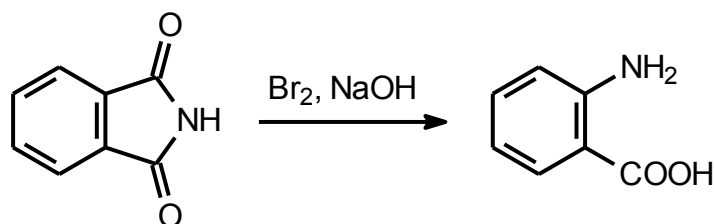


KWAS ANTRANILOWY**Odczynniki:**

wodorotlenek sodu	26,0 g (0,65 m)	kw. chlorowodorowy stęż.	30,0 cm ³
brom	4,2 cm ³ (0,08 m)	kw. octowy	10,0 cm ³
ftalimid	12,0 g (0,08 m)	ew. etanol - do krystalizacji	

UWAGA: Brom jest silnie żrącym odczynnikiem - ciekły brom wywołuje poważne oparzenia, a jego pary mają niezwykle mocne działanie drażniące! Praca w rękawicach ochronnych, pod ścisłym nadzorem asystenta, wyłącznie pod sprawnym wyciągiem.

W zlewce lub kolbce stożkowej o poj. 250 cm³ zaopatrzonej w termometr szklany i wkraplacz, umieszczonej na mieszadle magnetycznym umieszcza się roztwór 15 g wodorotlenku sodu w 60 cm³ wody. Roztwór oziębia się w mieszaninie lodu z solą do temperatury poniżej 0 °C i dodaje w jednej porcji brom. Temperatura nieco podnosi się, zatem roztwór bromianu(I) sodu należy ponownie oziębic do temperatury poniżej 0 °C. Następnie do kolby wprowadza się szybko sproszkowany ftalimid w postaci gęstej zawiesiny w wodzie (pasty). Usuwa się łaźnię chłodzącą, a zawartość kolby wstrząsa się lub miesza energicznie przez kilka minut, do powstania przezroczystego, żółtego roztworu.¹ Wówczas dodaje się szybko kolejną porcję zimnego roztworu wodorotlenku sodu (11 g wodorotlenku sodu w 40 cm³ wody), ogrzewa do temp. 80 °C i sączy, jeżeli roztwór jest mętny.² Przesącz oziębia się w wodzie i, mieszając, dodaje się stężony kwas chlorowodorowy do chwili, aż roztwór wykaże odczyn **obojętny** (ok. 30 cm³). Zobojętnianie należy przeprowadzać w dużej zlewce (min. 500 cm³), z uwagi na silne pienie się zawartości zlewki. Kwas antranilowy wytrąca się całkowicie po lekkim zakwaszeniu kwasem octowym (kilka cm³). Surowy produkt odsącza się na lejku Büchnera,³ przemywa zimną wodą i krystalizuje z gorącej wody lub rozcieńczonego etanolu.⁴ Otrzymuje się prawie bezbarwne kryształy o tt. 144 – 145 °C.

¹ Nie wolno pozwolić, aby mieszanina przybrała barwę ciemnopomarańczową lub brązową! Jeżeli mieszanina zaczyna ciemnieć, to należy niezwłocznie dodać roztwór wodorotlenku sodu, nawet gdy ftalimid nie rozpuścił się całkowicie.

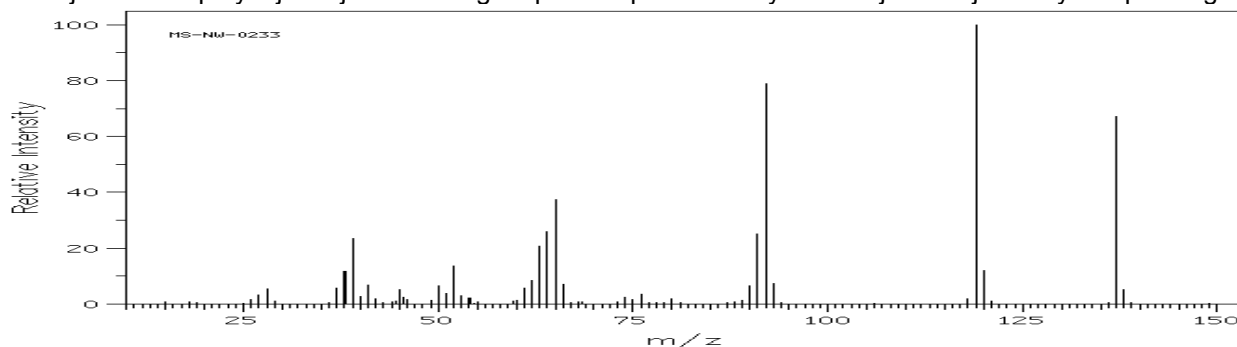
² Wysuszony osad wraz z sączkiem umieszcza się w pojemniku **P** (stałe, palne).

