

Preparatyka alifatycznych nitrozwiązków

Radomir Jasiński

Radomskie Towarzystwo Naukowe

Radom 2013

Preparatyka alifatycznych nitrozwiązków

Radomir Jasiński

ISBN 978-83-88100-67-3



Radom 2013

Recenzenci:
Emilia Obijalska
Anna Boguszewska-Czubara
Agnieszka Łapczuk-Krygier

Korekta:
Karolina Kula

Radomir Jasiński
adiunkt w Zakładzie Chemii Organicznej Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki

Copyright © by Radomskie Towarzystwo Naukowe
Radom 2013

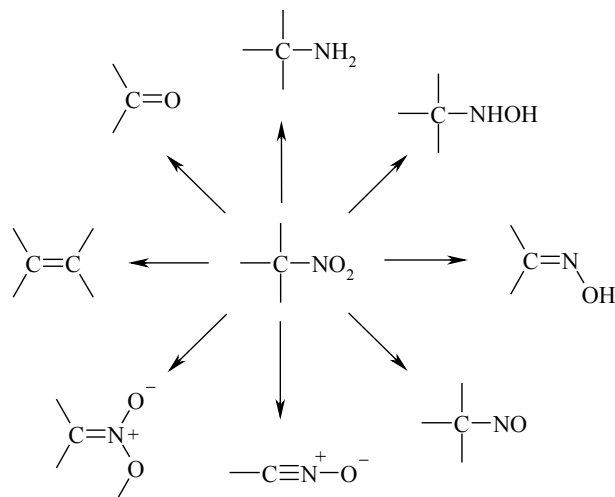
ISBN 978-83-88100-67-3

Radomskie Towarzystwo Naukowe
26-600 Radom, ul. Kościuszki 5a
www.rtn.radom.pl

Wydanie I
Arkuszy Wydawniczych 6,1
Skład: Radomskie Towarzystwo Naukowe

1. Wstęp

Nitrozwiązki stanowią wyjątkowo cenny i uniwersalny surowiec w syntezie organicznej. Na ich bazie można syntezować m.in. aminy, hydroksyloaminy, oksymy, kwasy nitrolowe, estry i sole kwasów nitronowych, nitrozwiązki, tlenki nitryli, związki karbonylowe, olefiny.



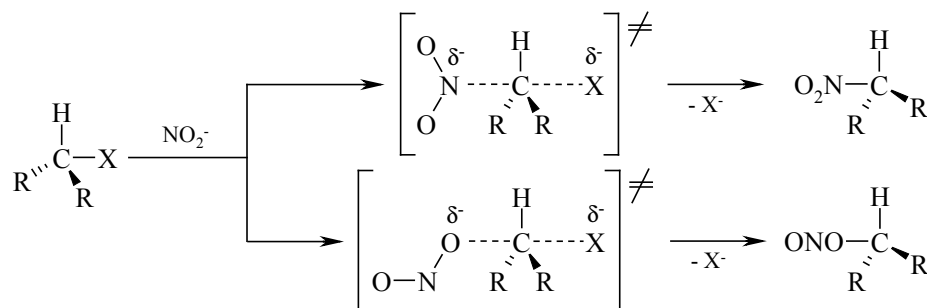
Istnieje szereg opracowań literaturowych poświęconych nasyconym nitrozwiązkom. Większość z nich powstała jednak dość dawno i nie ujmuje aktualnego stanu wiedzy w przedmiotowej dziedzinie. Mają one ponadto generalnie charakter monograficzny. Brak jest opracowania, stanowiącego podręczne kompendium z preparatyki nasyconych nitrozwiązków. Prezentowane opracowanie wychodzi naprzeciw istniejącej luce. W szczególności, zawiera usystematyzowany zbiór procedur otrzymywania 129 użytecznych z praktycznego punktu widzenia, nasyconych nitrozwiązków zawierających do pięciu atomów węgla w obrębie fragmentu nitroalkilowego. Połączenia te usystematyzowano kierując się ilością atomów węgla we fragmencie nitroalkilowym oraz stopniem jego rozgałęzienia. Dla każdego związku zebrano podstawowe, dostępne w pierwotnym piśmiennictwie chemicznym charakterystyki fizyczne przydatne w jego identyfikacji (masa cząsteczkowa, gęstość, temperatury przejść fazowych, dane analiz ^1H NMR). Materiał ten poprzedzony został wprowadzeniem, ujmującym najważniejsze strategie syntezy alifatycznych nitrozwiązków, ze wskazaniem ich słabych i mocnych stron.

Mam nadzieję, że opracowanie to będzie pomocne pracownikom jednostek naukowych zajmujących się syntezą połączeń organicznych (ze szczególnym uwzględnieniem połączeń zawierających azot), doktorantom oraz studentom wyższych lat kierunków chemicznych i biochemicznych.

2. Omówienie ogólnych metod syntezy nasyconych acyklicznych nitrozwiazków

Metody syntezy nasyconych acyklicznych nitrozwiazków najogólniej podzielić można na dwie grupy. Do pierwszej zaliczać będą się metody polegające na wprowadzeniu grupy nitrowej do ukształtowanego szkieletu węglowego; do drugiej zaś metody polegające na modyfikacji struktury związku posiadającego już grupę nitrową.

Pierwszą historycznie metodą wprowadzania nitrogrupy do cząsteczki związku organicznego jest reakcja *Meyera*. Polega ona na podstawieniu atomu bromu lub jodu anionem azotanowym (III) zgodnie z mechanizmem SN_2 :



Schemat 1. Mechanizm reakcji *Meyera*

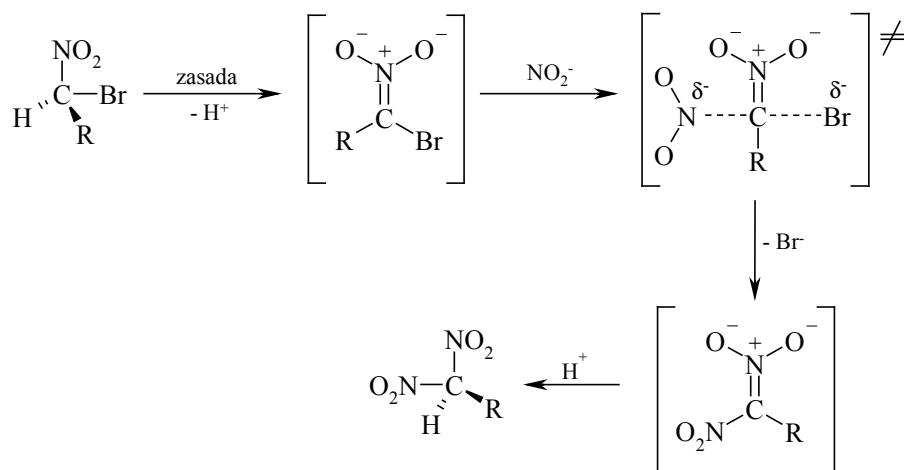
W reakcjach takich - z uwagi na ambidentny charakter anionu azotanowego (III) - atak nukleofilowy poprzez atom tlenu konkuruje z atakiem poprzez atom azotu. Pierwszy z nich prowadzi finalnie do powstania azotanów (III) alkilowych, drugi zaś nitrozwiazków. Selektyność reakcji do nitrozwiazków generalnie wzrasta w niższych temperaturach.

Syntezy te realizuje się w niepolarnych rozpuszczalnikach (najczęściej eterze dietylowym) i zazwyczaj stosunkowo niskich temperaturach. Znajdują one zastosowanie do otrzymywania I- i II-rzędowych nitroparafin jak np. 1-nitrobutan (\rightarrow [IV/001]) czy 2-metylo-1-nitropropan (\rightarrow [IV/004]). Niedogodnością tej metody jest konieczność stosowania dużych ilości stosunkowo drogiego azotanu (III) srebra oraz fakt tworzenia się łatwo wybuchających azotanów (III) alkilowych.

Modyfikację syntezy *Meyera* zaproponował *Kornblum*. W syntezach wg tej metodologii zamiast azotanu (III) srebra stosuje się tani azotan (III) sodu, a reakcję realizuje się w silnie polarnych rozpuszczalnikach zdolnych rozpuszczać zarówno halogenki alkilowe jak i azotan (III) sodu. Są to przede wszystkim DMSO i DMF. Niestety, selektyność tych reakcji jest mniejsza niż w procesie *Meyera*. Przykładem związku dającego się syntezować metodą *Kornbluma* jest nitroetan (\rightarrow [II/001]).

Reakcje nukleofilowego podstawienia z udziałem anionu azotanowego (III) można zastosować również do otrzymywania niektórych polinitrozwiazków. Przykładem takiej reakcji może być synteza 1,3-dinitropropanu (\rightarrow [III/028]). Należy zaznaczyć, że nie jest możliwe na tej drodze wprowadzenie dwu grup nitrowych w położenia *geminalne* i *wicynalne*.

