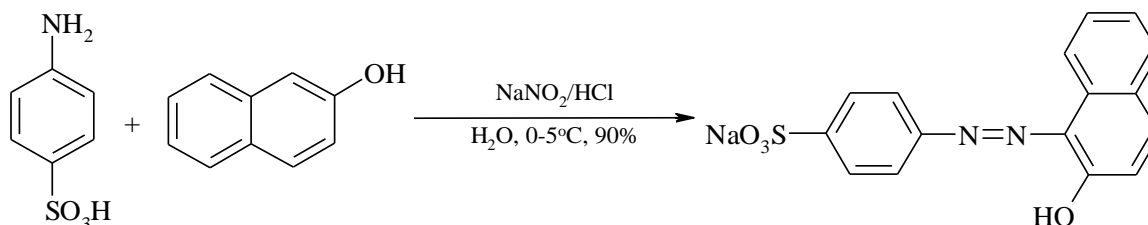
$C_{16}H_{11}N_2SO_4Na$

CAS: 633-96-5

MW: 350,33;  $t_f$  [170]: 164°C

$^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , ppm) [171]: 15,8 (s, 1H); 8,52 (d, 1H); 7,93 (d, 1H); 7,79-7,71 (m, 5H); 7,60 (d, 1H); 7,44 (d, 1H); 6,88 (d, 1H)

### Otrzymywanie:



W zlewce o pojemności 200cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, umieszcza się kolejno 7,0g kwasu sulfanilowego, 2,2g bezwodnego węglanu sodu i 40,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, a następnie mieszaninę ogrzewa się do rozpuszczenia w łaźni wodnej. Po ochłodzeniu do temperatury około 15°C dodaje się, mieszając, roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 6,7g azotanu (III) sodu w 13,3cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Po oziębieniu w łaźni lodowej z solą kuchenną do temperatury 0°C wkrapla się, mieszając, roztwór 9,4g (8,0cm<sup>3</sup>) stężonego 38% kwasu solnego w 16,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, utrzymując temperaturę poniżej 5°C. Następnie, dodaje się, powoli, pozostały roztwór azotanu (III) sodu do uzyskania trwałego zabarwienia papierka jodokrobiowego.

W drugiej zlewce o pojemności 500cm<sup>3</sup>, zaopatrzonej w mieszadło, rozpuszcza się 5,8g  $\beta$ -naftolu w roztworze 1,8g wodorotlenku sodu w 15,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej, i dodaje roztwór 9,5g bezwodnego węglanu sodu w 80,0cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Do oziębionego do temperatury około 3°C alkalicznego roztworu  $\beta$ -naftolu wlewa się, energicznie mieszając, oziębioną zawiesinę kwasu sulfanilowego tak, aby temperatura nie przekroczyła 5°C. Po dodaniu soli diazoniowej całość miesza się przez 15 minut, a następnie ogrzewa do rozpuszczenia wytworzonego barwnika i, po dodaniu 16,0g chlorku sodu, ogrzewa ponownie do jego rozpuszczenia. Roztwór pozostawia się do ostygnięcia, a następnie chłodzi w łaźni lodowej z solą kuchenną. Wydzielony produkt odsącza się, przemywa małą ilością nasyconego roztworu chlorku sodu, po czym uzyskany osad suszy na powietrzu. Otrzymuje się 13,0g (90%) oranżu  $\beta$ -naftolowego w postaci ciemnoczerwonego proszku, który może być zanieczyszczony chlorkiem sodu. Aby otrzymać czysty produkt, należy rozpuścić związek w możliwie małej ilości wrzącej wody destylowanej i, po ochłodzeniu do temperatury 80°C, dodać około dwukrotną objętość alkoholu etylowego, po czym pozostawić do samorzutnej krystalizacji. Po ostygnięciu z roztworu krystalizuje czysty barwnik, który sączy się, a uzyskany osad suszy na powietrzu.

Źródło przepisu preparatywnego: [26]



## **10. INDEKS ZWIĄZKÓW**

(E)-2-(4-METYLOFENYLO)-1-NITROETEN, 87  
 (E)-2-FENYLO-1-NITROETEN, 85  
 1,1,1-TRICHLORO-3-NITROPROPAN-2-OL, 83  
 1,2-DIBROMO-1-(4-NITROFENYLO)-2-NITROETAN, 105  
 1,2-DIBROMO-1-FENYLO-2-NITROETAN, 104  
 1,3,5-TRIBROMOBENZEN, 38  
 1,3-DIBROMOBENZEN, 37  
 1,3-DINITROBENZEN, 13  
 1,4-DINITROBENZEN, 45  
 1-NITRONAFTALEN, 8  
 1-NITROPROPAN-2-OL, 82  
 2-(1,3,5-TRIMETOKSYFENYLO)-NAFTOCHINON, 108  
 2-(FENYLOAMINO)-1,4-NAFTOCHINON, 107  
 2,4,6-TRIBROMOANILINA, 16  
 2-HYDROKSYBENZOESAN METYLU, 63  
 2-JODONITROBENZEN, 43  
 2-NITROETAN-1-OL, 81  
 3-BROMONITROBENZEN, 39  
 3-CHLORONITROBENZEN, 35  
 3-NITROANILINA, 70  
 3-NITROBENZOESAN METYLU, 12  
 4,4'-BIS-(N,N-DIMETYLOAMINO)TRIFENYLOMETAN, 95  
 4,4'-DI-(N,N-DIMETYLOAMINO)-TRIFENYLOMETAN, 118  
 4-BROMOACETANILID, 17  
 4-BROMONITROBENZEN, 11, 40  
 4-BROMOTOLUEN, 41  
 4-CHLOROFENYLOHYDROKSYLOAMINA, 73  
 4-CHLORONITROBENZEN, 10, 36  
 4-HYDROKSYBENZOESAN METYLU, 64  
 4-JODONITROBENZEN, 44  
 4-METYLOFENOL, 46  
 4-METYLOFENYLOHYDROKSYLOAMINA, 72  
 4-NITROACETANILID, 93  
 4-NITROBENZOESAN ETYLU, 61  
 4-NITROBENZOESAN IZOPROPYLU, 62  
 4-NITROBENZOESAN METYLU, 60  
 4-NITROZOFENOL, 14  
 4-TOLUENOSULFONIAN METYLOIMIDAZOLIOWY, 30  
 4-TOLUENOSULFONIAN SODU, 19  
 9-NITROANTRACEN, 9  
 ACETANILID, 92  
 ALIZARINA ŻÓŁTA GG, 113  
 ANILINA, 69  
 ANTRON, 75  
 AZOBENZEN, 77  
 AZOKSYBENZEN, 78  
 BENZANILID, 94  
 BENZIMIDAZOL, 24  
 BENZOESAN 2-NAFTYLU, 59  
 BENZOESAN ETYLU, 57  
 BENZOESAN FENYLU, 58  
 BENZOESAN METYLU, 56  
 BENZOTRIAZOL, 25  
 BŁĘKIT FTALOCYJANINOWY BN, 122  
 BŁĘKIT MELDOLA, 112  
 C-(4-NITROFENYLO)-N-FENYLOIMINA, 89  
 C,N-DIFENYLOIMINA, 88  
 CHLOREK TERT-BUTYLU, 103  
 CHLOROBENZEN, 34  
 CHLOROWODOREK 4-NITROZO-N,N-DIMETYLOANILINY, 15  
 CYNAMONIAN METYLU, 66  
 DIFENYLOMETANOL, 74  
 DIOCTAN HYDROCHINONU, 55  
 DIWODOROFOSFORAN TRIETYLOAMONIOWY, 28  
 FENYLOHYDROKSYLOAMINA, 71  
 FLUORESCENA, 121  
 FTALIMID, 23  
 HYDRAZOBENZEN, 76  
 HYDRAZON BENZOFENONU, 101  
 HYDRAZON FLUORENONU, 100  
 INDYGO, 124  
 KWAS 2,5-DIMETYLOBENZENOSULFONOWY, 20

