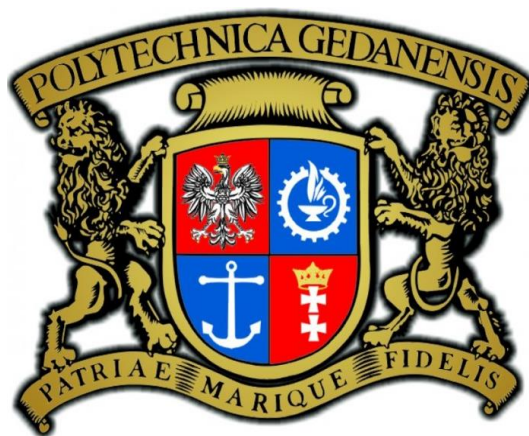


Katedra Chemii Organicznej



Przemysłowe Syntezy Związków Organicznych

Ćwiczenia Laboratoryjne 10 h (2 x5h)

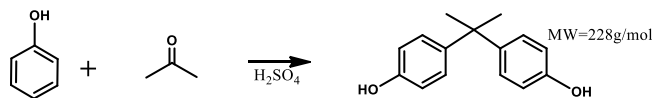
Dr hab. Sławomir Makowiec

GDAŃSK 2020

Preparaty wykonujemy w dwuosobowych zespołach, każdy zespół syntezuje jeden wybrany związek.

1. 4,4'-(propano-2,2-diyl)difenol (Bisfenol A)

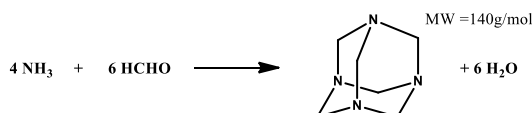
[5 +/-2p]



Aceton (4,49 ml, 60,78 mmol) dodano kroplami do mieszaniny fenolu (20 g, 212 mmol) i katalizatora 98% H₂SO₄ (5 ml), Otrzymaną mieszaninę mieszano przez 2 godziny w temperaturze 35-40°C (łaźnia wodna), wylano do 40 ml zimnej wody i odstawiono na kilka godzin. Osad odsącza się, przemywa dużą ilością zimnej wody i suszy na powietrzu. Po krystalizacji z mieszaniny DCM / n-heksan otrzymano białe igły. Wydajność 60%; t.t 154-156°C; Rf 0,17 (heksan octan etylu 4: 1); 1H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.09 (d, J=8.6 Hz, 4H), 6.73 (d, J=8.6 Hz, 4H), 4.67 (br s, 2H), 1.62 (s, 6H).

2. Urotropina

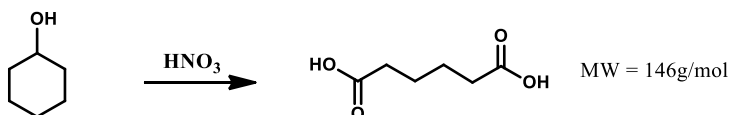
[5 +/-2p]



W kolbie kulistej o pojemności 250ml umieszczona jest 50 ml formaliny (36% d=1.08 g/ml) oraz 40 ml roztworu stęż. amoniaku (25% d=0.9 g/ml). **Amoniak dodawać porcjami – reakcja egzotermiczna.** Zawartość kolby odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem (wyparka) a do pozostałości dodaje kolejną porcję stęż. roztworu amoniaku i ponownie odparowuje na wyparce. Uzyskaną pozostałość krystalizuje się z około 100 ml etanolu, sączy na gorąco i pozostawia do ostygnięcia. Urotropinę odsącza się, przemywa niewielką ilością etanolu i suszy na powietrzu. Wydajność (71%) urotropiny (w przeliczeniu na formaldehyd) Urotropina nie topi się, lecz sublimuje w temp. około 260 °C

3. Kwas adypinowy

[6 +/-3p]