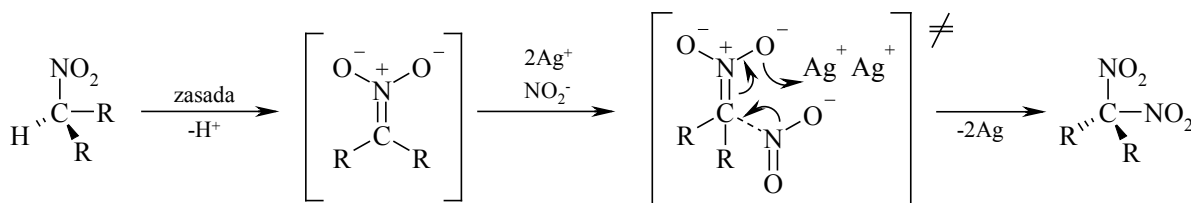
Do syntezy *gem*-dinitrozwiazków zastosować można reakcję *Teer-Meera*. Polega ona na podstawieniu bromu w α -położeniu cząsteczki soli kwasu nitronowego przez anion azotanowy (III). Powstającą sól kwasu α -nitro-nitronowego przeprowadza się następnie w *gem*-dinitroparafinę przez zakwaszenie mocnym kwasem mineralnym (Schemat 2).



Schemat 2. Mechanizm reakcji *Teer-Meera*

Podobnie jak w przypadku syntezy *Meyera*, także otrzymywanie *gem*-dinitro związków realizuje się w niskich temperaturach i niepolarnych mediach. Przykładem takiej reakcji może być synteza 2,2-dinitroetan-1-olu (\rightarrow **[II/027]**).

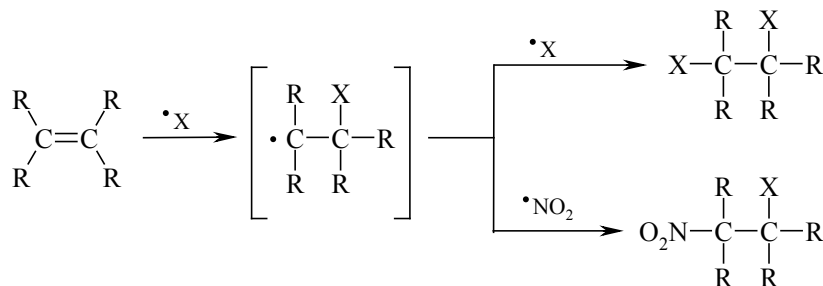
Alternatywną drogą otrzymywania *gem*-dinitroparafin może być reakcja „utleniającego nitrowania” soli kwasów nitronowych anionami azotanowymi (III) w obecności kationów srebrowych opracowana przez *Kaplana* i *Schechtera* (Schemat 3).



Schemat 3. Mechanizm reakcji *Kaplana-Schechtera*

Reakcja ta przebiega w zasadowym roztworze wodnym (pH=7,2÷9,4) i temperaturze 0-30°C. Przykładem takiej reakcji może być synteza 2,2-dinitroetanu (\rightarrow **[II/026]**).

Wicynalne dinitroparafiny zsyntezować można teoretycznie w reakcji *Demianova* wychodząc z olefin i tetratlenku azotu. Generalnie jednak syntezy te nie mają zastosowania w praktyce laboratoryjnej. Olefiny mogą być natomiast surowcem do otrzymywania α -nitro- β -halogenonitrozwiązków w reakcjach z halogenkami (najczęściej chlorkami, rzadziej jodkami) nitrylu. Reakcje takie zachodzą najprawdopodobniej wg mechanizmu rodnikowego (Schemat 4).

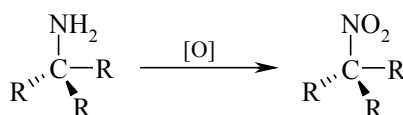


Schemat 4. Addycja halogenków nitrylu do olefin

Również te syntezy wymagają niskich temperatur, przy czym z uwagi na silnie egzotermiczny charakter rodnikowej addycji, do chłodzenia mieszaniny reakcyjnej trzeba stosować mieszaniny suchego lodu z acetonem. Niedogodnością opisanego podejścia jest fakt powstawania istotnych ilości ubocznych produktów (*wicynalnych* dichloroparafin). Aby rozdzielić mieszaninę poreakcyjną zazwyczaj konieczne jest wykonanie dwu-trzy krotnej rektyfikacji. Przykładem takiej reakcji może być synteza 1,1-dichloro-2-nitroetanu (\rightarrow [II/007]).

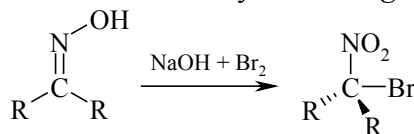
W roli odczynnika pozwalającego syntezować α -nitro- β -halogenonitrozwiązki na bazie olefin wykorzystany może być także chlorek nitrozylu. Przykładem takiej reakcji może być synteza 1,1,1-trichloro-2-nitroetanu (\rightarrow [II/010]).

Inna - znacznie mniej uniwersalna od wyżej opisanych - grupa metod syntetycznych polega na konwersji grup funkcyjnych zawierających azot w grupę nitrową. W szczególności, substratami w takich syntezach mogą być aminy lub oksymy (Schemat 5 i 6).



Schemat 5. Utlenianie amin

Konwersja amin znajduje zastosowanie do syntezy II- i III-rzędowych nitrozwiązków a przykładem jej zastosowania jest otrzymywanie 2-metylo-2-nitropropanu (\rightarrow [IV/003]). Niedogodnością tej metody jest konieczność operowania dość agresywnymi niejednokrotnie utleniaczami jak np. 90% nadtlenek wodoru. Z kolei na bazie łatwo dostępnych oksymów, w relatywnie łagodniejszych warunkach można syntezować *gem*-halo-nitroparafiny.

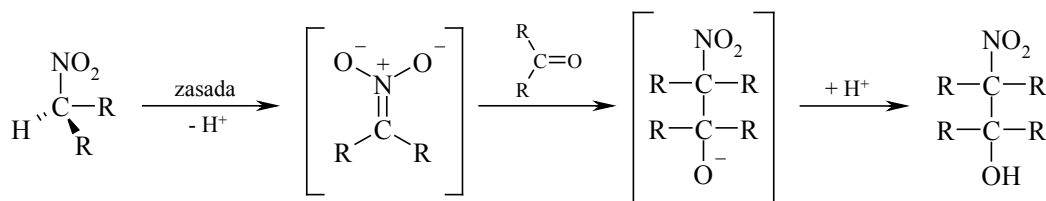


Schemat 6. Utlenianie oksymów

Przykładem takiej reakcji może być synteza 2-bromo-2-nitropentanu (\rightarrow [V/006]).

Alternatywna koncepcja syntezy alifatycznych nitrozwiązków polega na modyfikacji struktury (najczęściej rozbudowie szkieletu węglowego) połączeń posiadających już grupę nitrową. Wiele spośród takich syntez bazuje na produkowanych przez przemysł w sporych ilościach, łatwo dostępnych i stosunkowo niedrogich nitroparafinach takich jak nitrometan i nitroetan.

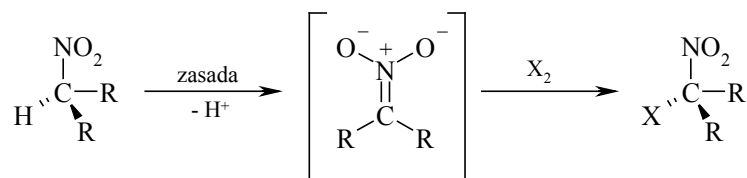
Stosunkowo najbardziej uniwersalny charakter ma grupa syntez przebiegających przez etap tworzenia sodowych lub potasowych soli kwasów nitronowych. Reakcje takich soli ze związkami karbonyłowymi realizują się wg mechanizmu kondensacji nitroaldolowej (reakcja *Henry*) i prowadzą z dobrymi wydajnościami do β -nitroalkoholi:



Schemat 7. Mechanizm reakcji nitroaldolowej

Kondensacje nitroaldolowe można prowadzić w wodnym lub wodno-alkoholowym środowisku i łagodnych temperaturach. Przykładem takiej reakcji może być synteza 2-nitroetan-1-olu (\rightarrow [II/014]).

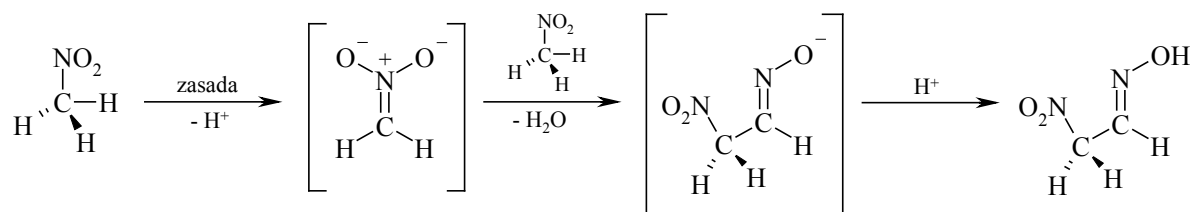
Z kolei reakcje soli sodowych z chlorem i bromem dają możliwość syntezy *gem*-halonitroparafin.



