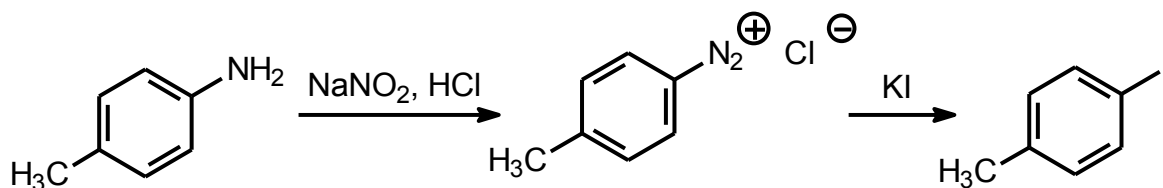


## IV.4

4-JODOTOLUEN**Odczynniki:**

<a href="#">p-toluidyna</a> (4-metyloanilina)	2,2 g (0,02 m)	<a href="#">siarczan(IV) sodu</a>	ok. 0,5 g
<a href="#">kwas chlorowodorowy stęż.</a>	5,1 cm <sup>3</sup>	<a href="#">wodorotlenek sodu</a>	roztwór 10 %
<a href="#">azotan(III) sodu</a>	1,5 g (0,02 m)	<a href="#">jodek potasu</a>	3,6 g (0,022 m)
<a href="#">etanol do krystalizacji</a>			

**UWAGA: Praca ze stężonym kwasem i toksyczną aminą aromatyczną. Obowiązują rękawice ochronne!**

Mieszaninę p-toluidyny, kwasu chlorowodorowego stęż. i 5 cm<sup>3</sup> wody ogrzewa się do całkowitego rozpuszczenia aminy. Roztwór chłodzi się do temp. 0 - 5 °C, energicznie miesza i dodaje do niego niewielką ilość pokruszonego lodu. Aminę diazuje się, wkraplając powoli roztwór azotanu(III) sodu w 4 cm<sup>3</sup> wody i utrzymując temperaturę w granicach 0 - 5 °C. Następnie do zlewki dodaje się, ciągle mieszając, roztwór jodku potasu w 6 cm<sup>3</sup> wody. Mieszaninę pozostawia się przez jedną godzinę w temp. pokojowej, a następnie ogrzewa się ostrożnie na łaźni wodnej, aż przestanie wydzielać się azot. Po ochłodzeniu, na dnie osadza się ciemny olej, który zaczyna krzepnąć. Warstwę wodną zlewa się możliwie dokładnie,<sup>1</sup> a do pozostałości dodaje się siarczan(IV)sodu w celu usunięcia ciemnego zabarwienia (niekiedy potrzebne jest łagodne ogrzewanie),<sup>2</sup> po czym mieszaninę alkalizuje się 10 % roztworem wodorotlenku sodu, aby oddzielić powstały krezol. Mieszaninę destyluje się z parą wodną, stosując jako odbieralnik zlewkę.<sup>3</sup> Stały 4-jodotoluen odsącza się<sup>4</sup> i rekrystalizuje z możliwie małej ilości etanolu (kilka cm<sup>3</sup>) z dodatkiem kilku kropel wody (bez sączenia przez sączek fałdowany).<sup>5</sup> **Podczas wszystkich operacji należy pamiętać, że 4-jodotoluen jest związkiem, który łatwo sublimuje!** Należy przechowywać go w szczelnie zamkniętych naczyniach. Tt. 34 - 36 °C (t. wrz. 211 °C).

<sup>1</sup> Zdekantowany roztwór umieszcza się w pojemniku **W-K** (wodne roztwory kwasów).

<sup>2</sup> Roztwór z nad surowego 4-jodotoluenu umieszcza się w pojemniku **W-Z** (wodne roztwory zasad).