³ Przesącz umieszcza się w pojemniku **W-K** (wodne roztwory kwasów).

⁴ Przesącz po krystalizacji z wody można wylać do zlewu. Przesącz po krystalizacji z rozc. etanolu umieszcza się w pojemniku **E** (roztwory etanolowe).

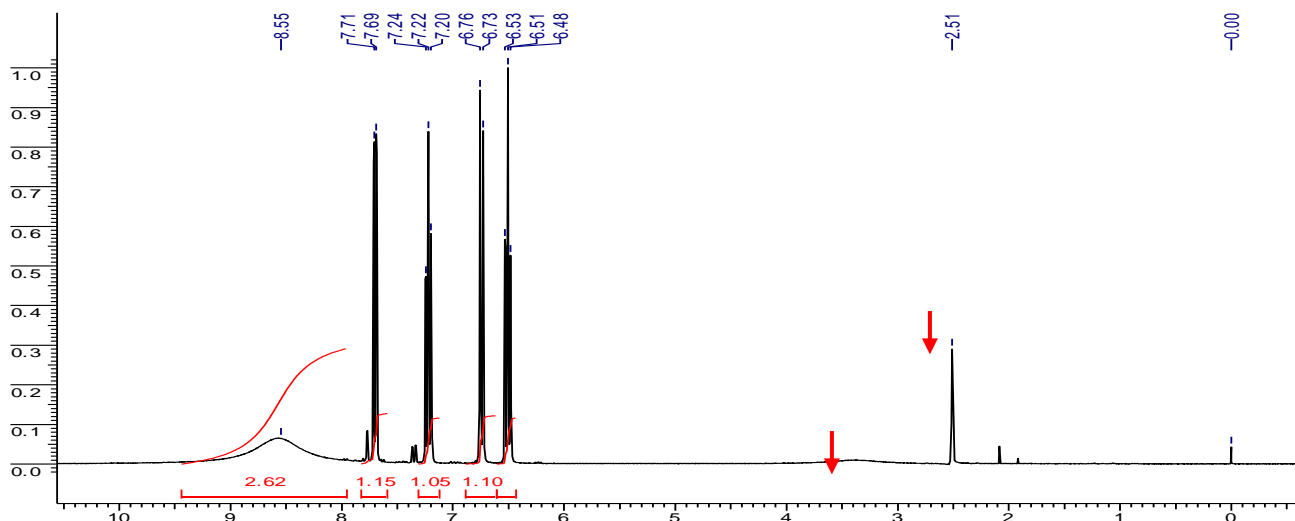
Zinterpretuj podane poniżej widma¹ kwasu antranilowego:

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

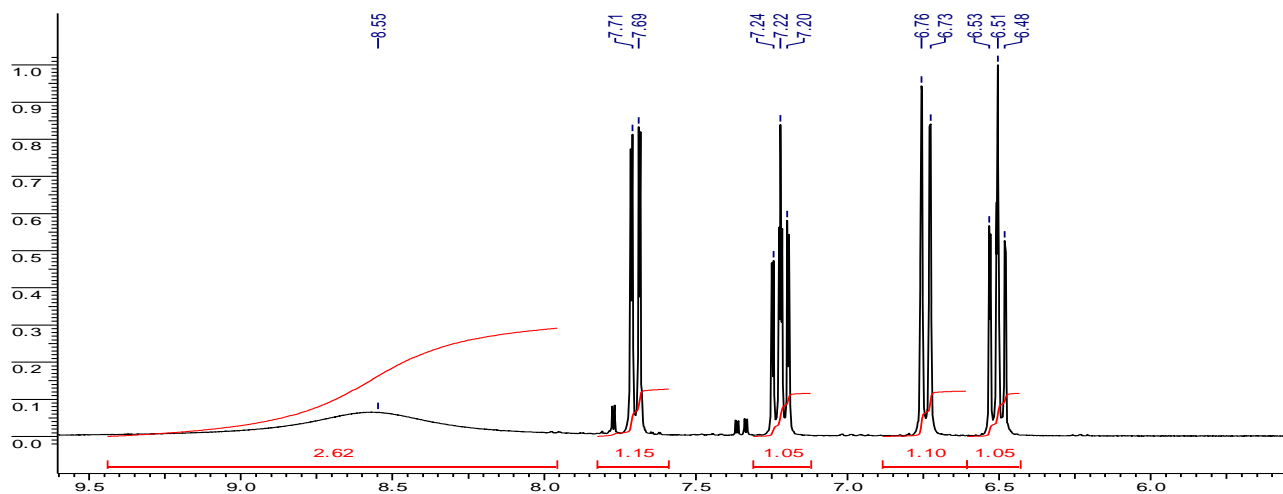


b) Określ położenie, integrację i multipletowość sygnałów widocznych w widmie ¹H NMR. Przypisz precyzyjnie każdy z multipletów poszczególnym grupom nierównocennych protonów w cząsteczce kwasu antranilowego. Od czego pochodzą sygnały zaznaczone na widmie czerwonymi strzałkami?

¹H NMR (DMSO-d₆):



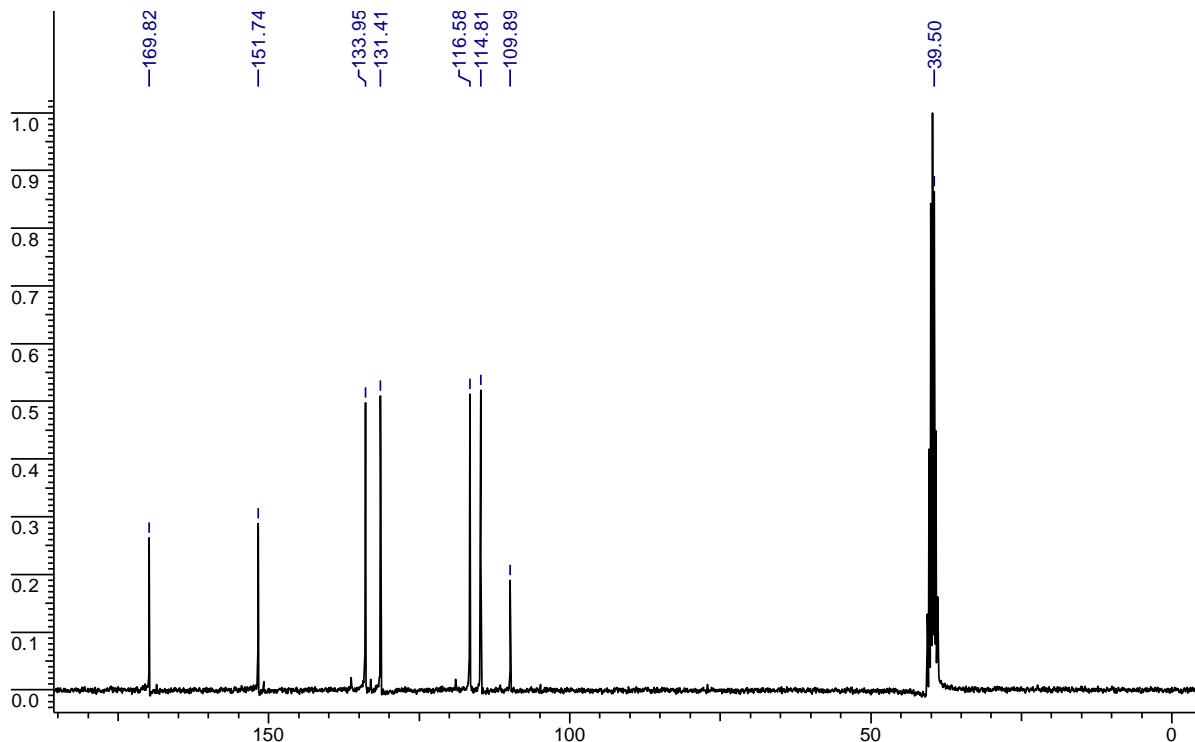
Rozszerzony zakres 5,5 – 10,5 ppm:



¹ 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/>).

c) Określ położenie sygnałów widocznych w widmie ^{13}C NMR, a następnie przypisz je precyzyjnie poszczególnym atomom węgla w cząsteczce kwasu antranilowego. Od czego pochodzi sygnał przy ok. 40 ppm? Wyjaśnij jego multipletowość.

^{13}C NMR (DMSO- d_6):



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(ATR) drganiom poszczególnych wiązań w cząsteczce kwasu antranilowego.