Schemat 8. Mechanizm wprowadzenia halogenu w α -położenie nitroparafin

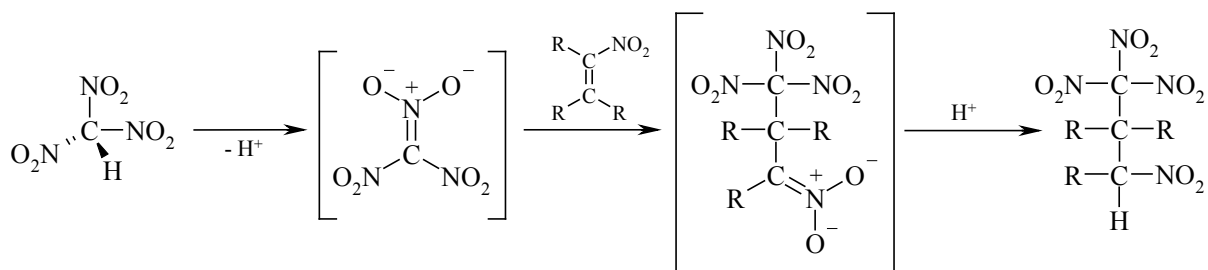
Reakcje te realizuje się w niskich temperaturach i (zazwyczaj) mało polarnych mediach jak np. eter dietylowy. Przykładem takiej syntezy może być reakcja prowadząca do bromonitrometanu (\rightarrow [I/003]). Niedogodnością w tych syntezach (szczególnie w przypadku reakcji chlorowania) może być fakt tworzenia się znacznych ilości niepożądanych dihalonitroparafin. W reakcjach chlorowania soli sodowych kwasów nitronowych wygodniej jest używać roztworu chloru w CCl_4 niż gazowego chloru. Podejście takie umożliwia precyzyjniejszą kontrolę tempa dozowania i ilości wprowadzanego chloru a tym samym istotnie zmniejsza wydajność reakcji w kierunku produktów ubocznych.

Przez etap soli nitrometanu biegnie reakcja prowadząca do kwasu metazonowego (\rightarrow [I/004]) (Schemat 9) mającego m.in. zastosowanie do otrzymywania niedostępnego na innej drodze nitracetonitrylu (\rightarrow [I/006]).



Schemat 9. Synteza kwasu metazonowego

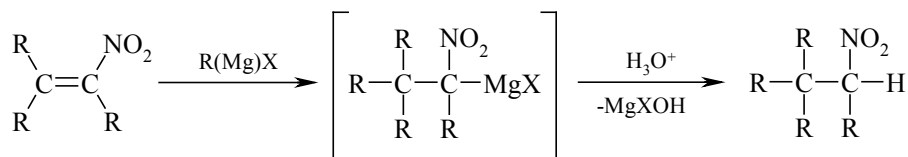
Z kolei trinitrometan (\rightarrow [I/012]) bez udziału zasady łatwo odszczepia proton a powstający anion łatwo reaguje ze sprzężonymi nitroalkenami (wskazówki dot. syntezy sprzężonych nitroalkenów zawiera Tablica 1 \rightarrow #4). W ten sposób można syntezować w jednym etapie polinitrozwiązki (Schemat 10).



Schemat 10. Addycja nitroformu do nitrolefin

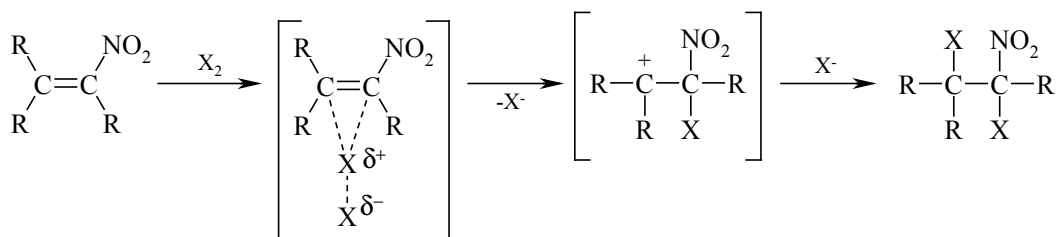
Syntezy z udziałem trinitrometanu realizuje się w niskich temperaturach. Przykładem takiej reakcji może być synteza 1,1,1,3-tetranitrobutanu (\rightarrow [IV/031]).

Sprężone nitroalkeny reagują łatwo również z odczynnikami *Grignarda* (Schemat 11). Dzięki temu można zsyntezować nitroparafiny o rozgałęzionym łańcuchu alkilowym – np. 2,2-dimetylo-1-nitropropan (→ [V/005]).



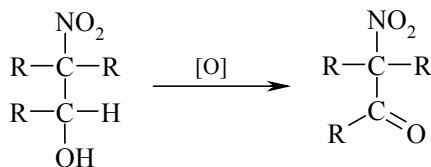
Schemat 11. Schemat reakcji odczynników *Grignarda* a nitroolefinami

Sprężone nitroalkeny i nitrodieny oczywiście ulegają typowym dla związków nienasyconych reakcjom przyłączenia chloru i bromu (Schemat 12). Przykładem może być synteza 1,2,3,4-tetrabromo-1,4-dinitrobutanu (→ [IV/027]).



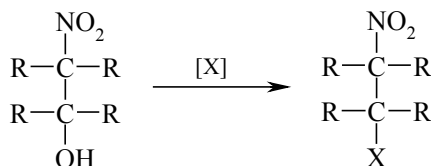
Schemat 12. Mechanizm addycji chloru/bromu do olefin

Dysponując β -nitroalkoholami łatwo można utlenić je do związków nitrokarbonylowych (Schemat 13). W praktyce syntezy tego typu realizuje się w niskich temperaturach, stosując popularne w syntezie organicznej utleniacze takie jak dwuchromian sodu w środowisku kwasu siarkowego. W ten sposób zsyntezować można np. nitroaceton (→ [I/007]).



Schemat 13. Utlenianie nitroalkoholi

Natomiast reakcje β -nitroalkoholi z chlorkiem tionylu lub halogenkami fosforu (Schemat 14) pozwalają zsyntezować α -nitro- β -halonitroparafiny – 1-chloro-2-nitropropan (→ [III/005]).



Schemat 14. Podstawienie grupy hydroksylowej chlorem

Inne metody syntezy alifatycznych nitrozwiązków mają mniej uniwersalny charakter; niejednokrotnie dedykowane są do syntezy konkretnych, pojedynczych połączeń.

3. Przepisy preparatywne

[I/001]

NITROMETAN



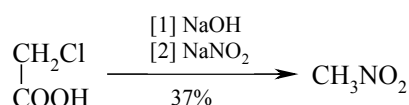
CH_3NO_2

CAS: 75-52-5

MW: 61,0403; d^{25} [1]: 1,1309g/cm³; t_f [2]: -28°C; t_w [3]: 100-102°C
¹H NMR (CDCl₃) [4]: 3,75 (s, 3H)

Otrzymywanie:

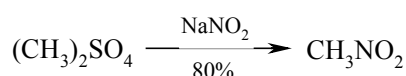
Metoda A:



W 1000cm³ dwuszyjnej kolbie kulistej umieszcza się 125g kwasu chlorooctowego i 125g drobno potłuczonego lodu, a następnie, intensywnie wstrząsając, wprowadza się 90cm³ 40% roztworu wodorotlenku sodu. W trakcie dozowania wodorotlenku temperatura wewnątrz kolby nie powinna przekroczyć 20°C, aby zapobiec tworzeniu się glikolanu sodu. Następnie do kolby wlewa się porcjami roztwór 91g azotan (III) sodu w 100cm³ wody. W bocznej szyi kolby umieszcza się termometr. Kolbę łączy się z nasadką destylacyjną zaopatrzoną w wydajną chłodnicę z podwójnym płaszczem. Odbieralnik zanurza się w łaźni lodowej. Mieszaninę ogrzewa się powoli, aż do momentu pojawienia się pierwszych pęcherzyków dwutlenku węgla (następuje to wtedy, gdy ciecz osiągnie temp. 80- 85°C). Wówczas przerywa się ogrzewanie a reakcja przebiega dalej z wydzielaniem ciepła i temperatura w kolbie wzrasta prawie do 100°C bez zewnętrznego ogrzewania. Gdy temperatura w kolbie zaczyna spadać poniżej 90°C, ogrzewa się ją łagodnie do 110°C i utrzymuje w tej temperaturze aż ustanie skraplanie się produktu. Z zebranego destylatu oddziela się dolną warstwę organiczną, suszy nad chlorkiem wapnia a następnie destyluje. Otrzymuje się 30g (37%) nitrometanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [3]

Metoda B:

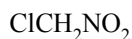


W 1000cm³ kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i wkraplacz, sporządza się roztwór 380g azotanu (III) sodowego w jak najmniejszej ilości wody. Do roztworu tego dodaje się w trzech porcjach 450cm³ siarczanu dimetylu intensywnie mieszając zawartość kolby. Temperatura wewnątrz kolby powinna delikatnie wzrastać. Jeśli nie obserwuje się wzrostu temperatury, należy przyspieszyć wprowadzania siarczanu dimetylu. Temperatura mieszaniny reakcyjnej zaczyna samoistnie wzrastać, w związku czym zawartość kolby trzeba chłodzić za pomocą zimnej łaźni wodnej oraz wprowadzając do kolby drobno pokruszony lód. Po 3 godzinach kolbę ogrzewa się powoli do temperatury 50°C, a następnie zawartość kolby przelewa do kolby destylacyjnej. Destylację prowadzi się do momentu, gdy temperatura par destylatu dojdzie do 98—99°C. Otrzymany destylat składa się z dwóch warstw. Warstwę nitrometanu oddziela się, a warstwę wodną wysyca chlorkiem sodu i ponownie destyluje. Połączone porcje organicznego destylatu suszy się nad bezwodnym chlorkiem wapnia, filtruje i destyluje. Otrzymuje się 465g (80%) nitrometanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [5]

[I/002]

CHLORONITROMETAN



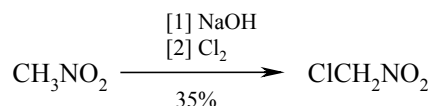
$\text{CH}_2\text{NO}_2\text{Cl}$

CAS: 1794-84-9

MW: 95,4854; d^{20} [6]: 1,4631g/cm³; t_w [6]: 58-62°C/60mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [7]: 5,70 (s, 2H)

Otrzymywanie:

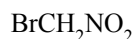


W kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wkraplacz i termometr umieszcza się 54cm³ nitrometanu, a następnie – chłodząc zawartość kolby do temperatury poniżej -5°C - wkrapla roztwór 20g wodorotlenku sodu w 160cm³ wody. Wytrąconą sól sodową nitrometanu odfiltrowuje się i przemywa zimnym eterem dietylowym. Następnie w płuczce umieszczonej w łaźni lodowej sporządza się suspensję tej soli w 200cm³ eteru dietylowego. Przez suspensję przepuszcza się gazowy chlor przez około 10minut chłodząc zawartość płuczki do temperatury poniżej -5°C. Uzyskaną mieszaninę filtruje się, a z przesączu oddestylowuje eter dietylowy na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 33g (35%) chloronitrometanu.