KWAS 4-TOLUENOSULFONOWY, 18  
KWAS ACETYLOSALICYLOWY, 65  
KWAS BENZOESOWY, 68  
KWAS CYNAMONOWY, 84  
KWAS FENYLOGLICZYNO-2-  
KARBOKSYLOWY, 123  
KWAS METAZONOWY, 80  
KWAS SULFANILOWY, 21  
KWINIZARYNA, 120  
MAGNEZON II, 125  
MRÓWCZAN ETANOLOAMINY, 31  
NITROBENZEN, 7  
N-TLENEK C,C,N-TRIFENYLOIMINY, 91  
N-TLENEK C,N-DIFENYLOIMINY, 90  
OCTAN 2-NAFTYLU, 54  
OCTAN AMYLU, 52  
OCTAN BUTYLU, 49  
OCTAN ETANOLOAMINY, 32  
OCTAN ETYLU, 48  
OCTAN FENYLU, 53  
OCTAN IZOBUTYLU, 50  
OCTAN TERT-BUTYLU, 51  
OKSYM 4-CHLOROBENZALDEHYDU, 99  
OKSYM 4-NITROBENZALDEHYDU, 98  
OKSYM BENZOFENONU, 96  
OKSYM CYKLOHEKSANONU, 97  
ORANŻ METYLOWY, 126  
ORANŻ  $\beta$ -NAFTOLOWY, 127  
PARAFUKSYNA, 117  
PIGMENT ZIELONY 88, 111  
SAFRANINA, 114  
SUDAN I, 115  
SUDAN III, 116  
WODOROSIARCZAN  
METYLOIMIDAZOLIOWY, 29  
WODOROSIARCZAN TRIETYLOAMONIOWY,  
27  
ZIELEŃ MALACHITOWA, 119  
ŻÓLCIEŃ NAFTYLOWA S, 109

## **11. PIŚMIENNICTWO CYTOWANE**

- [1] D. E. S. Silva, L. M. P. C. Albuquerque, A. R. T. Calado, L. M. V. Pinheiro, and M. A. P. Segurado, "Partial molar volumes of butyltriethylammonium iodide in single nonaqueous solvents at 298.15 K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, no. 3, pp. 1100–1104, 2010.
- [2] C. R. Witschonke, "Freezing point and purity data for some organic compounds," *Anal. Chem.*, vol. 26, no. 3, pp. 562–564, 1954.
- [3] V. V. Patil and G. S. Shankarling, "Steric-Hindrance-Induced Regio- and Chemoselective Oxidation of Aromatic Amines.," *J. Org. Chem.*, vol. 80, no. 16, pp. 7876–83, Aug. 2015.
- [4] S. Manna, S. Maity, S. Rana, S. Agasti, and D. Maiti, "Ipso-nitration of arylboronic acids with bismuth nitrate and perdisulfate," *Org. Lett.*, vol. 14, no. 7, pp. 1736–1739, 2012.
- [5] S. Zawadzki and K. Kociołek, *Laboratorium z chemii organicznej*. 2004.
- [6] A. J. Vogel, *Preparatyka Organiczna*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1984.
- [7] M. M. Zanardi and A. G. Suárez, "Synthesis of new chiral 1,3-aminoalcohols derived from levoglucosenone and their application in asymmetric alkylations," *Tetrahedron Lett.*, vol. 56, no. 24, pp. 3762–3765, Jun. 2015.
- [8] C. E. Braun, C. D. Cook, C. Merritt, J. E. Rousseau, C.E. Braun, C.D. Cook, C. Merritt, J.E. Rousseau, , 4, 711 (1963)," *Org. Synth. Coll.*, vol. 4, p. 711, 1963.
- [9] Z. Jerzmanowska, *Preparatyka organicznych związków chemicznych*. Warszawa: PZWL, 1972.
- [10] P. Natarajan, R. Chaudhary, and P. Venugopalan, "Silver(I)-Promoted ipso-Nitration of Carboxylic Acids by Nitronium Tetrafluoroborate.," *J. Org. Chem.*, vol. 80, no. 21, pp. 10498–504, Nov. 2015.
- [11] D. Witt, K. Dzierzbicka, and J. Rachoń, *Syntezy i transformacje związków organicznych*. Gdańsk: Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, 2007.
- [12] O. Kamm and J. B. Segur., "Methyl m-nitrobenzoate" *Org. Synth. Coll.*, vol. 1, p. 372, 1941.
- [13] S. Yenes and A. Messeguer, "A Study of the Reaction of Different Phenol Substrates with Nitric Oxide and Peroxynitrite," *Tetrahedron*, vol. 55, pp. 14111–14122, 1999.
- [14] A. Drabczyńska, H. Marona, and J. Zajączkowska, *Ćwiczenia z technologii chemicznej środków leczniczych*. Kraków: Akademia Medyczna im. Mikołaja Kopernika w Krakowie, 1991.
- [15] S. Barros, M. Goncalves, T. Sameiro, A. Oliveira-Campos, and F. Proenca, "A facile regioselective synthesis of (5-amino-4-cyano-1h-imidazol-1-yl) benzoic acids," *J. Heterocycl. Chem.*, vol. 44, no. 1, p. 13, 2007.
- [16] N. V. Zyk, E. E. Nesterov, A. N. Khlobystov, and N. S. Zefirov, "Nitrosation of arenes with nitrosonium ethyl sulfate," *Russ. Chem. Bull.*, vol. 48, no. 3, p. 506, 1999.
- [17] O. I. Муляк, *Лабораторний практикум зі спецкурсу «Хімія барвників»*. Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2005.
- [18] D. Azarifar, K. Khosravi, Z. Najminejad, and K. Soleimani, "Regioselective