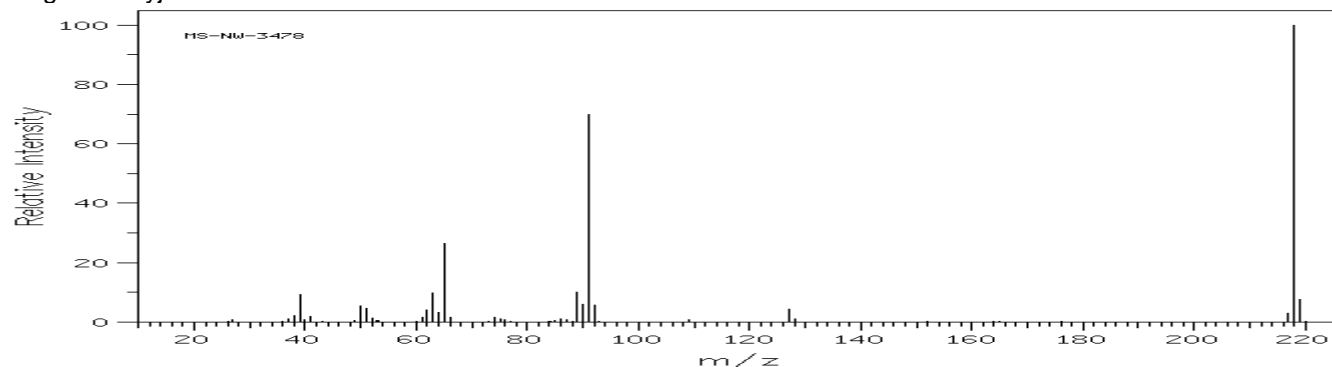
<sup>3</sup> Po ostudzeniu, roztwór w kolbie destylacyjnej ostrożnie (pod wyciągiem) zakwasza się wobec papierka uniwersalnego rozc. kwasem chlorowodorowym. Po wysuszeniu, wytrącony osad wraz z sączkiem umieszcza się w pojemniku **P** (stałe, palne). Przesącz umieszcza się w pojemniku **W-K**.

<sup>4</sup> Przesącz można wylać do zlewu.

<sup>5</sup> Przesącz po krystalizacji umieszcza się w pojemniku **E** (roztwory etanolowe).

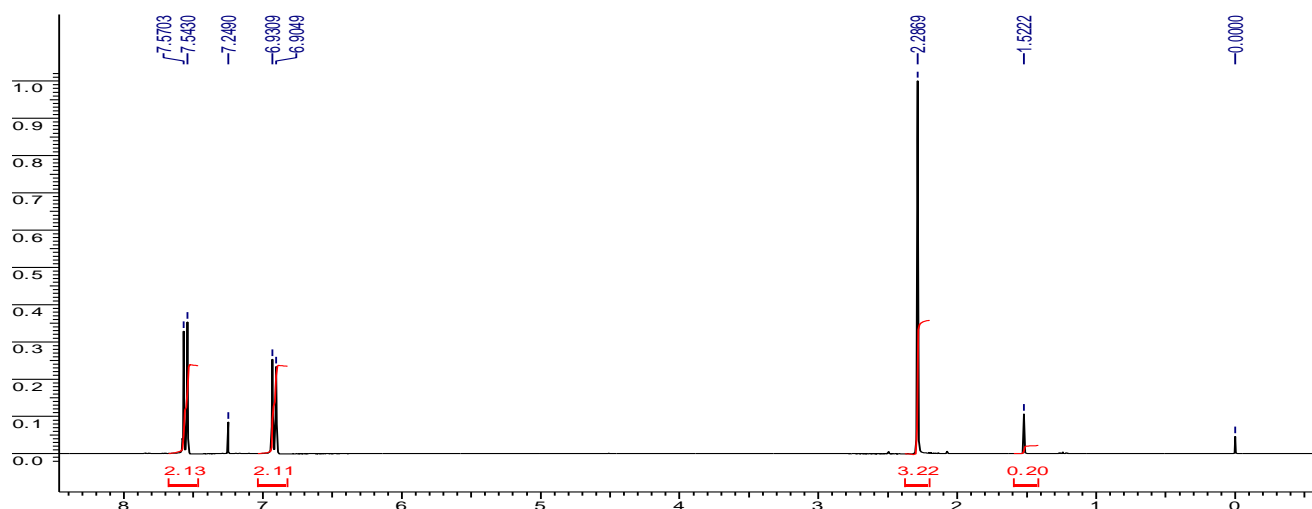
Zinterpretuj podane poniżej widma **4-jodotoluenu**<sup>1</sup>:

a) W widmie MS wskaż pik podstawowy, pik molekularny i pik izotopowy, odczytując ich położenie i intensywność. Podaj równanie przynajmniej jednej z dróg rozpadu odpowiedzialnych za najbardziej intensywne piki fragmentacyjne.