Źródło przepisu preparatywnego: zmodyfikowana procedura z pracy [6]

[I/003]

BROMONITROMETAN



$\text{CH}_2\text{NO}_2\text{Br}$

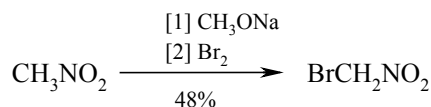
CAS: 563-70-2

MW: 139,936; d^{20} [8]: 2,007g/cm³; t_w [9]: 70°C/40mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [10]: 5,60 (s, 2H)

Otrzymywanie:

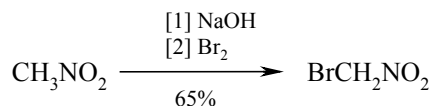
Metoda A



W 250cm³ zlewce chłodzonej lodem umieszcza się 8,8cm³ nitrometanu i 65cm³ etanolu. Intensywnie mieszając zawartość zlewki wkrapla się roztwór uzyskany przez rozтворzenie 3,5g metalicznego sodu w 90cm³ etanolu. Wytrącającą się sól sodową odfiltrowuje się, przemywa eterem dietylowym i suszy. Osobno sporządza się roztwór 22g bromu w 80cm³ dwusiarczku węgla. Do roztworu tego wprowadza się małymi porcjami sól sodową nitrometanu intensywnie mieszając zawartość zlewki i utrzymując temperaturę w granicach 0-5°C. Po wprowadzeniu całej ilości soli roztwór miesza się jeszcze 5minut po czym dodaje się 30cm³ wody. Fazę organiczną oddziela się, przemywa rozcieńczonym kwasem siarkowym, a następnie oddestylowuje dwusiarek węgla na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 11g (48%) bromonitrometanu.

Źródło przepisu preparatywnego: zmodyfikowana procedura z pracy [11]

Metoda B

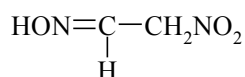


W 1500cm³ kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wkraplacz i termometr sporządza się roztwór 65,5g wodorotlenku sodu w 800cm³ wody. Zawartość kolby chłodzi się na łaźni lodowej a następnie utrzymując wewnątrz kolby temperaturę – 5±0°C, wkrapla się 100g nitrometanu. Po wkropleniu nitrometanu całość miesza się jeszcze 10minut. Osobno sporządza się roztwór 262g bromu w 200cm³ wody. Roztwór ten wkrapla się do suspensji soli sodowej nitrometanu utrzymując temperaturę poniżej 10°C. Następnie całość miesza się jeszcze 15minut. Organiczną fazę ekstrahuje eterem dietylowym i suszy się nad bezwodnym siarczanem magnezu. Eter oddestylowuje się na wyparce obrotowej, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 149g (65%) bromonitrometanu.

Źródło przepisu preparatywnego: zmodyfikowana procedura z pracy [10]

[I/004]

KWAS METAZONOWY



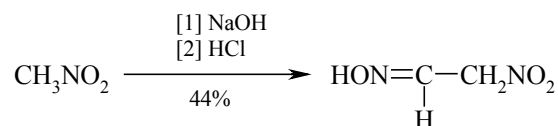
C₂H₄N₂O₃

CAS: 5653-21-4

MW: 104,065; t_f[12]: 70-71°C

¹H NMR (CDCl₃) [4]: 7,05 (t, 1H), 4,65 (d, 2H)

Otrzymywanie:

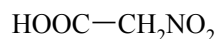


W 1000cm³ kolbie czteroszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr, chłodnicę zwrotną i wkraplacz sporządza się roztwór 160g wodorotlenku sodu w 320cm³ wody. Roztwór schładza się do temperatury 45°C, po czym wkrapla 160g nitrometanu z taką szybkością, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej utrzymywała się w granicach 45-50°C. Po wkropleniu całej ilości nitrometanu masę reakcyjną schładza się do temperatury 0°C i zakwasza 340cm³ stężonego kwasu solnego utrzymując wewnątrz kolby temperaturę poniżej 5°C. Wytracony biały osad odfiltrowuje się, a następnie rozpuszcza 400cm³ eteru dietylowego. Tak uzyskany roztwór eterowy suszy się nad siarczanem magnezu. Po odparowaniu eteru otrzymuje się 60g (44%) kwasu metazonowego.

Źródło przepisu preparatywnego: [12].

[I/005]

KWAS NITROOCTOWY



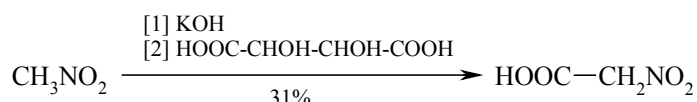
$\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_4$

CAS: 625-75-2

MW: 105,05; t_f [13]: 87-89 °C

^1H NMR (CDCl_3) [14]: 8,55 (s, 1H), 5,20 (s, 2H)

Otrzymywanie:



W 50cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, termometr, chłodnicę zwrotną i wkraplacz sporządza się roztwór 9,8g wodorotlenku potasu w 10cm³ wody. Roztwór ogrzewa się do temperatury 60°C po czym powoli wkrapla 2,3cm³ nitrometanu utrzymując wewnątrz kolby temperaturę w granicach 60-65°C. Uzyskaną pomarańczową zawiesinę ogrzewa się przez godzinę w temperaturze 110°C po czym schładza do 10°C, a wytrącające się kryształy odfiltrowuje na lejku sitowym i krystalizuje z roztworu uzyskanego przez rozpuszczenie 6,5g wodorotlenku potasu w 6,5cm³ wody. Otrzymaną w ten sposób sól dipotasową kwasu nitrooctowego umieszcza się w 150cm³ kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, termometr i wkraplacz, po czym rozpuszcza w 10cm³ wody. Zawartość kolby chłodzi się za pomocą mieszaniny etanol/suchy lód, a następnie wkrapla roztwór 21,4g kwasu L-winowego w 40cm³ wody. Uzyskaną masę filtruje się, a filtrat ekstrahuje trzema 30cm³ porcjami zimnego eteru dietylowego. Ekstrakty eterowe łączy się, suszy nad siarczanem magnezu, odparowuje na wyparce obrotowej, a pozostałość krystalizuje z benzenu. Otrzymuje się 1,4g (31%) kwasu nitrooctowego

Źródło przepisu preparatywnego: zmodyfikowana procedura z pracy [14].

[I/006]

NITROACETONITRYL



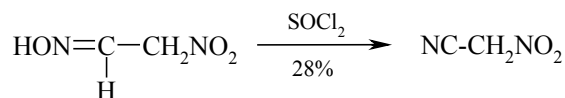
$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$

CAS: 13218-13-8

MW: 86,0501; d^{18} [15]: 1,36g/cm³; t_w [16]: 55°C/2mmHg

^1H NMR (CDCl_3) [4]: 5,23 (s, 2H)

Otrzymywanie:



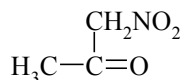
W 750cm³ kolbie czteroszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem hydraulicznym, wkraplacz, chłodnicę zwrotną oraz termometr sporządza się roztwór 60g kwasu metazonowego w 300cm³ eteru dietylowego. Następnie zawartość kolby ogrzewa się do wrzenia, usuwa źródło ciepła i wkrapla intensywnie mieszając 43cm³ chlorku tionylu, z taką prędkością, aby roztwór ciągle znajdował się w stanie wrzenia. Po zakończeniu dozowania roztwór miesza się 2,5h do zakończenia wydzielania SO₂ i HCl. Mieszaninę poreakcyjną filtruje się, a następnie odparowuje eter w strumieniu osuszonego argonu. Ciekłą pozostałość filtruje się, a następnie rozpuszcza w 240cm³ eteru dietylowego i wytrząsa z 90cm³ wody. Warstwę eterową oddziela się, suszy nad CaCl₂, a następnie odparowuje eter

w strumieniu suchego argonu. Otrzymaną ciemnopomarańczową ciecz filtruje się, a następnie oczyszcza na kolumnie chromatograficznej wypełnionej neutralnym SiO₂ stosując benzen w roli eluentu. Wyciek z kolumny zawierający nitroacetonitryl po odparowaniu benzenu pod ciśnieniem 5mmHg schładza się do 0°C, a następnie po upływie 12h filtruje usuwając jasnożółty osad. Otrzymuje się 14g (28%) surowego nitroacetonitrylu nadającego się do dalszych syntez.