- bromination and iodination of aromatic substrates promoted by trans-3,5-dihydroperoxy-3,5-dimethyl-1,2-dioxolane,” *J. Iran. Chem. Soc.*, vol. 9, no. 3, pp. 321–326, Jan. 2012.
- [19] J.-M. Chrétien, F. Zammattio, E. Le Grogneq, M. Paris, B. Cahingt, G. Montavon, and J.-P. Quintard, “Polymer-Supported Organotin Reagents for Regioselective Halogenation of Aromatic Amines,” *J. Org. Chem.*, vol. 70, no. 7, pp. 2870–2873, 2005.
- [20] U. P. Saikia, F. L. Hussain, M. Suri, and P. Pahari, “Selective N-acetylation of aromatic amines using acetonitrile as acylating agent,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 57, no. 10, pp. 1158–1160, Mar. 2016.
- [21] F. Diederich and D. Griebel, “<sup>1</sup>H NMR Investigations of Host-Guest Complexation between a Macrocyclic Host of the Cyclophane Type and Aromatic Guests in Aqueous Solution,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 106, no. 26, pp. 8037–8046, 1984.
- [22] J. Bojarski, *Ćwiczenia z preparatyki i analizy organicznej*. Kraków: Collegium Medicum UJ, 1996.
- [23] P. K. Kahol, K. . Satheesh Kumar, S. Geetha, and D. . Trivedi, “Effect of dopants on electron localization length in polyaniline,” *Synth. Met.*, vol. 139, no. 2, pp. 191–200, Sep. 2003.
- [24] H.-Z. Li, L.-W. Xiao, H.-Y. Li, K.-F. Wang, and X. Li, “A study on the sulfonation of aromatic amines with sulfuric acid under microwave irradiation,” *J. Chem. Res.*, vol. 2003, no. 8, pp. 493–494, Aug. 2003.
- [25] A. M. Al-Etaibi, N. A. Al-Awadi, M. R. Ibrahim, and Y. A. Ibrahim, “Gas-phase pyrolysis of N-alkoxyphthalimides to functionally substituted aldehydes: Kinetic and mechanistic study,” *Arkivoc*, vol. 2010, no. 10, pp. 149–162, 2010.
- [26] S. Bogdał and M. Woźniak, *Preparatyka Organiczna*. Kraków, 1988.
- [27] K. F. Ansari and C. Lal, “Synthesis, physicochemical properties and antimicrobial activity of some new benzimidazole derivatives.,” *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 44, no. 10, pp. 4028–33, Oct. 2009.
- [28] J. Fu, Y. Yang, X.-W. Zhang, W.-J. Mao, Z.-M. Zhang, and H.-L. Zhu, “Discovery of 1H-benzo[d][1,2,3]triazol-1-yl 3,4,5-trimethoxybenzoate as a potential antiproliferative agent by inhibiting histone deacetylase.,” *Bioorg. Med. Chem.*, vol. 18, no. 24, pp. 8457–62, Dec. 2010.
- [29] D. A. Androsov and D. C. Neckers, “Photochemical Study of Tris ( benzotriazol-1-yl ) methane,” *J. Org. Chem.*, vol. 72, no. 4, pp. 1148–1152, 2007.
- [30] N. K. Kaushik, P. Attri, N. Kaushik, and E. H. Choi, “Synthesis and antiproliferative activity of ammonium and imidazolium ionic liquids against T98G brain cancer cells.,” *Molecules*, vol. 17, no. 12, pp. 13727–39, Jan. 2012.
- [31] C. Chiappe, S. Rajamani, and F. D’Andrea, “A dramatic effect of the ionic liquid structure in esterification reactions in protic ionic media,” *Green Chem.*, vol. 15, no. 1, p. 137, 2013.
- [32] A. R. Hajipour, L. Khazdooz, and A. E. Ruoho, “Brønsted acidic ionic liquid as an efficient catalyst for chemoselective synthesis of 1,1-diacetates under solvent-free conditions,” *Catal. Commun.*, vol. 9, no. 1, pp. 89–96, Jan. 2008.
- [33] M. C. Davis, D. A. Parrish, and B. G. Harvey, “A Triflate Hydrodeoxygenation Route

- to Resveratrol from Syringaldehyde,” *Org. Prep. Proced. Int.*, vol. 45, no. 4, pp. 304–313, 2013.
- [34] K. M. Deshmukh, Z. S. Qureshi, K. P. Dhake, and B. M. Bhanage, “Transesterification of dimethyl carbonate with phenol using Brønsted and Lewis acidic ionic liquids,” *Catal. Commun.*, vol. 12, no. 3, pp. 207–211, Nov. 2010.
- [35] X. L. Yuan, S. J. Zhang, and X. M. Lu, “Hydroxyl Ammonium Ionic Liquids: Synthesis, Properties, and Solubility of SO<sub>2</sub>,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 52, no. 2, pp. 596–599, Mar. 2007.
- [36] N. Bicak, “A new ionic liquid: 2-hydroxy ethylammonium formate,” *J. Mol. Liq.*, vol. 116, no. 1, pp. 15–18, Jan. 2005.
- [37] X. Zhu, H. Zhang, and Y. Xu, “Does the ethanolanmonium acetate ionic liquid mix homogeneously with molecular solvents?,” *Magn. Reson. Chem.*, vol. 54, no. 3, pp. 205–12, Mar. 2016.
- [38] S. Viswanathan, M. Anand Rao, D. H. L. Prasad, and M. Venkateshwara Rao, “Excess Enthalpies for Anisole + Benzene, + Chlorobenzene, + Benzonitrile, and + Nitrobenzene at 298.15 K,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 41, no. 2, pp. 173–174, 1996.
- [39] R. G. K. Krishnan Kalahasti M., Rambabu Kantipudi, Venkateswarlu Ponneri, “Excess Volumes and Speed of Sound of Tetriary Mixture of 2-Methoxyethanol (1)+Butyl Acetate (2)+Aromati Hydrocarbons (3) at 303.15K,” *J Chem Eng Data*, vol. 40, pp. 123–131, 1995.
- [40] T. L. K. Brownstein Sydney, Morrison Anne, “Ternary charge transfer complexes. 11. Complexes with Group II and IV elements in the anion<sup>2-</sup>,” *Can J Chem*, vol. 64, no. 265–269, 1986.
- [41] J. Liu, J. Li, J. Ren, and B. B. Zeng, “Oxidation of aromatic amines into nitroarenes with m-CPBA,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 55, no. 9, pp. 1581–1584, 2014.
- [42] J. Blum and E. D. Bergmann, “Decarbonylation of Aromatic Carbonyl Compounds Catalyzed by Rhodium Complexes,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 89, no. 10, pp. 2338–2341, 1967.
- [43] G. B. C. Wadsworth C.J., Furst M.S., “3-azabicyclo[3.2.1]octane derivatives,” 2004.
- [44] F. Bunnett and N. Feit, “Factors limiting the extent of isomerization of 1,2,4-tribromobenzene in the potassium anilide-ammonia system,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 93, no. 5, pp. 1201–1205, 1971.
- [45] C. Heiss, E. Marzi, and M. Schlosser, “Buttressing Effects Rerouting the Deprotonation and Functionalization of 1,3-Dichloro- and 1,3-Dibromobenzene,” *European J. Org. Chem.*, vol. 2003, no. 23, pp. 4625–4629, 2003.
- [46] Y. Liu, B. Liu, A. Guo, Z. Dong, S. Jin, and Y. Lu, “Reduction of nitroarenes to azoxybenzenes by potassium borohydride in water,” *Molecules*, vol. 16, no. 5, pp. 3563–3568, 2011.
- [47] J. L. Wolk and A. A. Frimer, “A simple, safe and efficient synthesis of Tyrian purple (6,6'-Dibromoindigo),” *Molecules*, vol. 15, no. 8, pp. 5561–5580, 2010.
- [48] P. Natarajan, R. Chaudhary, and P. Venugopalan, “Silver(I)-Promoted *ipso* -Nitration of Carboxylic Acids by Nitronium Tetrafluoroborate,” *J. Org. Chem.*, vol. 80, no. 21, pp. 10498–10504, 2015.

