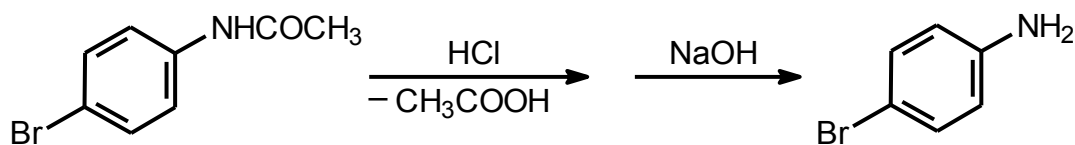


4-BROMOANILINA**Odczynniki:**

4-bromoacetanilid	2,14 g (10 mmoli)
kwas chlorowodorowy stęż.	2,5 cm ³ (ok. 30 mmoli)
etanol	5,0 cm ³ (oraz do krystalizacji)
wodorotlenek sodu	2,0 g (50 mmoli) - jako roztwór w 38 cm ³ wody (ok. 5 %)

UWAGA: Obowiązują rękawice ochronne. Praca tylko pod wyciągiem.

W kolbce okrągłodennej o poj. 50 cm³, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, rozpuszcza się na gorąco 4-bromoacetanilid w 5 cm³ etanolu. Do wrzącego roztworu wkrapla się następnie przez chłodnicę zwrotną 2,5 cm³ stęż. kwasu chlorowodorowego. Zawartość kolby ogrzewa się do wrzenia przez ok. 40 min. Po tym czasie próbka roztworu, po rozcieńczeniu wodą, powinna pozostawać całkowicie przezroczysta. W przeciwnym wypadku ogrzewanie należy kontynuować jeszcze przez 20 - 30 min. Następnie do roztworu dodaje się ok. 18 cm³ wody i łączy kolbę z małą chłodnicą destylacyjną. Zbiera się ok. 12 cm³ destylatu, składającego się głównie z octanu etylu, etanolu i wody.¹ Pozostały roztwór, zawierający chlorowodorek 4-bromoaniliny, przenosi się do kolby okrągłodennej o poj. 500 cm³, rozcieńcza się ok. 12 cm³ zimnej wody i, mieszając energicznie, dodaje się 5 % roztwór wodorotlenku sodu, aż do uzyskania odczynu wyraźnie zasadowego. Produkt reakcji wydziela się w postaci oleju, który szybko krystalizuje. Kolbę podłącza się do zestawu do destylacji z parą wodną i przeprowadza destylację produktu. Czysta 4-bromoanilina wytrąca się w odbieralniku w postaci bezbarwnego osadu, który odsącza się,² suszy i mierzy jego temperaturę topnienia. Jeżeli temperatura topnienia produktu odbiega od wartości literaturowych (lit. tt. 65 - 66 °C), można przeprowadzić rekrytalizację 4-bromoaniliny z rozcieńczonego etanolu.³ Czystość związku należy dodatkowo potwierdzić techniką TLC (SiO₂/CHCl₃).

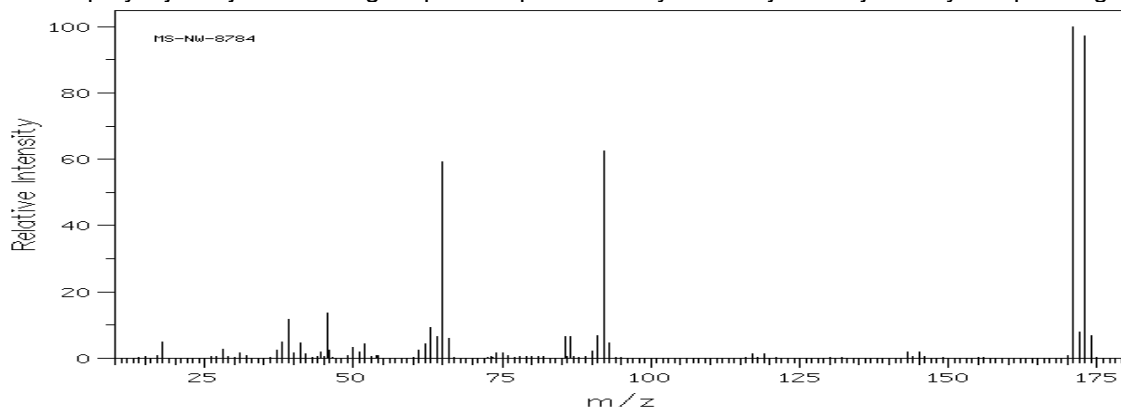
¹) Alternatywnie, roztwór można zagęścić do ok. połowy objętości wykorzystując wyparkę obrotową. W każdym przypadku destylat umieszcza się w pojemniku **O** (ciekle, palne, bez fluorowców).

²) Wodę z kolby destylacyjnej umieszcza się w pojemniku **W-Z** (wodne roztwory zasad nieorganicznych), zaś przesącz po odsączeniu produktu z destylatu można wylać do kanalizacji.

³) Niezależnie od zastosowanego stosunku etanol : woda, krystalizacja wiąże się ze znacznymi stratami produktu. Przesącz po krystalizacji umieszcza się w pojemniku **E** (roztwory etanolowe).