Źródło przepisu preparatywnego: [17]

[I/007]

NITROACETON



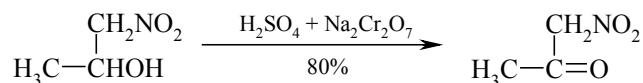
C₃H₅NO₃

CAS: 10230-68-9

MW: 103,078; t_f[18]: 47°C

¹H NMR (CDCl₃) [19]: 5,31 (s, 2H), 2,29 (s, 3H)

Otrzymywanie:

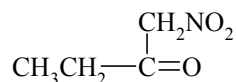


W 250cm³ kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i wkraplacz umieszcza się 20g 1-nitropropan-2-olu oraz schłodzony do 0°C roztwór 30g dwuchromianu sodu w 20cm³ wody. Całość schładza się do temperatury 0°C, a następnie – intensywnie mieszając zawartość kolby - powoli wkrapla się 19,6cm³ stężonego kwasu siarkowego w 9,8cm³ wody. Podczas wkraplania należy utrzymywać temperaturę poniżej 10°C. Po wkropleniu całej porcji kwasu całość miesza się jeszcze 2 godziny, po czym zadaje 60cm³ wody. Organiczną warstwę ekstrahuje się trzema 20cm³ porcjami chloroformu. Chloroformowy ekstrakt przemywa się nasyconym roztworem chlorku sodu, suszy się nad bezwodnym siarczanem magnezu a następnie usuwa eter na wyparce obrotowej. Uzyskaną półstałą masę rozciera się z eterem naftowym, po czym krystalizuje z metanolu. Otrzymuje się 15,7g (80%) nitroacetonu.

Źródło przepisu preparatywnego: [19]

[I/008]

1-NITRO-2-BUTANON



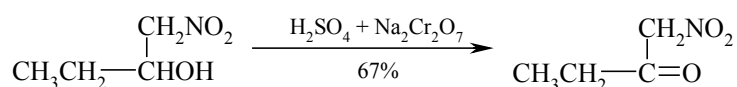
C₄H₇NO₃

CAS: 22920-77-0

MW: 117,104; d²⁰ [20]: 1,156g/cm³; t_w [20]: 92-100°C/8mmHg; t_f [20]: 12-15°C

¹H NMR (CDCl₃) [21]: 5,48 (s, 2H), 2,67 (q, 2H), 1,18 (t, 3H)

Otrzymywanie:



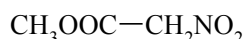
W 1000cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w termometr i mieszadło mechaniczne umieszcza się 111g 1-nitrobutan-2-olu, 150g dichromianu sodu oraz 100cm³ wody. Następnie w ciągu

6 godzin wkrapla się schłodzony do 0°C roztwór 98cm³ stężonego kwasu siarkowego w 46cm³ wody intensywnie mieszając mieszaninę reakcyjną. Podczas wkrapiania kwasu zawartość kolby należy chłodzić tak, by jej temperatura wynosiła 10-20°C. Całość miesza się jeszcze 2 godziny, po czym dodaje 300cm³ wody i odfiltrowuje wydzielającą się półstałą masę. Surowy produkt przemywa się zimną wodą, suszy na powietrzu i krystalizuje z metanolu. Otrzymuje się 75,5g (67%) 1-nitro-2-butanonu.

Źródło przepisu preparatywnego: [20]

[I/009]

NITROOCTAN METYLU



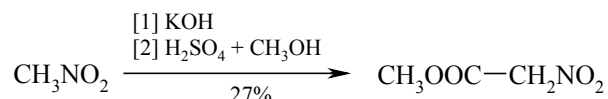
C₃H₅NO₄

CAS: 2483-57-0

MW: 119,077; d²⁰ [22]: 1,294g/cm³; t_w [23]: 80-82 °C/8mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [23]: 5,20 (s, 2H), 3,83 (s, 3H)

Otrzymywanie:



W 750cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w termometr, chłodnicę zwrotną i wkrapacz sporządza się roztwór 169g wodorotlenku potasu w 170cm³ wody. Roztwór ogrzewa się do temperatury 60°C po czym w ciągu 1,5h wkrapla się 40cm³ nitrometanu utrzymując wewnątrz kolby temperaturę w granicach 60-65°C. Uzyskaną pomarańczową zawiesinę ogrzewa się przez godzinę w temperaturze 110°C. po czym schładza do 10°C, a wytrącające się kryształy odfiltrowuje na lejku sitowym i krystalizuje z roztworu uzyskanego przez rozpuszczenie 110g wodorotlenku potasu w 110cm³ wody. Otrzymaną w ten sposób sól dipotasową kwasu nitrooctowego suszy się, po czym sporządza z niej suspensję w 340cm³ bezwodnego metanolu. Suspensję przelewa się do 750cm³ kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkrapacz. Po schłodzeniu zawartości kolby do -10°C powoli wkrapla się 32cm³ stężonego kwasu siarkowego intensywnie mieszając. Podczas wkrapiania kwasu utrzymuje się temperaturę w granicach -5÷-10°C. Całość miesza się jeszcze 20 godzin w temperaturze -10°C, po czym filtruje i odparowuje na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 24g (27%) nitrooctanu metylu.

Źródło przepisu preparatywnego: zmodyfikowana procedura z pracy [24].

[I/010]

NITROOCTAN ETYLU



C₄H₇NO₄

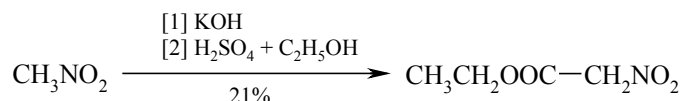
CAS: 626-35-7

MW: 133,104; d²⁰ [24]: 1,11950g/cm³; t_w [25]: 65-66°C/0,6mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [26]: 5,20 (s, 2H), 4,25 (m, 2H), 1,28 (t, 3H)

Otrzymywanie:

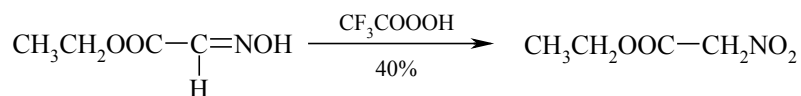
Metoda A:



W 750cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w termometr, chłodnicę zwrotną i wkraplacz sporządza się roztwór 169g wodorotlenku potasu w 170cm³ wody. Roztwór ogrzewa się do temperatury 60°C, po czym w ciągu 1,5h wkrapla 40cm³ nitrometanu utrzymując wewnątrz kolby temperaturę w granicach 60-65°C. Uzyskaną pomarańczową zawiesinę ogrzewa się przez godzinę w temperaturze 110°C po czym schładza do 10°C, a wytrącające się kryształy odfiltruje na lejku sitowym i krystalizuje z roztworu uzyskanego przez rozpuszczenie 110g wodorotlenku potasu w 110cm³ wody. Otrzymaną w ten sposób sól dipotasową kwasu nitrooctowego suszy się, po czym sporządza z niej suspensję w 350cm³ bezwodnego etanolu. Suspensję przelewa się do 750cm³ kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz. Po schłodzeniu zawartości kolby do -50°C powoli wkrapla się 32cm³ stężonego kwasu siarkowego. Podczas wkraplania kwasu utrzymuje się temperaturę w granicach -50÷-60°C. Całość miesza się jeszcze 20 godzin w temperaturze -50°C i 4 godziny w temperaturze 25°C, po czym filtruje i odparowuje na wyparce obrotowej. Pozostałość rozcieńcza się eterem dietylowym i zadaje 5% roztworem wodorowęglanu sodu. Organiczną fazę oddziela się, suszy i destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 20,8g (21%) nitrooctanu etylu.

Źródło przepisu preparatywnego: [24].

Metoda B:

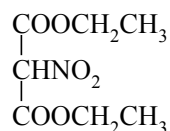


W 500cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, chłodnicę zwrotną zamkniętą suszką wypełnioną bezwodnym chlorkiem wapnia oraz wkraplacz sporządza się roztwór zawierający 8cm³ kwasu trifluorooctowego, 0,05g mocznika i 3cm³ 90% nadtlenu wodoru w 50cm³ chloroformu, po czym wprowadza roztwór 9g oksymu karboetoksyacetaldehydu w 20cm³ chloroformu. Po wprowadzeniu roztworu oksymu temperatura wewnątrz kolby rośnie do ok. 55-60°C. Gdy temperatura wewnątrz kolby zacznie spadać, wprowadza się 200cm³ chlorku metylenu. Fazę organiczną oddziela się, suszy nad bezwodnym siarczanem magnezu, po czym odparowuje na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 3g (40%) nitrooctanu etylu

Źródło przepisu preparatywnego: [25].