- [49] S. Hussey and J. R. Dyer, "The Monomagnesium Derivatives of Dibromotoluenes Reaction of Isoalkanes and Olefin Precursors Catalyzed by Sulfuric Acid'," vol. 1036, no. 4, pp. 3–4, 1941.
- [50] H. R. Bost R.W., Baker, "Some Reactions of Tetra-para-tolylin," vol. 55, no. 1, pp. 1112–1113, 1929.
- [51] H. Eshghi, M. Bakavoli, and M. Ghasemzadeh, "Nitrite ionic liquid as a new reagent for in situ synthesis of aryl iodides and azides," *Res. Chem. Intermed.*, pp. 1–9, 2013.
- [52] W. B. Smith and O. C. Ho, "Application of the isoamyl nitrite-diiodomethane route to aryl iodides," *J. Org. Chem.*, vol. 55, no. 8, pp. 2543–2545, 1990.
- [53] R. Jasiński, A. Łapczuk-Krygier, A. Kącka, K. Kula and O.M. Demchuk, "Niepublikowane wyniki badan własnych," Kraków, 2016.
- [54] S. L. Trabue, K. D. Scoggin, H. Li, R. Burns, and H. Xin, "Field sampling method for quantifying odorants in humid environments," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 10, pp. 3745–3750, 2008.
- [55] M. K. Patwari, R. K. Bachu, S. Boodida, and S. Nallani, "Densities, Viscosities, and Speeds of Sound of Binary Liquid Mixtures of Sulfolane with Ethyl Acetate, n-Propyl Acetate, and n-Butyl Acetate at Temperature of (303.15, 308.15, and 313.15) K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 54, pp. 1069–1072, 2009.
- [56] M. B. Gazizov, O. D. Khairullina, S. N. Ibragimov, R. F. Karimova, D. B. Bagautdinova, and O. G. Sinyashin, "Reaction of acyl halides and P(III) chlorides with alkyl diphenyl(or triphenyl)methyl ethers," *Russ. J. Gen. Chem.*, vol. 77, no. 2, pp. 309–311, 2007.
- [57] A. Jarczewski, *Materiały do chemii organicznej dla studentów biologii*. Poznań: Zakład Chemii Ogólnej Wydziału Chemii UAM, 2007.
- [58] Z. Jerzmanowska, *Preparatyka organicznych związków chemicznych: dla studentów farmacji i chemii*. Warszawa: Państwo Zakłady Wydawnictw Lekarskich, 1953.
- [59] A. Pal, H. Kumar, R. Maan, and H. K. Sharma, "Densities and speeds of sound of binary liquid mixtures of some n-alkoxypropanols with methyl acetate, ethyl acetate, and n-butyl acetate at T= (288.15, 293.15, 298.15, 303.15, and 308.15) K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 58, no. 2, pp. 225–239, 2013.
- [60] J. McNulty, S. Cheekoori, J. J. Nair, V. Larichev, A. Capretta, and A. J. Robertson, "A mild esterification process in phosphonium salt ionic liquid," *Tetrahedron Lett.*, vol. 46, no. 21, pp. 3641–3644, May 2005.
- [61] F. Maratini, L. Pandolfo, M. Bendova, U. Schubert, M. Bauer, M. Rocchia, A. Venzo, E. Tondello, and S. Gross, "From thioxo cluster to dithio cluster: Exploring the chemistry of polynuclear zirconium complexes with S,O and S,S ligands," *Inorg. Chem.*, vol. 50, no. 2, pp. 489–502, 2011.
- [62] K. K. Zawadzki Stefan, *Laboratorium z chemii organicznej*. Łódź: Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, 2004.
- [63] M. V. Rathnam, S. Mohite, and M. S. S. Kumar, "Density and viscosity of alkyl acetates + Aromatic hydrocarbons at (303.15 and 313.15) K," *J. Solution Chem.*, vol. 40, no. 3, pp. 390–402, 2011.
- [64] A. K. Ogata Yoshiro, "Reaction of alkyl iodides with peracetic acid in the presence of aromatic compounds," *J. Org. Chem.*, vol. 243, no. 1966, pp. 3974–3977, 1968.



