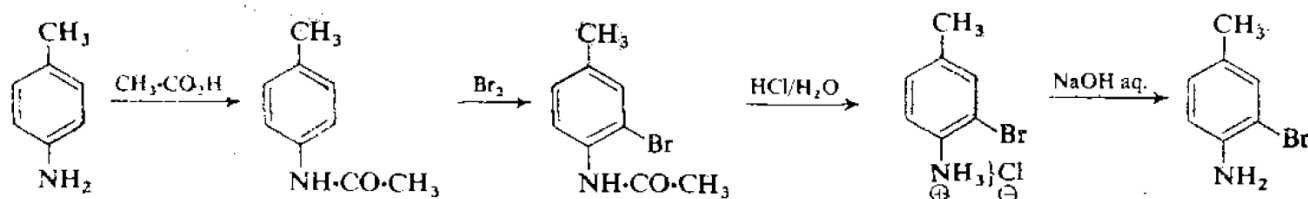


IV,89. *m*-BROMOTOLUEN

***p*-Acetylitoluidyna i 4-acetamido-3-bromotoluen.** W kolbie kulistej z 3 szyjami poj. 1 l, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło i termometr przygotowuje się roztwór *p*-acetylitoluidyny w lod. kwasie octowym, ogrzewając do wrzenia w ciągu 2 h 107 g (1 mol) *p*-toluidyny z 400 ml lod. kwasu octowego. Roztwór ten oziębia się, przy czym na skutek obniżenia temperatury może wydzielić się trochę *p*-acetylitoluidyny w postaci drobnych kryształów (1). Gdy temperatura obniży się do 45°C, dodaje się z wkraplacza 162,5 g (52,5 ml, 1,01 mol) bromu z taką szybkością, aby temperatura dobrze mieszanej cieczy utrzymywała się ok. 50–55°C. Podczas dodawania, które trwa 30–40 min, może wydzielić się osad, ulega on jednak później rozpuszczeniu. Po dodaniu całej ilości bromu miesza się nadal przez 30 min. Następnie mieszaninę reakcyjną wylewa się cienkim strumieniem, energicznie mieszając, do 1 kg pokruszonego lodu i 1 kg wody, do których dodano 14 g stałego pirosiarczynu sodu. Jeśli barwa bromu nie zniknie, dodaje się więcej pirosiarczynu. Kryształy 4-acetamido-3-bromotoluenu odsąca się pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku Büchnera, starannie przemywa wodą i dobrze od-ciska. Suszy się na powietrzu do chwili, gdy masa kryształów nie przekracza 250 g (2); dalsze oczyszczanie przed użyciem do następnej reakcji jest zbyteczne.

Chlorowodorek 4-amino-3-bromotoluenu. Częściowo osuszony 4-acetamido-3-bromo-toluen przenosi się do kolby kulistej poj. 1,5 l, ddaje 250 ml rektyfikatu i ogrzewa do wrzenia pod chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej aż do całkowitego rozpuszczenia osadu. Następnie do wrzącego roztworu wprowadza się przez chłodnicę zwrotną 250 ml stęż. kwasu solnego i ogrzewa dalej przez 3 h. W ciągu tego czasu wypadają kryształy chlorowodoru 4-amino-3-bromotoluenu. Gorącą mieszaninę przelewa się do kolby poj. 1 l i dobrze chłodzi. Chlorowodorek odsąca się pod zmniejszonym ciśnieniem na lejku Büchnera i przemywa szybko dwiema porcjami oziębionego rektyfikatu po 50 ml każda. Wydajność chlorowodoru 4-amino-3-bromotoluenu wynosi 150 g (67,5%).

4-Amino-3-bromotoluen. W zlewce poj. 1 l, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, sporządza się zawiesinę otrzymanego chlorowodoru w 400 ml wody i dodaje roztwór 70 g wodorotlenku sodu w 350 ml wody. Wolna zasada wypada jako ciemny, ciężki olej. Po oziębieniu do temp. 15–20°C mieszaninę przenosi się do rozdzielacza i od-dziela surowy 4-amino-3-bromotoluen. Produkt w ilości 125 g można bezpośrednio użyć do dalszej reakcji (3).

Uwagi. (1) Jeśli mieszaninę chłodzi się w łaźni lodowej, to większość *p*-acetylitolui-dyny wydzieli się w postaci kryształów, które można przekrystalizować z etanolu.

(2) Jeżeli produkt nie jest, przynajmniej częściowo, wysuszony przed hydrolizą, to wydajność chlorowodoru jest mniejsza, co spowodowane jest jego rozpuszczalnością. W razie potrzeby czysty 4-acetamido-3-bromotoluen można otrzymać przez krystalizację surowego produktu z 50-proc. etanolu z dodatkiem niewielkiej ilości węgla odfarwiają-cego. 4-Acetamido-3-bromotoluen tworzy bezbarwne igły o *tt.* 116–117°C (180 g, 79%).

(3) Surowy 4-amino-3-bromotoluen można, w razie potrzeby, oczyścić destylując go z parą wodną lub lepiej pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy olej suszy się 5 g wodo-rotlenku sodu w postaci granulek i poddaje destylacji frakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Pierwsza, niżej wrząca frakcja może zawierać nieco *p*-toluidyny; czysta amina przechodzi w 92–94°C/17,3 hPa (13 mm Hg) lub w 120–122°C/40 hPa (30 mm Hg). Oczyszczona amina zestala się po oziębieniu; *tt.* 17–18°C.