[I/011]

NITROMALONIAN DIETYLU



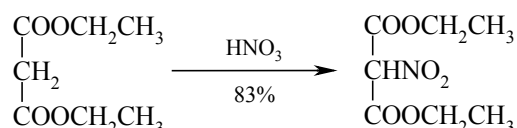
C₇H₁₁NO₆

CAS: 603-67-8

MW: 105,17; t_w [27]: 94-96°C/0,5-1mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [4]: 5,87 (s, 1H), 4,14 (q, 4H), 1,22 (t, 6H)

Otrzymywanie:



W 750cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i chłodnicę zwrotną umieszcza się 80g malonianu dietylu. Następnie, utrzymując wewnątrz kolby temperaturę 15-20°C wkrapla się 276g 90% kwasu azotowego. Całość miesza się jeszcze 2,5 godziny w temperaturze 12-19°C i kolejne 2,5 godziny w temperaturze 19-26°C, po czym wylewa do 1000cm³ zimnej wody z lodem. Organiczną fazę ekstrahuje się dwiema porcjami (odpowiednio 200cm³ i 100cm³) toluenu. Toluenowy ekstrakt przemywa się 5% wodnym roztworem mocznika, suszy i oddestylowuje rozpuszczalnik. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 85,1g (83%) nitromalonianu dietylu.

Źródło przepisu preparatywnego: [27]

[I/012]

TRINITROMETAN



CHN₃O₆

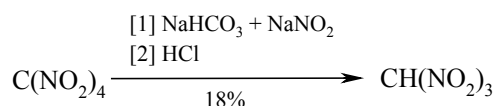
CAS: 517-25-9

MW: 151,035 ; d³⁰ [28]: 1,6136g/cm³; t_f [29]: 25,3°C

¹H NMR (CDCl₃) [30]: 7,40 (s, 1H)

Otrzymywanie:

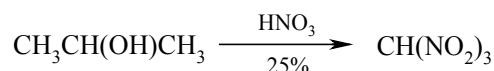
Metoda A:



W 500cm³ trójszyjnej kolbie kulistej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną zamkniętą suszką z chlorkiem wapnia oraz mieszadło mechaniczne umieszcza się 62g azotanu (III) sodu, 76g wodorowęglanu sodu, 150cm³ wody i 150cm³ metanolu. Następnie, intensywnie mieszając zawartość kolby ogrzewa się do temperatury 45-50°C, po czym wkrapla 157g tetranitrometanu z taką szybkością, by temperatura nie przekroczyła 50°C. Całość miesza się jeszcze przez 3h w temperaturze 50°C, chłodzi do temperatury pokojowej i filtruje. Do tak uzyskanego roztworu soli nitroformu wprowadza się intensywnie mieszając 250cm³ stężonego kwasu solnego. Organiczną fazę ekstrahuje się sześcioma 150cm³ porcjami chlorku metylenu. Ekstrakty łączy się, suszy nad bezwodnym siarczanem wapnia, a następnie odparowuje rozpuszczalnik na wyparce obrotowej. Otrzymuje się 22g (18%) trinitrometanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [31]

Metoda B:



W 150cm³ kolbie kulistej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem hydraulicznym i termometr umieszcza się 70cm³ dymiącego kwasu azotowego, a następnie ogrzewa do temperatury 60°C. Następnie, utrzymując temperaturę 60°C wkrapla się 10cm³ alkoholu izopropylowego intensywnie mieszając zawartość kolby. Po wkropleniu alkoholu całość ogrzewa się w temperaturze 70°C przez 2 godziny i chłodzi do

temperatury pokojowej. Organiczną fazę ekstrahuje się sześcioma 15cm³ porcjami chlorku metylenu. Ekstrakty łączy się, suszy nad bezwodnym siarczanem wapnia, a następnie odparowuje rozpuszczalnik na wyparce obrotowej. Otrzymuje się 5g (25%) trinitrometanu. Źródło przepisu preparatywnego: [32]

[I/013]

TETRANITROMETAN



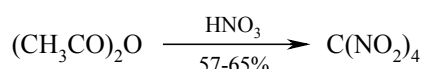
CN₄O₈

CAS: 91452-24-3

MW: 196,044; d²⁵ [33]: 1,6229g/cm³; t_f [34]: 14°C; t_w [35]: 34-35°C/20mmHg

Otrzymywanie:

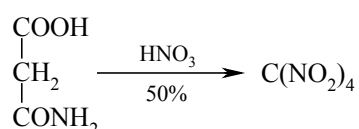
Metoda A:



W 250cm³ trójściennej kolbie kulistej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną zamkniętą suszką z chlorkiem wapnia oraz mieszadło mechaniczne umieszcza się 31,5g 100% kwasu azotowego. Następnie, utrzymując za pomocą łaźni lodowej temperaturę wewnątrz kolby poniżej 10°C, wkrapla się bardzo powoli 51g bezwodnika octowego. Podczas wprowadzania bezwodnika octowego mieszaninę reakcyjną należy intensywnie mieszać. Po wprowadzeniu całej jego ilości usuwa się łaźnię lodową tak, by zawartość kolby powoli osiągnęła temperaturę pokojową. Całość pozostawia się w temperaturze pokojowej na 7dni, a następnie wlewa do 300cm³ wodypo czym poddaje destylacji z parą wodną. Tetranitrometan gromadzi się w pierwszych kilkudziesięciu cm³ destylatu. Zawarty w górnej warstwie produkt oddziela się za pomocą rozdzielacza, przemywa wodą i suszy bezwodnym siarczanem sodu. Otrzymuje się 14-16g (57-65%) tetranitrometanu o czystości pozwalającej na zastosowanie go w dalszych syntezach.

Źródło przepisu preparatywnego: [36]

Metoda B:



W 750cm³ kolbie kulistej zaopatrzonej we wkrapłacz oraz termometr i umieszczonej na łaźni lodowej sporządza się mieszaninę nitrującą z 240cm³ dymiącego kwasu azotowego i 180cm³ 20% oleum. Podczas sporządzania mieszaniny utrzymuje się wewnątrz kolby temperaturę poniżej 5°C, po czym powoli doprowadza się ją do temperatury pokojowej. Osobno sporządza się roztwór 61g monoamidu kwasu malonowego w 120cm³ stężonego kwasu siarkowego. Następnie roztwór ten powoli wkrapla się do mieszaniny nitrującej pilnując, by temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 65°C. Zawartość kolby miesza się jeszcze 60minut w temperaturze 65°C, a później kolejne 5 godzin w temperaturze 60°C. Następnie kolbę chłodzi się na łaźni lodowej, po czym jej zawartość wylewa na 1200cm³ wody z drobno pokruszonym lodem. Górną, organiczną warstwę oddziela się, przemywa sześcioma 35cm³ porcjami wody i dwiema 30cm³ porcjami stężonego kwasu siarkowego, a następnie suszy nad bezwodnym siarczanem sodu. Otrzymuje się 58g (50%) tetranitrometanu o czystości pozwalającej na zastosowanie go w dalszych syntezach.

Źródło przepisu preparatywnego: [31]

[II/001]

NITROETAN



$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$

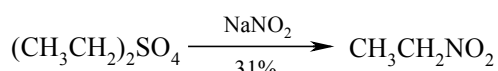
CAS: 79-24-3

MW: 75,07; d^{20} [37]: 1,051g/cm³; t_w [37]: 114-116°C

¹H NMR (CDCl₃) [4]: 4,43 (q, 2H), 1,58 (t, 3H)

Otrzymywanie:

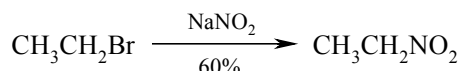
Metoda A



W 500cm³ kolbie dwuszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną umieszcza się 120g siarczanu dietylu oraz roztwór 120g azotanu (III) sodu w 160cm³ wody. Całość miesza się przez 20 godzin, po czym oddziela górną fazę organiczną, suszy nad chlorkiem wapnia i destyluje pod ciśnieniem 14mmHg zbierając frakcję wrzącą do 60°C. W wyniku powtórnej destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym uzyskuje się czysty produkt. Otrzymuje się 17,7g (31%) nitroetanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [37]

Metoda B

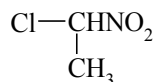


W 1000cm³ zlewce umieszcza się 32,5g bromku etylu po czym wprowadza roztwór 36g azotanu (III) sodu w 600cm³ dimetyloformamidu. Całość intensywnie miesza się przez 6 godzin utrzymując za pomocą łaźni wodnej temperaturę 20-25°C, po czym zawartość zlewki wylewa się do 2500cm³ zlewki zawierającej 1500cm³ wody z lodem oraz 100cm³ eteru naftowego. Eterową frakcję oddziela się, a fazę wodną ekstrahuje czterema 100cm³ porcjami eteru naftowego. Eterowe roztwory łączy się, przemywa czterema 75cm³ porcjami wody, po czym suszy nad siarczanem magnezu. Eter oddestylowuje się na wyparce obrotowej, a pozostałość destyluje pod ciśnieniem atmosferycznym. Otrzymuje się 14,6g (60%) nitroetanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [38]

[II/002]

1-CHLORO-1-NITROETAN



$\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2\text{Cl}$

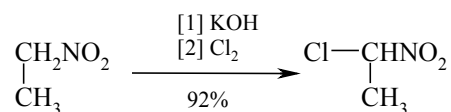
CAS: 598-92-5

MW: 109,512; d^{20} [39]: 1,2759g/cm³; t_w [40]: 52°C/45mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [41]: 5,93 (q, 1H), 2,02 (d, 3H)

Otrzymywanie:

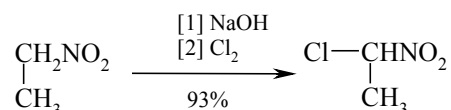
Metoda A:



W 500cm³ kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wkraplacz zaopatrzony w płaszcz chłodzący wypełniony suchym lodem i sięgającą dna rurkę, przez którą przepuszcza się gazowy azot, sporządza się roztwór 22,2g wodorotlenku potasu w 150cm³ wody. Kolbę schładza się do temperatury 25°C i wkrapla powoli 24cm³ nitroetanu. Osobno sporządza się roztwór 60g chloru w 50cm³ chlorku metylenu i umieszcza w schłodzonym wkraplaczu. Następnie, intensywnie mieszając zawartość kolby wkrapla się w ciągu kilku minut roztwór chloru. Organiczną warstwę szybko oddziela się, a wodną ekstrahuje 50cm³ chlorku metylenu. Organiczne roztwory łączy się, suszy nad siarczanem magnezu, a następnie odparowuje rozpuszczalnik na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod ciśnieniem 45mmHg. Otrzymuje się 36,5g (92%) 1-chloro-1-nitroetanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [40]

Metoda B:

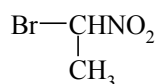


W 1000cm³ płuczce zaopatrzonej w termometr sporządza się roztwór 90g wodorotlenku sodu w 650cm³ wody. Po rozpuszczeniu się wodorotlenku płuczkę schładza się na łaźni lodowej do 0°C, po czym wprowadza 170,8cm³ nitroetanu i 70g chlorku sodu, mieszając jej zawartość za pomocą mieszadła magnetycznego. Następnie przez płuczkę przepuszcza się przez godzinę strumień gazowego chloru, utrzymując w jej wnętrzu temperaturę poniżej 5°C. Po zakończeniu dozowania chloru płuczkę ogrzewa się do 20°C i szybko oddziela się organiczną warstwę. Warstwę wodną ekstrahuje się 50cm³ chlorku metylenu. Organiczne roztwory łączy się, suszy nad siarczanem magnezu, a następnie odparowuje rozpuszczalnik na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod ciśnieniem 45mmHg. Otrzymuje się 244g (93%) 1-chloro-1-nitroetanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [42]

[II/003]

1-BROMO-1-NITROETAN



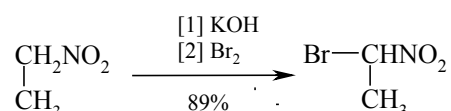
C₂H₄NO₂Br

CAS: 563-97-3

MW: 153,963; d²⁰ [39]: 1,7420g/cm³; t_w [40]: 48°C/11mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [41]: 6,37 (q, 1H), 2,33 (d, 3H)

Otrzymywanie:



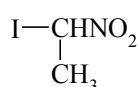
W 100cm³ kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wkraplacz z płaszczem chłodzącym wypełnionym suchym lodem i sięgającą dna rurkę, przez którą przepuszcza się

gazowy azot, sporządza się roztwór 2,1g wodorotlenku potasu w 30cm³ wody i 10cm³ metanolu. Kolbę schładza do temperatury 25°C i wkrapla powoli 2,3cm³ nitroetanu. Osobno sporządza się roztwór 4,9g bromu w 50cm³ chlorku metylenu i umieszcza w schłodzonym wkraplaczu. Następnie, intensywnie mieszając zawartość kolby wkrapla się w ciągu kilku minut roztwór bromu. Organiczną warstwę szybko oddziela się, a wodną ekstrahuje 20cm³ chlorku metylenu. Organiczne roztwory łączy się, przemywa 20cm³ wody, suszy nad siarczanem magnezu, a następnie odparowuje rozpuszczalnik na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod ciśnieniem 11mmHg. Otrzymuje się 4,4g (89%) 1-bromo-1-nitroetanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [40]

[II/004]

1-JODO-1-NITROETAN



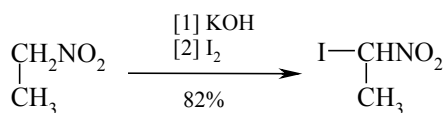
C₂H₄NO₂I

CAS: 51771-09-6

MW: 200,964; t_w [41]: 75-78°C/0,4mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [41]: 6,37 (q, 1H), 2,33 (d, 3H)

Otrzymywanie:

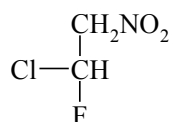


W 150cm³ kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wkrapłacz zaopatrzonej w płaszcz chłodzący wypełniony suchym lodem i sięgającą dna rurkę, przez którą przepuszcza się gazowy azot, sporządza się roztwór 3,7g wodorotlenku potasu w 40cm³ wody. Kolbę owija się ciemną tkaniną, a następnie schładza na łaźni lodowej jej zawartość do temperatury 0°C. Osobno sporządza się roztwór 16,6g drobno sproszkowanego jodu w 50cm³ chlorku metylenu i umieszcza w schłodzonym wkraplaczu. Następnie, intensywnie mieszając zawartość kolby, wkrapla się w ciągu około 3minut roztwór jodu. Organiczną warstwę szybko oddziela się, a wodną ekstrahuje 20cm³ chlorku metylenu. Organiczne roztwory łączy się, suszy nad siarczanem magnezu, a następnie odparowuje rozpuszczalnik pod ciśnieniem 50mmHg. Pozostałość destyluje się pod ciśnieniem 0,4mmHg. Otrzymuje się 10,9g (82%) 1-jodo-1-nitroetanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [40]

[II/005]

1-FLUORO-1-CHLORO-2-NITROETAN



C₂H₃NO₂FCl

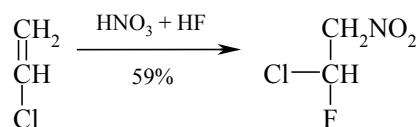
CAS: 461-70-1

MW: 127,503; d²⁰ [43]: 1,4740/cm³; t_w [43]: 64-67°C/30mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [30]: 5,80 (t, 1H), 4,95 (d, 2H)

Otrzymywanie:

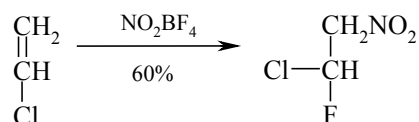
Metoda A:



W stalowym reaktorze sporządza się mieszaninę 300cm³ bezwodnego fluorowodoru oraz 130cm³ 100% kwasu azotowego. Całość chłodzi się do -60°C a następnie, intensywnie mieszając zawartość reaktora, wkrapla w ciągu 90 minut 175g chlorku winylu. Po zakończeniu dozowania chlorku winylu zawartość kolby miesza się jeszcze przez godzinę, po czym traktuje lodem. Organiczną warstwę oddziela się, a wodną ekstrahuje dziesięciokrotnie eterem dietylowym. Organiczną fazę i eterowe ekstrakty łączy się, suszy nad bezwodnym chlorkiem wapnia po czym oddestylowuje eter na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 208,6g (59%) 1-fluoro-1-chloro-2-nitroetanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [43]

Metoda B:

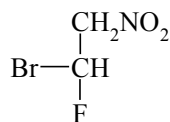


W trójzszyjnej kolbie umieszczonej na łaźni aceton/suchy lód i zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne oraz kapilarę sięgającą dna przez, którą przepuszczany jest gazowy azot sporządza się roztwór 1,25g chlorku winylu w 10cm³ chlorku metylenu. Następnie, utrzymując wewnątrz kolby temperaturę -30÷-40°C i intensywnie mieszając zawartość kolby wprowadza się suspensję 2,8g tetrafluoroboranu nitroniowego w 30cm³ ciekłego ditlenku siarki. Całość miesza się jeszcze 45-60 minut w temperaturze -30÷-40°C aż do uzyskania klarownej mieszaniny, po czym zadaje 50cm³ heksanu i 50cm³ wody. Organiczną warstwę oddziela się, a wodną ekstrahuje dwiema 10cm³ porcjami heksanu. Organiczną fazę i ekstrakty łączy się, suszy nad bezwodnym siarczanem sodu po czym oddestylowuje heksan na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 1,5g (60%) 1-fluoro-1-chloro-2-nitroetanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [44]

[II/006]

1-FLUORO-1-BROMO-2-NITROETAN

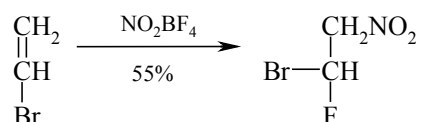


C₂H₃NO₂FBr

MW: 171,954; t_w [43]: 48-49°C/10mmHg

¹H NMR (CCl₄) [44]: 6,86 (m, 1H), 4,72 (m, 2H)

Otrzymywanie:

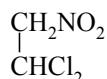


W trójszyjnej kolbie umieszczonej na łaźni aceton/suchy lód i zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne oraz kapilarę sięgającą dna, przez którą przepuszczany jest gazowy azot sporządza się roztwór 2,15g bromku winylu w 10cm³ chlorku metylenu. Następnie, utrzymując wewnątrz kolby temperaturę -30÷-40°C i intensywnie mieszając zawartość kolby, wprowadza się suspensję 2,8g tetrafluoroboranu nitroniowego w 30cm³ ciepłego ditlenku siarki. Całość miesza się jeszcze 45-60 minut w temperaturze -30÷-40°C, aż do uzyskania klarownej mieszaniny, po czym zadaje 50cm³ heksanu i 50cm³ wody. Organiczną warstwę oddziela się a wodną ekstrahuje dwiema 10cm³ porcjami heksanu. Organiczną fazę i ekstrakty łączy się, suszy nad bezwodnym siarczanem sodu, po czym oddestylowuje heksan na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 1,9g (55%) 1-fluoro-1-bromo-2-nitroetanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [44]