- [65] I. C. Jones, G. J. Sharman, and J. Pidgeon, "1H and 13C NMR data to aid the identification and quantification of residual solvents by NMR spectroscopy," *Magn. Reson. Chem.*, vol. 43, no. 6, pp. 497–509, 2005.
- [66] H. R. Rafiee, F. Frouzesh, and S. Miri, "Volumetric properties for binary mixtures of ethyl acetate, vinyl acetate and tert-butyl acetate with 1-propanol and iso-butanol at T=(293.15–313.15) K and P=0.087MPa," *J. Mol. Liq.*, vol. 213, pp. 255–267, 2016.
- [67] B. J. Littler, M. Aizenberg, N. B. Ambhaikar, T. A. Blythe, T. T. Curran, V. Dvornikovs, Y. C. Jung, V. Jurkauskas, E. C. Lee, A. R. Looker, H. Luong, T. A. Martinot, D. B. Miller, B. J. Neubert-Langille, P. A. Otten, P. J. Rose, and P. L. Ruggiero, "Development of a manufacturing process for an HCV protease inhibitor candidate molecule," *Org. Process Res. Dev.*, vol. 19, no. 1, pp. 270–283, 2015.
- [68] R. Qiu, G. Zhang, X. Ren, X. Xu, R. Yang, S. Luo, and S. Yin, "Air-stable titanocene bis(perfluorooctanesulfonate) as a new catalyst for acylation of alcohols, phenols, thiols, and amines under solvent-free condition," *J. Organomet. Chem.*, vol. 695, no. 8, pp. 1182–1188, 2010.
- [69] Z. A. Gębicki K., Kłys A., Plażuk D., Rudolf B., Urbaniak K., *Preparatyka organiczna*. 2015.
- [70] O. S. Comelli Fabio, Francesconi Romolo, "Excess Molar Enthalpies and Excess Molar Volumes of Binary Mixtures Containing 1,3-Dioxolane or 1,4-Dioxane + Pine Resins at (298.15 and 313.15) K and at Atmospheric Pressure," vol. 43, no. 43, pp. 815–818, 1998.
- [71] K. Asadolah, M. M. Heravi, and R. Hekmatshoar, "Solvent-free DABCO-catalyzed one-pot conversion of tetrahydropyranyl ethers into acetates by the action of bismuth(III) nitrate under microwave irradiation," *Russ. J. Org. Chem.*, vol. 45, no. 7, pp. 1110–1111, 2009.
- [72] Y. J. S. Sampath Kumar H.M, Sipak Joyasawal, Reddy B.V.S., Pawan Chakravarthy P., Krishna A.D., "Reaction of orthoesters with alcohols in the presence of acidic catalysts," *Indian J. Chem.*, no. 44B, pp. 1686–1692, 2005.
- [73] V. Baliah and K. Ganapathy, "Electric dipole moments of some aryl acetates and thiolacetates. Evidence for the expansion of the valence shell of sulphur," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 59, pp. 1784–1788, 1963.
- [74] Z. Xi, W. Hao, P. Wang, and M. Cai, "Ruthenium(III) chloride catalyzed acylation of alcohols, phenols, and thiols in room temperature Ionic liquids," *Molecules*, vol. 14, no. 9, pp. 3528–3537, 2009.
- [75] J. W. A. Czarny, B. Kawalek, A. Kolasa, P. Milart, B. Rys, *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii organicznej*. 2005.
- [76] N. G. Khaligh, "Preparation, characterization and use of poly(4-vinylpyridinium) perchlorate as a new, efficient, and versatile solid phase catalyst for acetylation of alcohols, phenols and amines," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 363–364, pp. 90–100, 2012.
- [77] Q. Jiang, A. Zhao, B. Xu, J. Jia, X. Liu, and C. Guo, "PIFA-mediated esterification reaction of alkynes with alcohols via oxidative cleavage of carbon triple bonds," *J. Org. Chem.*, vol. 79, no. 6, pp. 2709–2715, 2014.
- [78] P. S. Nikam and S. J. Kharat, "Density and viscosity studies of binary mixtures of N,N-

- dimethylformamide with toluene and methyl benzoate at (298.15, 303.15, 308.15, and 313.15) K,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 50, pp. 455–459, 2005.
- [79] I. Chiarotto, M. Feroci, G. Sotgiu, and A. Inesi, “The dual role of ionic liquid BmimBF<sub>4</sub>, precursor of N-heterocyclic carbene and solvent, in the oxidative esterification of aldehydes,” *Tetrahedron*, vol. 69, no. 37, pp. 8088–8095, 2013.
- [80] D. Vijayalakshmi, C. Narasimha Rao, M. Gowrisankar, K. Sivakumar, and P. Venkateswarlu, “Densities, viscosities and speeds of sound of binary mixtures of ethyl benzoate with toluene, and isomeric chlorotoluenes at different temperatures,” *J. Mol. Liq.*, vol. 197, pp. 272–286, 2014.
- [81] S. F. Taylor E.C, Berchtd G.A., Goeckner N.N., “Further of,” *J. Org. Chem.*, vol. 2715, no. August, pp. 2715–2718, 1961.
- [82] S. Ushijima, K. Moriyama, and H. Togo, “Facile preparation of aromatic esters from aromatic bromides with ethyl formate or DMF and molecular iodine via aryllithium,” *Tetrahedron*, vol. 68, no. 24, pp. 4701–4709, 2012.
- [83] S.-Ć. A. Drozd-Szczygieł E., Mastalerz H., Maczyński M., Tylińska B., “Preparatyka organiczna,” *Prep. Org. Skr. dla studentów Farm. Uniw. Med. we Wrocławiu*, p. 203, 2014.
- [84] B. T. Ramanjaneyulu, M. Pareek, V. Reddy, and R. Vijaya Anand, “Direct esterification of aromatic aldehydes with tetraphenylphosphonium bromide under oxidative N-heterocyclic carbene catalysis,” *Helv. Chim. Acta*, vol. 97, no. 3, pp. 431–437, 2014.
- [85] C. Chen and Y. S. Munot, “Direct Atom-Efficient Esterification between Carboxylic Acids and Alcohols Catalyzed by Amphoteric , Water-Tolerant TiO ( acac ) 2 The esterification of carboxylic acids with different functionalized alcohols is one of the most important and commonly used,” no. 10, pp. 8625–8627, 2005.
- [86] S. S. Weng, C. S. Ke, F. K. Chen, Y. F. Lyu, and G. Y. Lin, “Transesterification catalyzed by iron(III) β-diketonate species,” *Tetrahedron*, vol. 67, no. 9, pp. 1640–1648, 2011.
- [87] H. Valizadeh and M. Ahmadi, “A facile and efficient [bmim]N 3 catalyzed direct oxidative esterification of arylaldehydes with alcohols,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 15, no. 11–12, pp. 1077–1080, 2012.
- [88] D. L. Cunha, J. A. P. Coutinho, J. L. Daridon, R. A. Reis, and M. L. L. Paredes, “Experimental densities and speeds of sound of substituted phenols and their modeling with the prigogine-flory-patterson model,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 58, no. 11, pp. 2925–2931, 2013.
- [89] M. Zaheer, M. Zia-Ur-Rehman, S. Rahman, A. Naveed, and M. Nawaz Chaudjary, “Microwave Assisted Synthesis of Biologically Active 4-Hydroxy- N ’ - ( Phenylcarbonyl ) -,” *J Chil Chem Soc*, vol. 4, no. 57, pp. 1492–1496, 2012.
- [90] T. Nakanishi, Y. Suzuki, Y. Doi, T. Seki, H. Koizumi, K. Fushimi, K. Fujita, Y. Hinatsu, H. Ito, K. Tanaka, and Y. Hasegawa, “Enhancement of Optical Faraday E ff ect of Nonanuclear Tb(III) Complexes,” no. Iii, pp. 4–10, 2014.
- [91] M. V Khedkar, T. Sasaki, and M. Bhanage, “Immobilized palladium metal containing ionic liquid catalyzed alkoxy-carbonylation , phenoxycarbonylation and aminocarbonylation reactions,” vol. 2, no. 2, pp. 1–33, 2013.