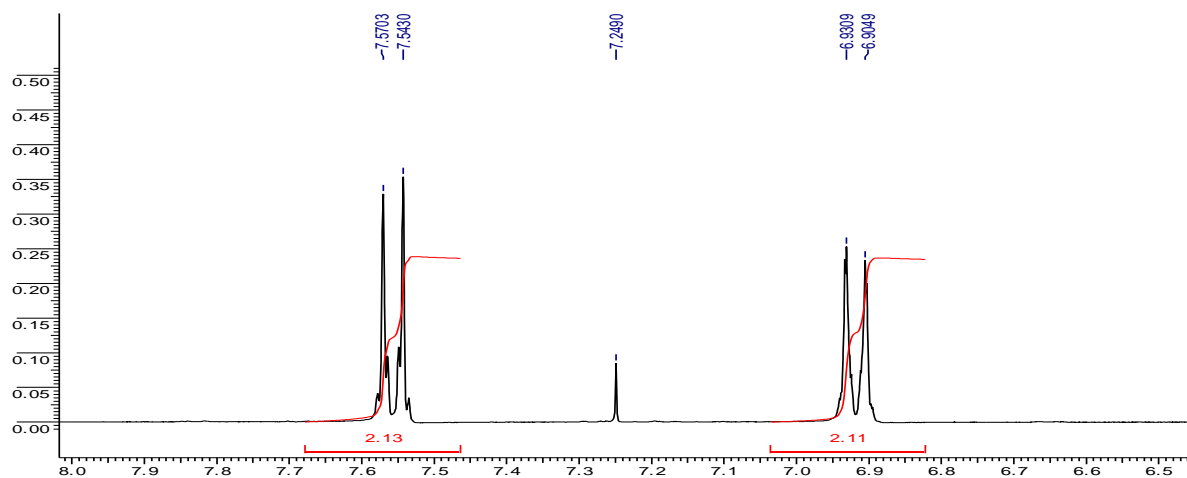


b) Określ położenie, integrację i multipletowość sygnałów widocznych w widmie <sup>1</sup>H NMR i przypisz je poszczególnym grupom nierównocennych protonów w cząsteczce 4-jodotoluenu.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):

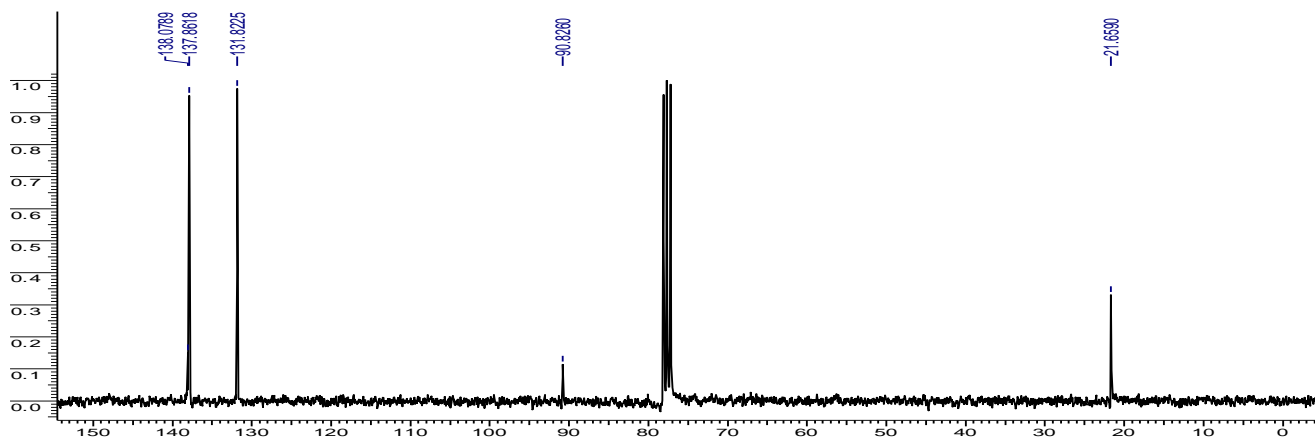


Rozszerzony zakres 6,5 – 8,0 ppm:



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

c) Określ położenie sygnałów widocznych na widmie  $^{13}\text{C}$  NMR, a następnie przypisz je precyzyjnie poszczególnym atomom węgla w cząsteczce 4-jodotoluenu. 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-jodotoluenu.