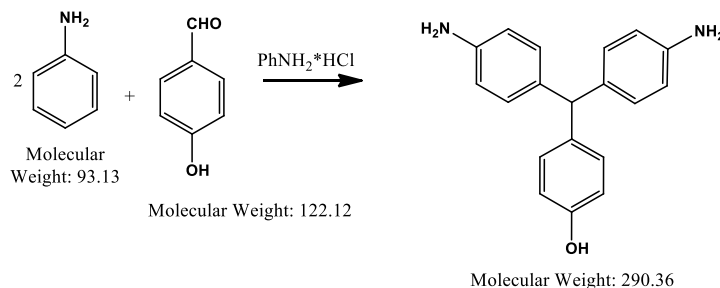
Uwaga preparat wykonujemy pod wyciągiem.

W dwu-szyjnej kolbie kulistej o pojemności 250ml wyposażonej w wkraplacz i chłodnicę zwrotną umieszczona jest 38 ml stężonego kwasu azotowego i ogrzewa do wrzenia. Po usunięciu ogrzewania dodaje się z wkraplacza 10 g. (0.1 mola) cykloheksanolu z taką szybkością, aby zawartość kolby lekko wrzała. **(UWAGA ! Jeżeli po dodaniu pierwszych kropli cykloheksanolu zawartość kolby nie wrze, należy podgrzać mieszaninę reakcyjną, w takiej sytuacji niewolno wprowadzać większej ilości cykloheksanolu)** Po zakończeniu wkraplania, mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do wrzenia przez 15 minut i ciepłą zawartość przelewa do zlewki. Po oziębieniu w łaźni lodowej wykrystalizowany kwas adypinowy sączy się pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku Schott'a, przemywa niewielką ilością

zimnej wody. Produkt krystalizuje się z minimalnej ilości wrzącej wody. Otrzymuje się 8g (55%) kwasu adypinowego o t.t 151-152 °C

4. 4,4'-diamino-4''-hydroksytrifenylometan (DHTM)

[7 +/-4p]

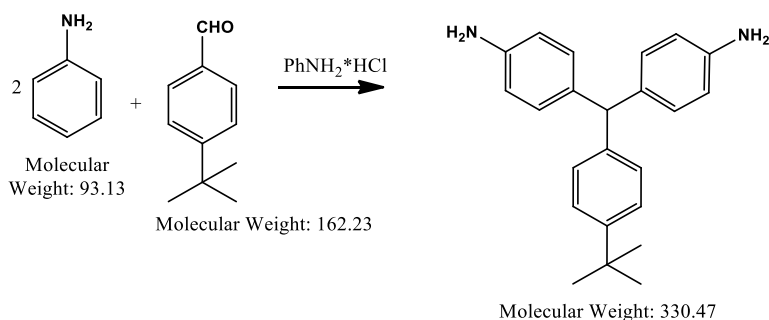


Według: *Journal of Applied Polymer Science, Vol. 94, 382–393 (2004)*

W dwuszyjnej kolbie kulistej o pojemności 25 cm³ zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr i balon z gazem obojętnym umieszcza się (3 g, 0,025mola) 4-hydroksybenzaldehydu, (7.0 g, 0,075 mola) aniliny oraz (0,4 g, 4,3 mmola) chlorowodorku anilny. Mieszaninę ogrzewa się do ~120°C przez 3h. Do ostudzonej mieszaniny dodaje się ~5 ml etanolu i ogrzewa do wrzenia do rozpuszczenia surowego osadu a następnie pozostawia do ostygnięcia i wykrystalizowania osadu. Purpurowe kryształy odsąca się i rekrystalizuje z etanolu (rozpuszczalność ~8g / 100ml). Kryształy odsąca się i przemywa etanolem. Wydajność 40% tt = 208°C

5. 4,4'-diamino-4''-(t-butyl)trifenylometan

[7 +/-4p]