- [92] C. C. Weber, S. A. Kulkarni, A. J. Kunov-Kruse, R. D. Rogers, and A. S. Myerson, "The use of cooling crystallization in an ionic liquid system for the purification of pharmaceuticals," *Cryst. Growth Des.*, vol. 15, no. 10, pp. 4946–4951, 2015.
- [93] A. R. Hajipour, H. Karimi, and M. Karimzadeh, "Acetylation of alcohols and phenols by zinc zirconium phosphate as an efficient heterogeneous catalyst under solvent-free conditions," *Monatshefte fur Chemie*, vol. 145, no. 9, pp. 1461–1472, 2014.
- [94] J. D. Rivera-Ramirez, J. Escalante, A. Lopez-Munguza, A. Marty, and E. Castillo, "Thermodynamically controlled chemoselectivity in lipase-catalyzed aza-Michael additions," *J. Mol. Catal. B Enzym.*, vol. 112, pp. 76–82, 2015.
- [95] R. Łażny, *Synteza i analiza organiczna – instrukcje i wymagania do ćwiczeń laboratoryjnych*. Białystok: Uniwersytet w Białymstoku, 2011.
- [96] Н. С. Зефирова, *Практикум органической химии*, 1st ed. Москва, 2010.
- [97] P. K. Katti, "Viscosities of Binary Mixtures of Benzyl Acetate THE," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 9, no. 1, pp. 442–443, 1963.
- [98] M. Fukuyo, K. Hirotsu, and T. Higuchi, "The structure of aniline at 252 K," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 38, no. 2, pp. 640–643, 1982.
- [99] O. Kreye, S. Wald, and M. a R. Meier, "Introducing catalytic lossen rearrangements: Sustainable access to carbamates and amines," *Adv. Synth. Catal.*, vol. 355, pp. 81–86, 2013.
- [100] A. J. Blake, A. Novak, R. I. Robinson, and S. Woodward, "Synthetic Communications : An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry Preparation of Toluenesulfonyl ) imino ) iodobenzylm Ether," *Synth. Commun.*, vol. 39, no. May 2013, pp. 1065–1075, 2009.
- [101] A. Vogel, J. Deles, and B. Furniss, "Preparatyka organiczna," 1984.
- [102] S. Liu, Y. Wang, J. Jiang, and Z. Jin, "The selective reduction of nitroarenes to N-arylhydroxylamines using Zn in a CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O system," *Green Chem.*, vol. 11, p. 1397, 2009.
- [103] R. Prebil, G. Stavber, and S. Stavber, "Aerobic oxidation of alcohols by using a completely metal-free catalytic system," *European J. Org. Chem.*, vol. 2014, pp. 395–402, 2014.
- [104] C.-R. Zhang and Y.-L. Wang, "A Simple and Efficient Method for the Reduction of Azo Compounds," *Synth. Commun.*, vol. 33, pp. 4205–4208, 2003.
- [105] E. Vasilikogiannaki, C. Gryparis, V. Kotzabasaki, I. Lykakis, and M. Stratakis, "Facile Reduction of Nitroarenes into Anilines and Nitroalkanes into Hydroxylamines via the Rapid Activation of Ammonia. Borane Complex by Supported Gold Nanoparticles," vol. 355, pp. 907–911, 2013.
- [106] A. I. Vogel and A. Watling, "The small scale preparation of azo-benzene and of hydrazobenzene," *J. Chem. Educ.*, vol. 35, p. 40, 1958.
- [107] N. Sakai, S. Asama, S. Anai, and T. Konakahara, "One-pot preparation of azobenzenes from nitrobenzenes by the combination of an indium-catalyzed reductive coupling and a subsequent oxidation," *Tetrahedron*, vol. 70, no. 11, pp. 2027–2033, 2014.
- [108] H. Bigelow and D. Robinson, "Azobenzene," *Org. Synth.*, vol. 22, no. September, p.

28, 1942.

- [109] D. Azarifar, S.-M. Khatami, and Z. Najminejad, "Ultrasound-accelerated selective oxidation of primary aromatic amines to azoxy derivatives with trans-3,5-dihydroperoxy-3,5-dimethyl-1,2-dioxolane catalyzed by Preyssler acid-mediated nano-TiO<sub>2</sub>," *J. Iran. Chem. Soc.*, vol. 11, pp. 587–592, 2013.
- [110] G. Zheng, X. Qian, and J. Xu, "Highly selective and controllable synthesis of arylhydroxylamines by the reduction of nitroarenes with an electron-withdrawing group using a new nitroreductase Ba NTR1," *Chem. Commun.*, vol. 50, pp. 2861–2864, 2014.
- [111] R. Jasiński, *Preparatyka alifatycznych nitrozwiązków*. Radom: RTN, 2013.
- [112] D. Denis Lucet, S. Sabelle, O. Kostelitz, T. Le Gall, and C. Mioskowski, "Enantioselective Synthesis of  $\alpha$ -Amino Acids and Monosubstituted 1,2-Diamines by Conjugate Addition of 4-Phenyl-2-oxazolidinone to Nitroalkenes," *European J. Org. Chem.*, pp. 2583–2591, 1999.
- [113] X. H. Wei, S. J. Yang, N. Liang, D. Y. Hu, L. H. Jin, W. Xue, and S. Yang, "Chemical constituents of *Caesalpinia decapetala* (Roth) alston," *Molecules*, vol. 18, no. 1, pp. 1325–1336, 2013.
- [114] J. a. Burkhard, B. H. Tchitchanov, and E. M. Carreira, "Cascade formation of isoxazoles: Facile base-mediated rearrangement of substituted oxetanes," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 50, no. step C, pp. 5379–5382, 2011.
- [115] A. Alizadeh, M. M. Khodaei, and A. Eshghi, "Ambiphilic dual activation role of a task-specific ionic liquid: 2-hydroxyethylammonium formate as a recyclable promoter and medium for the green synthesis of  $\alpha$ -nitrostyrenes," *J. Org. Chem.*, vol. 75, no. 5, pp. 8295–8298, 2010.
- [116] M. S. Kumar, K. C. Rajanna, K. R. Reddy, M. Venkateswarlu, and P. Venkanna, "Ultrasonic and Microwave-Assisted Synthesis of  $\beta$ -Nitro Styrenes and Nitro Phenols with Tertiary Butyl Nitrite under Acid-Free Conditions," *Synth. Commun.*, vol. 43, pp. 2672–2677, 2013.
- [117] R. Suresh, D. Kamalakkannan, K. Ranganathan, R. Arulkumaran, R. Sundararajan, S. P. Sakthinathan, S. Vijayakumar, K. Sathiyamoorthi, V. Mala, G. Vanangamudi, K. Thirumurthy, P. Mayavel, and G. Thirunarayanan, "Solvent-free synthesis, spectral correlations and antimicrobial activities of some aryl imines," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 101, pp. 239–248, 2013.
- [118] A. F. M. Iqbal, "Catalytic Deoxygenation of Organic Compounds by Carbon Monoxide. 11. Direct Synthesis of Schiff Bases from Aromatic Nitro Derivatives, Aldehydes, and Carbon Monoxide," *J. Org. Chem.*, vol. 1413, no. 17, pp. 2791–2793, 1971.
- [119] R. R. Donthiri, R. D. Patil, and S. Adimurthy, "NaOH-Catalyzed Imine Synthesis: Aerobic Oxidative Coupling of Alcohols and Amines," *European J. Org. Chem.*, vol. 2012, no. 24, pp. 4457–4460, Aug. 2012.
- [120] L. Han, P. Xing, and B. Jiang, "Selective aerobic oxidation of alcohols to aldehydes, carboxylic acids, and imines catalyzed by a Ag-NHC complex," *Org. Lett.*, vol. 16, pp. 3428–3431, 2014.
- [121] E. Richmond, N. Duguet, A. M. Z. Slawin, T. Lébl, and A. D. Smith, "Asymmetric