Zinterpretuj podane poniżej widma¹ **4-bromoaniliny**:

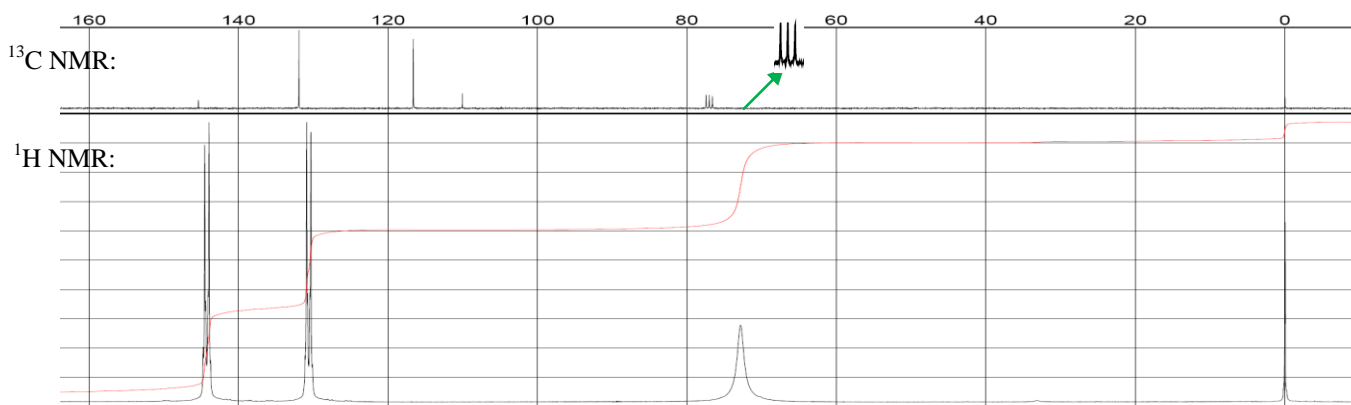
a) W widmie MS wskaż pik podstawowy, pik molekularny i piki izotopowe, odczytując ich położenie i intensywność. Podaj równania przynajmniej dwóch dróg rozpadu odpowiedzialnych za najbardziej intensywne piki fragmentacyjne.



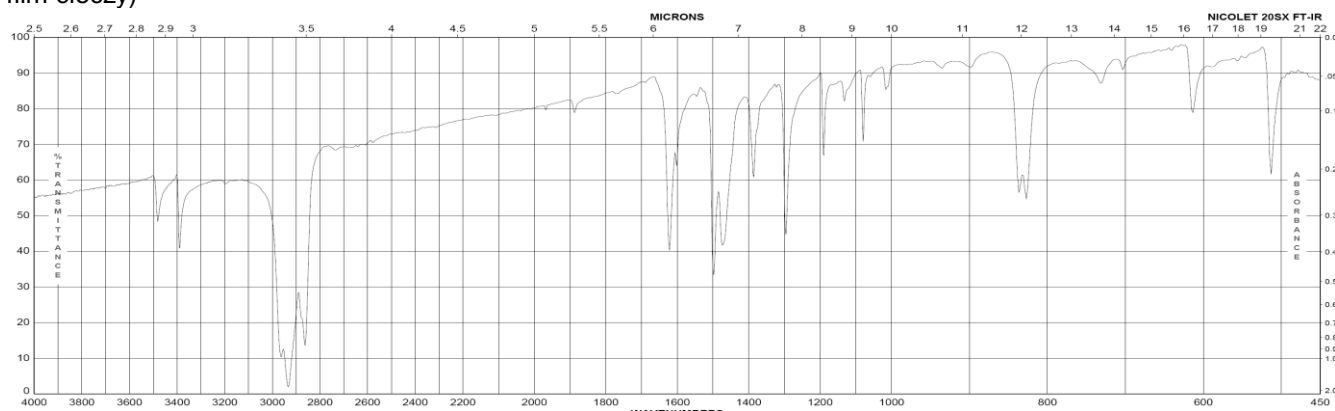
b) Określ położenie, integrację i multipletowość sygnałów widocznych w widmie ¹H NMR. Przypisz precyzyjnie każdy z multipletów poszczególnym grupom nierównocennych protonów w cząsteczce 4-bromoaniliny.

c) Określ położenie sygnałów widocznych w widmie ¹³C NMR, a następnie przypisz je precyzyjnie poszczególnym atomom węgla w cząsteczce 4-bromoaniliny. Od czego pochodzi sygnał przy ok. 77 ppm? Wyjaśnij jego multipletowość.

Porównaj położenia sygnałów atomów pierścienia aromatycznego odczytane z obu widm NMR z wartościami obliczonymi na podstawie tablic inkrementów (podaj źródło danych, z którego korzystałeś).



d) Przypisz charakterystyczne pasma w widmie IR drganiom poszczególnych wiązań w cząsteczce 4-bromoaniliny. Zastanów się, w jaki sposób przygotowano próbkę do rejestracji widma IR (np. pastylka w KBr, zawiesina w Nujolu, film cieczy)



¹ Widma zaczerpnięto ze *Spectral Database for Organic Compounds* (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, SDBSWeb : <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/>) oraz z bazy widm Sigma-Aldrich® (<http://www.sigmaaldrich.com>).