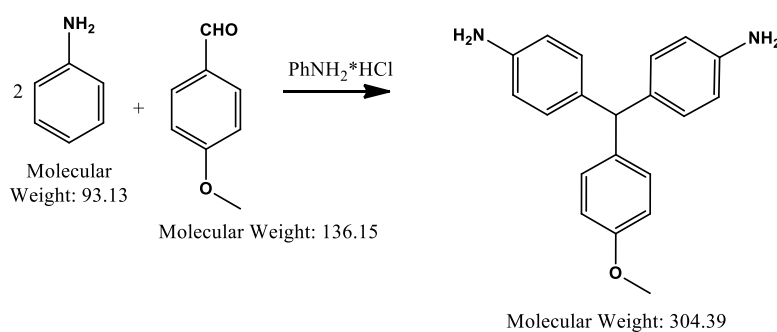


W dwuszyjnej kolbie kulistej o pojemności 50 cm³ zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr i balon z gazem obojętnym umieszcza się (4,8 g, 0,03 mola) 4-(t-butyl)-benzaldehydu (7.0 g, 0,075 mola) aniliny oraz (0,4 g, 4,3 mmola) chlorowodorku anilny. Mieszaninę ogrzewa się do ~120°C przez 3h. Jeszcze ciepłą (płynną) mieszanę wylewa się do ~50g pokruszonego lodu w zlewce i intensywnie miesza i rozciera do skrzepnięcia osadu. Surowy osad odsąca się i rekrystalizuje z etanolu lub toluenu. Kryształy odsąca się i przemywa etanolem. Wydajność 65 % tt = 149-150°C.

*pokruszony lód można też dodać bezpośrednio do kolby po zakończeniu reakcji

6. 4,4'-diamino-4''-(metoksy)trifenylometan

[7 +/-4p]

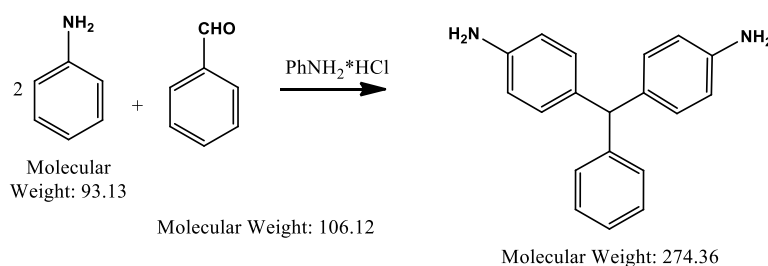


W dwuszyjnej kolbie kulistej o pojemności 50 cm³ zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr i balon z gazem obojętnym umieszcza się (3,4 g, 0,025 mola) 4-(metoksy)benzaldehydu, (7,0 g, 0,075 mola) aniliny oraz (0,4 g, 4,3 mmola) chlorowodoru anilny. Mieszaninę ogrzewa się do ~120°C przez 3h. Jeszcze ciepłą (płynną) mieszanę wylewa się do ~50g pokruszonego lodu w zlewce i intensywnie miesza i rozciera do skrzepnięcia osadu. Surowy osad odsącza się i rekrytalizuje z etanolu lub toluenu. Kryształy odsącza się i przemywa etanolem. Wydajność 65 % tt = 126-127°C.

**pokruszony lód można też dodać bezpośrednio do kolby po zakończeniu reakcji*

7. 4,4'-diamino-trifenylometan

[7 +/-4p]