- pericyclic cascade approach to spirocyclic oxindoles,” *Org. Lett.*, vol. 14, pp. 2762–2765, 2012.
- [122] E. J. Grubbs, R. J. Milligan, and M. H. Goodrow, “The Phenylation of Oxime Anions with Diphenyliodonium Bromide,” *J. Org. Chem.*, vol. 36, no. 13, pp. 1780–1785, 1971.
- [123] Z. J. Quan, H. D. Xia, Z. Zhang, Y. X. Da, and X. C. Wang, “An efficient copper-catalyzed N-arylation of amides: Synthesis of N-arylacrylamides and 4-amido-N-phenylbenzamides,” *Tetrahedron*, vol. 69, no. 39, pp. 8368–8374, 2013.
- [124] M. Nardi, N. H. Cano, P. Costanzo, M. Oliverio, G. Sindona, and a. Procopio, “Aqueous MW eco-friendly protocol for amino group protection,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 24, pp. 18751–18760, 2015.
- [125] A. K. Yadav, V. P. Srivastava, and L. D. S. Yadav, “Visible-light-mediated eosin Y catalyzed aerobic desulfurization of thioamides into amides,” *New J. Chem.*, vol. 37, no. 12, pp. 4119–4124, 2013.
- [126] P. Nordeman, L. R. Odell, and M. Larhed, “Aminocarbonylations employing Mo(CO)<sub>6</sub> and a bridged two-vial system: allowing the use of nitro group substituted aryl iodides and aryl bromides,” *J. Org. Chem.*, vol. 77, no. 24, pp. 11393–8, Dec. 2012.
- [127] M. Barbero, S. Cadamuro, S. Dughera, M. Rucci, G. Spano, and P. Venturello, “Solvent-free Bronsted acid catalysed alkylation of arenes and heteroarenes with benzylic alcohols,” *Tetrahedron*, vol. 70, no. 9, pp. 1818–1826, 2014.
- [128] B. P. Cho, T. Yang, L. R. Blankenship, J. D. Moody, M. Churchwell, F. A. Beland, and S. J. Culp, “Synthesis and characterization of N-demethylated metabolites of malachite green and leucomalachite green,” *Chem. Res. Toxicol.*, vol. 16, no. 3, pp. 285–294, 2003.
- [129] H. E. Fierz-David and L. Blamgey, *Fundamental processes of dye chemistry*. New York: Interscience Publishers, INC., 1949.
- [130] R. W. Sabnis, *Handbook of Biological dyes and stains*. 2010.
- [131] A. E. Karr, “Malachite Green,” *Text. Color.*, vol. 59, p. 661–664, 1937.
- [132] V. V. Patil, E. M. Gayakwad, and G. S. Shankarling, “M-CPBA mediated metal free, rapid oxidation of aliphatic amines to oximes,” *J. Org. Chem.*, vol. 81, no. 3, pp. 781–786, 2016.
- [133] H. Abolhasani, S. Dastmalchi, M. Hamzeh-Mivehroud, B. Daraei, and A. Zarghi, “Design, synthesis and biological evaluation of new tricyclic spiroisoxazoline derivatives as selective COX-2 inhibitors and study of their COX-2 binding modes via docking studies,” *Med. Chem. Res.*, vol. 25, no. 5, pp. 858–869, 2016.
- [134] E. Norio, M. Minabe, and K. Suzuki, “The Reduction of Fluorenone Azine with Lithium Aluminum Hydride,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 51, no. 8, p. 2431, 1978.
- [135] M. Bartucci, P. M. Wierzbicki, C. Gwengo, S. Shajan, S. H. Hussain, and J. W. Ciszek, “Synthesis of dihydroindolizines for potential photoinduced work function alteration,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 51, no. 52, pp. 6839–6842, 2010.
- [136] Y. M. S. a Al-Kahraman, M. Yasinzai, and G. S. Singh, “Evaluation of some classical hydrazones of ketones and 1,2-diketones as antileishmanial, antibacterial and antifungal agents,” *Arch. Pharm. Res.*, vol. 35, no. 6, pp. 1009–1013, 2012.

- [137] S. Hiroshi and U. Tsutomu, "Monochromatic Light-induced Reactions of Benzophenone Hydrazones and the N-Acetyl Derivatives in Carbon Tetrachloride in the Presence of Oxygen," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 53, no. 11, pp. 3225–3231, 1980.
- [138] R. M. Denton, J. An, B. Adeniran, A. J. Blake, W. Lewis, and A. M. Poulton, "Catalytic phosphorus(V)-mediated nucleophilic substitution reactions: Development of a catalytic Appel reaction," *J. Org. Chem.*, vol. 76, no. 16, pp. 6749–6767, 2011.
- [139] C. D. S. Lisboa, V. G. Santos, B. G. Vaz, N. C. de Lucas, M. N. Eberlin, and S. J. Garden, "C-H Functionalization of 1,4-Naphthoquinone by Oxidative Coupling with Anilines in the Presence of a Catalytic Quantity of Copper (II) Acetate," *J. Org. Chem.*, vol. 76, no. 14, p. 5264, 2011.
- [140] K. A. MacGregor, M. K. Abdel-Hamid, N. C. L. R. Odell, A. Whiting, P. J. Robinson, and A. McCluskey, "Development of quinone analogues as dynamin GTPase inhibitors," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 85, p. 191, 2014.
- [141] O. M. Demchuk, K. Kapłan, L. Mazur, D. Strzelecka, and K. M. Pietrusiewicz, "Readily available catalysts for demanding Suzuki–Miyaura couplings under mild conditions," *Tetrahedron*, vol. 72, no. 42, p. 6668, 2016.
- [142] K. Kapłan, O. M. Demchuk, M. Wieczorek, and K. M. Pietrusiewicz, "Brønsted acid catalyzed direct oxidative arylation of 1,4-naphthoquinone," *Current Chem. Lett.*, vol. 3, no. 1, pp. 23–36, 2014.
- [143] P. Lauterbach, "Ueber die Sulfosäure des Binitronaphtols," *Chem. Ber.*, vol. 14, no. 2, p. 2028, 1881.
- [144] H. Valizadeh, M. Amiri, and A. Shomali, "New nitrite ionic liquid (IL-ONO) and nanoparticles of organosilane-based nitrite ionic liquid immobilized on silica as nitrosonium sources for electrophilic aromatic nitrosation," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 14, no. 12, pp. 1103–1108, 2011.
- [145] H. Lagohinski, "Ueber die Darstellung des 1,2-Naphtochinons," *Chem. Ber.*, vol. 27, no. 3, p. 3076, 1894.
- [146] R. Meldola, "Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenole, welche nicht die Methylgruppe enthalten," *Chem. Ber.*, vol. 12, no. 2, p. 2066, 1879.
- [147] F. Hibbert and A. Awwal, "Temperature-jump study of the mechanism of base catalysed removal of the intramolecularly hydrogen-bonded proton from a substituted salicylate ion in aqueous," *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, pp. 939–945, 1978.
- [148] L. Gebek, "(3) Ueber Azoverbindungen der Salicylsäure," *Justus Liebigs Ann. Chem.*, vol. 251, no. 1–2, pp. 188–196, 1889.
- [149] O. Meth-Cohn and M. Smith, "What Did Perkin, W.H. Actually Make When He Oxidized Aniline to Obtain Mauveine," *J. Chem. Soc. Trans. 1*, no. 1, pp. 5–7, 1994.
- [150] A. В. Ельцов, *Лабораторный практикум по синтезу промежуточных продуктов и красителей*. Ленинград: Химия, 1985.
- [151] H. Valizadeh, A. Shomali, S. Nourshargh, and R. Mohammad-Rezaei, "Carboxyl and nitrite functionalized graphene quantum dots as a highly active reagent and catalyst for rapid diazotization reaction and synthesis of azo-dyes under solvent-free conditions," *Dye. Pigment.*, vol. 113, pp. 522–528, Feb. 2015.
- [152] A. S. Burlov, S. A. Mashchenko, V. G. Vlasenko, E. D. Garnovskaya, Y. V. Zubavichus, S. I. Levchenkov, and Y. S. Kurinnaya, "Chemical and electrochemical