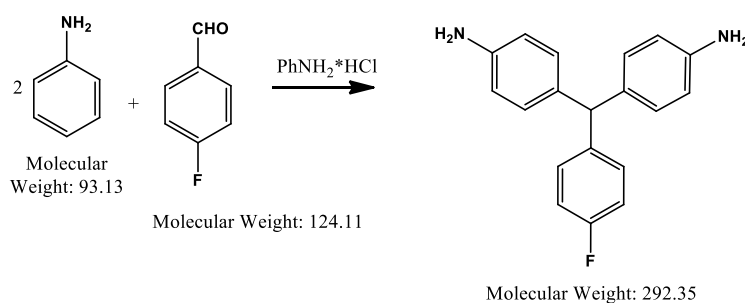


W dwuszyjnej kolbie kulistej o pojemności 50 cm³ zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr i balon z gazem obojętnym umieszcza się (3,17 g, 0,03 mola) benzaldehydu, (7,0 g, 0,075 mola) aniliny oraz (0,4 g, 4,3 mmola) chlorowodoru anilny. Mieszaninę ogrzewa się do ~120°C przez 3h. Jeszcze ciepłą (płynną) mieszanę wylewa się do ~50g pokruszonego lodu w zlewce i intensywnie miesza i rozciera do skrzepnięcia osadu. Surowy osad odsącza się i rekrytalizuje z etanolu lub toluenu. Kryształy odsącza się i przemywa etanolem. Wydajność 65 % tt = 130-131°C.

**pokruszony lód można też dodać bezpośrednio do kolby po zakończeniu reakcji*

8. 4,4'-diamino-4''-fluorotrifenylometan

[7 +/-4p]

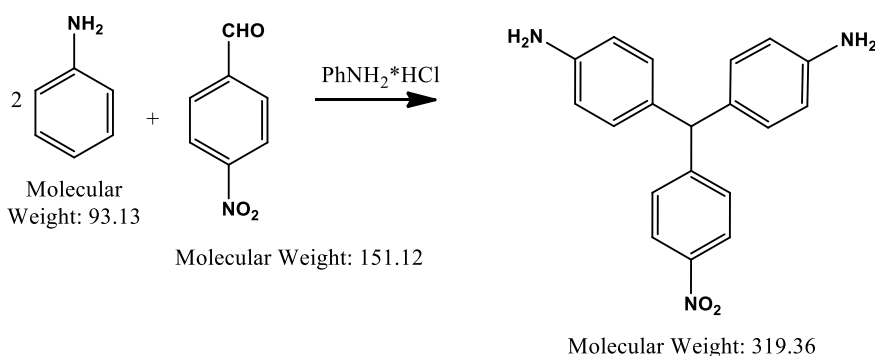


W dwuszyjnej kolbie kulistej o pojemności 50 cm³ zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr i balon z gazem obojętnym umieszcza się (3,7 g, 0,03 mola) 4-fluorobenzaldehydu, 7,0 g, 0,075 mola) aniliny oraz (0,4 g, 4,3 mmola) chlorowodoru aniliny. Mieszaninę ogrzewa się do ~120°C przez 3h. Jeszcze ciepłą (płynną) mieszanę wylewa się do ~50g pokruszonego lodu w zlewce i intensywnie miesza i rozciera do skrzepnięcia osadu. Surowy osad odsącza się i rekrystalizuje z etanolu lub toluenu.. Kryształy odsącza się i przemywa etanolem. Wydajność 65 % tt = 139-140°C.

**pokruszony lód można też dodać bezpośrednio do kolby po zakończeniu reakcji*

9. 4,4'-diamino-4''-nitrotrifenylometan

[7 +/-4p]

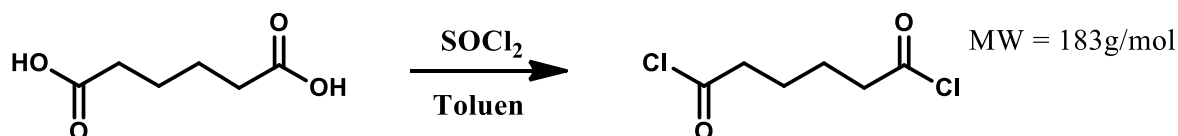


W dwuszyjnej kolbie kulistej o pojemności 50 cm³ zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, termometr i balon z gazem obojętnym umieszcza się (2,25 g, 0,015 mola) 4-nitrobenzaldehydu, (3,5 g, 0,037 mola) aniliny oraz (0,4 g, 4,3 mmola) chlorowodoru aniliny. Mieszaninę ogrzewa się do ~120°C przez 3h. Jeszcze ciepłą (płynną) mieszanę wylewa się do ~50g pokruszonego lodu w zlewce i intensywnie miesza i rozciera do skrzepnięcia osadu. Surowy osad odsącza się i rekrystalizuje z etanolu lub toluenu. Kryształy odsącza się i przemywa etanolem. Wydajność 65 % tt = 83-84°C