- synthesis, local atomic structure, and properties of copper(II), cobalt(II), and nickel(II) complexes with azo compounds containing an additional azo group in the para or ortho position of the amine fragment,” *Russ. J. Gen. Chem.*, vol. 85, no. 10, pp. 2338–2347, 2015.
- [153] J. H. Robins, G. D. Abrams, and J. A. Pincock, “The structure of Schiff reagent aldehyde adducts and the mechanism of the Schiff reaction as determined by nuclear magnetic resonance spectroscopy,” *Can. J. Chem.*, vol. 58, no. 4, pp. 339–347, 1980.
- [154] R. W. Sabnis, *Handbook of Acid–Base Indicators*. CRC Press: Boca Raton., 2008.
- [155] K. Bahadur, S. Magar, L. Xia, and Y. R. Lee, “Organocatalyzed benzannulation for the construction of diverse anthraquinones and tetracenediones,” *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 41, p. 8592, 2015.
- [156] H. H. Reynolds and L. A. Bigelow, “Quinizarin,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 48, p. 420, 1926.
- [157] K. P. Bhatti and M. Zuber, “Comparative Synthetic Study of 1,4-Dihydroxy Anthraquinone ( Quinizarin ) Dye Intermediate,” vol. 33, no. 5, pp. 758–763, 2011.
- [158] L. L. Melhado, S. W. Peltz, S. P. Leytus, and W. F. Mangel, “p-Guanidinobenzoic acid esters of fluorescein as active-site titrants of serine proteases,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 104, no. 25, pp. 7299–7306, 1982.
- [159] S. Ghelli, G. Rastelli, D. Barlocco, M. Rinaldi, D. Tondi, P. Pecorari, and M. P. Costi, “Conformational analysis of phthalein derivatives acting as thymidylate synthase inhibitors by means of 1H NMR and quantum chemical calculations,” *Bioorganic Med. Chem.*, vol. 4, no. 10, pp. 1783–1794, 1996.
- [160] T. Gessner and U. Mayer, “Triarylmethane and Diarylmethane Dyes,” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000, pp. 445–499.
- [161] A. Baeyer, “Ueber eine neue Klasse von Farbstoffen,” *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, vol. 4, no. 555, p. 358, 1871.
- [162] R. Anliker and P. Moser, “The limits of bioaccumulation of organic pigments in fish: Their relation to the partition coefficient and the solubility in water and octanol,” *Ecotox. Env. Safe*, vol. 13, no. 1, pp. 43–52, 1987.
- [163] T. R. Sutariya, B. M. Labana, N. J. Parmar, R. Kant, V. K. Gupta, G. B. Plata, and J. M. Padrn, “Efficient synthesis of some new antiproliferative N-fused indoles and isoquinolines via 1,3-dipolar cycloaddition reaction in an ionic liquid,” *New J. Chem.*, vol. 39, p. 2657, 2015.
- [164] S. Matsumoto, D. Samata, M. Akazome, and K. Ogura, “Synthesis and physical properties of various organic dyes derived from a single core skeleton, 1,2-dihydroindol-3-one,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 50, p. 111, 2009.
- [165] A. Michael, “Zur Schmelzpunktbestimmung von hochschmelzenden und sogenannten unerschmelzbaren organischen Verbindungen,” *Chem. Ber.*, vol. 28, p. 1632, 1895.
- [166] F. P. Guengerich, J. L. Sorrells, S. Schmitt, J. A. Krauser, P. Aryal, and L. Meijer, “Generation of new protein kinase inhibitors utilizing cytochrome p450 mutant enzymes for indigoid synthesis,” *J. Med. Chem.*, vol. 47, no. 12, p. 3236, 2004.
- [167] A. Bamoniri, A. R. Ourali, and S. M. R. Nazifi, “Facile synthesis of 1-naphthol azo dyes with nano SiO<sub>2</sub>/HIO<sub>4</sub> under solvent-free conditions,” *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, vol. 27, no. 3, pp. 439–445, 2013.

- [168] L. C. Branco and F. Pina, "Intrinsically photochromic ionic liquids.," *Chem. Commun. (Camb)*., no. 41, pp. 6204–6, Nov. 2009.
- [169] J. Oakes and P. Gratton, "Kinetic investigations of the oxidation of Methyl Orange and substituted arylazonaphthol dyes by peracids in aqueous solution," *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, no. 12, pp. 2563–2568, 1998.
- [170] C. C. Penney DP1, Powers JM, Frank M, Willis C, "Analysis and testing of biological stains--the Biological Stain Commission Procedures.," *Biotech Histochem.*, vol. 77(5-6), pp. 237–275, 2002.
- [171] N. Koukabi, S. Otokesh, E. Kolvari, and A. Amoozadeh, "Convenient and rapid diazotization and diazo coupling reaction via aryl diazonium nanomagnetic sulfate under solvent-free conditions at room temperature," *Dye. Pigment.*, vol. 124, pp. 12–17, 2016.