**pokruszony lód można też dodać bezpośrednio do kolby po zakończeniu reakcji*

9. Dichlorek kwasu adypinowego

[8 +/-4p]

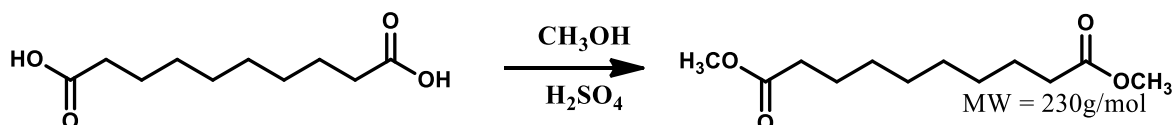


Uwaga preparat wykonujemy pod wyciągiem.

W dwuszyjnej kolbie kulistej o pojemności 250 cm³ wyposażonej w wkraplacz i chłodnicę zwrotną z zabezpieczeniem przed wilgocią umieszcza się (16,0 g, 0,11 mola) kwasu adypinowego oraz 50ml bezwodnego toluenu. Z wkraplacza wprowadza się (33 g., 21 ml., 0,28 mola) chlorku tionylu, po uruchomieniu mieszadła ogrzewa się całość do wrzenia aż do zakończenia wydzielania chlorowodoru (2-4 godziny). Następnie nadmiar chlorku tionylu oraz toluen oddestylowuje się po ciśnieniu atmosferycznym, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem t.w 130-133°C/18 mm Hg. Wydajność dichlorku kwasu adypinowego 85%.

10. Sebacynian dimetylu

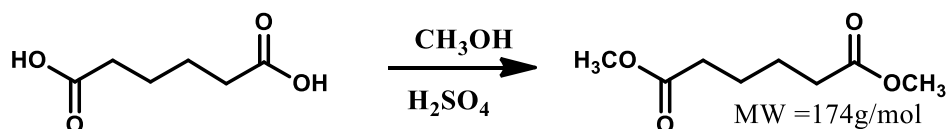
[8 +/-4p]



W kolbie kulistej o pojemności 250 cm³ zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną z zabezpieczeniem przed wilgocią umieszcza się 20 g. (0,1 mola) kwasu sebacynowego, 75 cm³ metanolu oraz (0,5 g 0,27ml) H₂SO₄ 98% (**pięć kropli**). Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia prze 4-6 h, następnie usuwa się rozpuszczalniki pod zmniejszonym ciśnieniem a pozostałość rozpuszcza w dichlorometanie 50 ml. Roztwór ekstrahuje się trzykrotnie 20 ml 5% wodnym roztworem NaHCO₃, a następnie suszy bezwodnym siarczanem magnezu. Po odsączeniu środka suszącego i odparowaniu DCM pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem t.w 164-168°C/12 mm Hg; 175 C/20 mmHg; t.t 38 C Wydajność sebacynianu dimetylu 50%.

11. Adypinian dimetylu

[8 +/-4p]

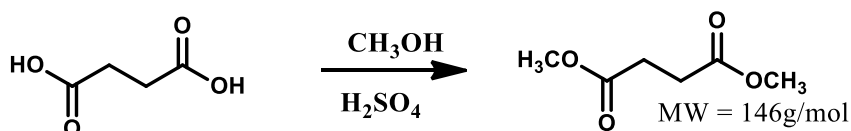


W kolbie kulistej o pojemności 250 cm³ zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną z zabezpieczeniem przed wilgocią umieszcza się (14,6 g. 0,1 mola) kwasu adypinowego, 75 cm³ metanolu oraz (0,5 g 0,27ml) H₂SO₄ 98% (**pięć kropli**). Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia prze 4-6 h, następnie usuwa się rozpuszczalniki pod zmniejszonym ciśnieniem a pozostałość rozpuszcza w dichlorometanie 50 ml. Roztwór ekstrahuje się trzykrotnie 20 ml 5% wodnym roztworem NaHCO₃, a następnie suszy

bezwodnym siarczanem magnezu. Po odsączeniu środka suszącego i odparowaniu DCM pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem t.w 110-112°C/12 mm Hg; 120-130 C/20 mmHg; t.t 10 C
Wydajność adypinianu dimetylu 60%.

12. Bursztynian dimetylu

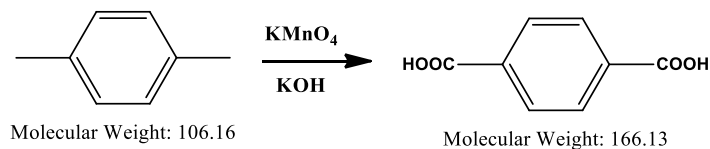
[8 +/-4p]



W kolbie kulistej o pojemności 0,25 dm³ zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną z zabezpieczeniem przed wilgocią umieszcza się (11,8 g, 0,1 mola) kwasu bursztynowego, 75 cm³ metanolu oraz (0,5 g 0,27ml) H₂SO₄ 98%. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia prze 4-6 h, następnie usuwa się rozpuszczalniki pod zmniejszonym ciśnieniem a pozostałość rozpuszcza w dichlorometanie 50 ml. Roztwór ekstrahuje się trzykrotnie 20 ml 5% wodnym roztworem NaHCO₃, a następnie suszy bezwodnym siarczanem magnezu. Po odsączeniu środka suszącego i odparowaniu DCM pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem t.w 92-94°C/20 mm Hg; 196-197 C 760 mmHg; t.t 19 C
Wydajność bursztynianu dimetylu 60%.

13. Kwas tereftalowy

[7 +/-3p]






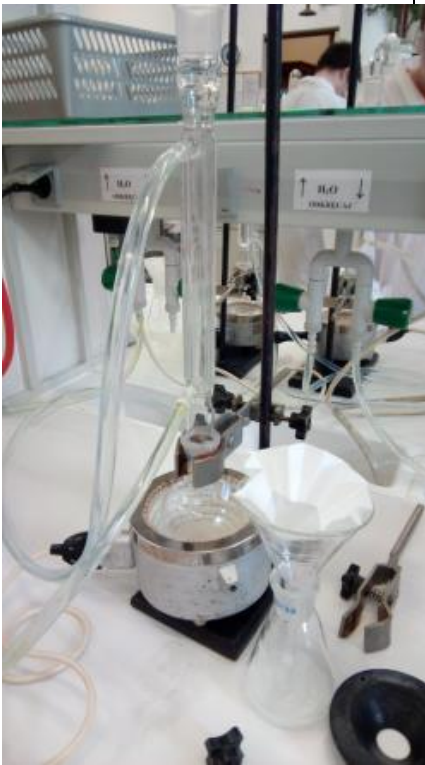


W kolbie kulistej o pojemności 1000 cm³ zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszcza się (10,6 g, 0,1 mola) p-ksylenu, KOH (6,0 g, 0,11 mola) i 400 ml wody (kaolin). Całość ogrzewa się do delikatnego wrzenia, i rozpoczyna dodawanie porcjami KMnO₄ (70g 0,44mol). Mieszaninę należy intensywnie mieszać (ręcznie kręcąc kolbą bez odłączania chłodnicy). Reakcję należy prowadzić do zakończenia utleniania tj. do zanik fioletowej barwy i/lub zaniku zapachu xylenu. W przypadku zaniku zapachu xylenu mieszaninę odbarwić dodając kilka mililitrów roztworu 40% wodorosiarczynu. Ostudzoną mieszaninę przesączyć na lejku Buchnera, osad dwutlenku manganu przemyć 50 ml gorącej wody. Bezbarwny roztwór zakwasić stężonym kwasem solnym do pH = 1. Powstały osad odsączyć, przemyć wodą i wysuszyć w eksykatorze. Wydajność 80%, tt > 300°C. (kwas p-toluilowy tt = 177-180°C)

Skala Ocen:

3-4 pkt	dst
5-6 pkt	dst+
7-8 pkt	db
9-10 pkt	db+
11-12 pkt	bdb

Zdjęcia i opisy





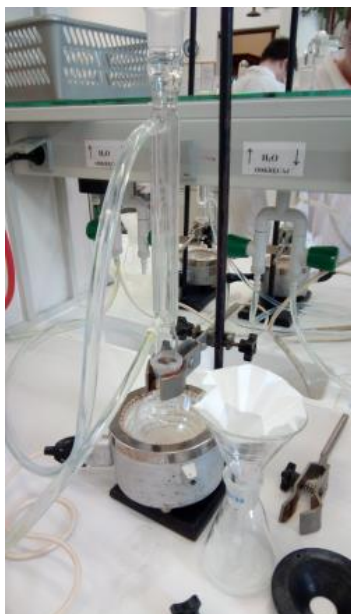
1. 4,4'-(propano-2,2-diyl)difenol (Bisfenol A)

		
Prowadzenie reakcji acetonu z fenolem	Po dodaniu wody	Po dodaniu wody
		
Krystalizacja z DCM i sączenie roztworu od zanieczyszczeń stałych	Sączenie roztworu od zanieczyszczeń stałych „na gorąco”.	Sączenie kryształów po dodaniu heksanu, odciskanie ługu pokrystalicznego

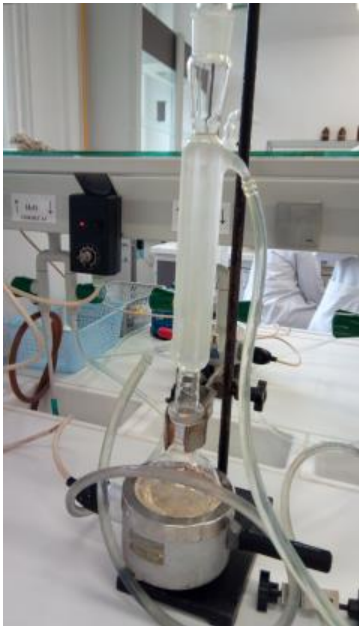

2. Urotropina

		
Krystalizacja z etanolu i sączenie roztworu od zanieczyszczeń stałych	Sączenie roztworu od zanieczyszczeń stałych „na gorąco”.	Sączenie kryształów, odciskanie ługu pokrystalicznego



3. Kwas adypinowy

		
Utlenianie cykloheksanolu	Utlenianie cykloheksanolu	Krystalizacja surowego kwasu adypinowego
		
Krystalizacja surowego kwasu adypinowego	Sączenie surowego kwasu adypinowego	Krystalizacja z wody

4. Estryfikacje: sebacynian, adypinian, bursztynian

		
<p>Ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej (u wylotu chłodnicy rurka z CaCl_2)</p>	<p>Usunięcie nadmiaru metanolu na wyparce</p>	<p>Ekstrakcja – przemywanie roztworem NaHCO_3</p>

5. Otrzymywanie chlorków

	
<p>Ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej</p>	<p>Oddestylowanie nadmiaru SOCl_2, i toluenu. Temp $<120^\circ\text{C}$</p>