[II/007]

1,1-DICHLORO-2-NITROETAN



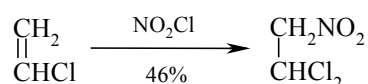
C₂H₃NO₂Cl₂

CAS: 56813-76-4

MW: 143,957; d²⁵ [45]: 1,432; t_w [46]: 69°C/17mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [46]: 5,00 (d, 2H), 6,35 (1, 1H)

Otrzymywanie:

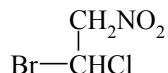


W 150cm³ kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wkraplacz z płaszczem chłodzącym wypełnionym suchym lodem i termometr sporządza się roztwór 5,2g chlorku winylu w 100cm³ acetonitrylu. Do kolby następnie wprowadza się 1g bezwodnego chloru litu oraz 1g chlorku miedzi (I). Kolbę schładza się za pomocą łaźni wypełnionej mieszaniną aceton/suchy lód do temperatury -5°C i wkrapla powoli 9g świeżo zsyntezowanego chlorku nitrylu. Po wkropleniu chlorku nitrylu całość miesza się jeszcze 1h w temperaturze -5°C, a następnie jeszcze 24h w temperaturze 25°C. Następnie zawartość kolby filtruje się, odparowuje rozpuszczalnik, a pozostałość rozpuszcza w 100cm³ eteru dietylowego. Eterowy roztwór filtruje się, przemywa wodą, suszy nad siarczanem magnezu. Eter odparowuje się, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 5,5g (46%) 1,1-dichloro-2-nitroetanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [46]

[II/008]

1-BROMO-1-CHLORO-2-NITROETAN

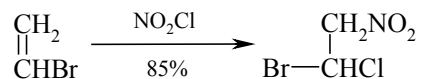


$\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2\text{ClBr}$

CAS: 99584-59-5

MW: 188,408; d^{20} [47]: 1,861g/cm³; t_w [48]: 76-77°C/15mmHg

Otrzymywanie:

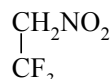


W 50cm³ kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, wkraplacz z płaszczem chłodzącym wypełnionym suchym lodem i termometr umieszcza się 10g bromku winylu. Kolbę schładza się za pomocą łaźni wypełnionej mieszaniną aceton/suchy lód do temperatury poniżej 0°C i wkrapla powoli 8,2g świeżo zsyntezowanego chlorku nitrylu. Po wkropleniu chlorku nitrylu całość miesza się jeszcze kilka godzin w temperaturze 0°C, po czym destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 15,7g (85%) 1-bromo-1-chloro-2-nitroetanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [46]

[II/009]

1,1,1-TRIFLUORO-2-NITROETAN



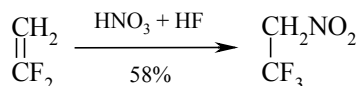
$\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}_2\text{F}_3$

CAS: 819-07-8

MW: 129,039; d^{20} [43]: 1,5122g/cm³; t_w [43]: 43°C/106mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [30]: 4,38 (s, 2H)

Otrzymywanie:

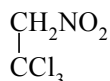


W stalowym reaktorze sporządza się mieszaninę 600cm³ bezwodnego fluorowodoru oraz 240cm³ 100% kwasu azotowego. Całość chłodzi się do -60°C, a następnie przez 50 minut przez reaktor przepuszcza się 1,1-difluoroeten z prędkością 150dm³/h. Po zakończeniu dozowania 1,1-difluoroetenu mieszaninę zadaje się 3000g lodu. Organiczną warstwę oddziela się, a wodną ekstrahuje trzykrotnie eterem dietylowym. Organiczną fazę i eterowe ekstrakty łączy się, suszy nad bezwodnym chlorkiem wapnia, po czym oddestylowuje eter na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 400g (58%) 1,1,1-trifluoro-2-nitroetanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [43]

[II/010]

1,1,1-TRICHLORO-2-NITROETAN



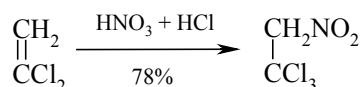
$\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}_2\text{Cl}_3$

CAS: 64326-81-4

MW: 178,402; d^{25} [45]: 1,608g/cm³; t_w [49]: 82,5-84°C/24mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [49]: 5,26 (s, 2H),

Otrzymywanie:

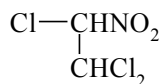


W 250cm³ kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wkraplacz i termometr umieszcza się 55,8cm³ stężonego kwasu solnego oraz 41,5cm³ 70% kwasu azotowego. Następnie, utrzymując wewnątrz kolby temperaturę 17-25°C wkrapla się 49g 1,1-dichloroetenu. Całość miesza się jeszcze 1,5h w temperaturze pokojowej. Organiczną warstwę oddziela się, przemywa 45cm³ wody po czym rozpuszcza w 150cm³ eteru dietylowego i suszy nad siarczanem magnezu. Następnie eter odparowuje się, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 69,8g (78%) 1,1,1-trichloro-2-nitroetanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [49]

[II/011]

1,1,2-TRICHLORO-2-NITROETAN

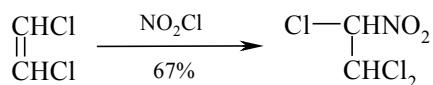


$\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}_2\text{Cl}_3$

CAS: 66948-97-8

MW: 178,402; d^{25} [47]: 1,6g/cm³; t_w [48]: 63°C/18mmHg

Otrzymywanie:

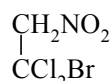


W 50cm³ kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, wkraplacz z płaszczem chłodzącym wypełnionym suchym lodem i termometr umieszcza się 19g 1,2-dichloroetenu. Kolbę schładza się za pomocą łaźni wypełnionej mieszaniną aceton/suchy lód do temperatury poniżej 0°C i wkrapla powoli 4,5g świeżo zsyntezowanego chlorku nitrylu. Po wkropleniu chlorku nitrylu całość miesza się jeszcze kilka godzin w temperaturze 0°C, ogrzewa 2-3 godziny w temperaturze 100°C, po czym destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 23,4g (67%) 1,1,2-trichloro-2-nitroetanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [48]

[II/012]

1,1-DICHLORO-1-BROMO-2-NITROETAN



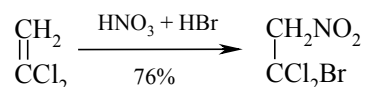
$\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}_2\text{Cl}_2\text{Br}$

CAS: 97987-61-6

MW: 222,853; d^{25} [45]: 1,928g/cm³; t_w [49]: 92-93°C/25mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [49]: 5,33 (s, 2H),

Otrzymywanie:

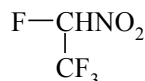


W 250cm³ kolbie trój szyjnej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wkraplacz i termometr umieszcza się 6,4cm³ 47% kwasu bromowodorowego oraz 3,2cm³ 70% kwasu azotowego. Następnie, utrzymując wewnątrz kolby temperaturę 17-25°C, wkrapla się 4,9g 1,1-dichloroetenu. Całość miesza się jeszcze 2h w temperaturze pokojowej. Organiczną fazę ekstrahuje się chloroformem a uzyskany ekstrakt suszy nad siarczanem magnezu. Następnie chloroform odparowuje się, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 8,5g (76%) 1,1-dichloro-1-bromo-2-nitroetanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [49]

[II/013]

1,1,1,2-TETRAFLUORO-2-NITROETAN



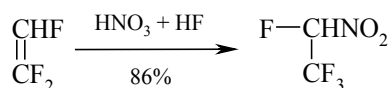
$\text{C}_2\text{HNO}_2\text{F}_4$

CAS: 1967-10-4

MW: 147,029; d^{20} [43]: 1,5552g/cm³; t_w [43]: 56°C

¹H NMR (CDCl₃) [30]: 6,40 (s, 1H)

Otrzymywanie:

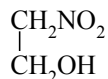


W stalowym reaktorze sporządza się mieszaninę 300cm³ bezwodnego fluorowodoru oraz 95cm³ 100% kwasu azotowego. Całość chłodzi się do -60°C, a następnie przez 2 godziny przez reaktor przepuszcza się 1,1,2-trifluoroeten z prędkością 15dm³/h. Po zakończeniu dozowania 1,1,2-trifluoroetenu mieszaninę zadaje się lodem. Organiczną warstwę oddziela się, a wodną ekstrahuje eterem dietylowym. Organiczną fazę i eterowe ekstrakty łączy się, suszy nad bezwodnym chlorkiem wapnia, po czym oddestylowuje eter na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 252g (86%) 1,1,1,2-tetrafluoro-2-nitroetanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [43]

[II/014]

2-NITROETAN-1-OL



C₂H₅NO₃

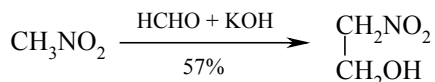
CAS: 625-48-9

MW: 91,0666; t_w [50]: 94°C/10mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [4]: 4,55 (m, 2H), 4,14 (m, 2H), 3,39 (t, 1H)

Otrzymywanie:

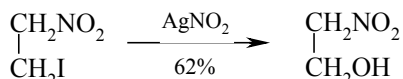
Metoda A



W 250cm³ zlewce sporządza się suspensję 5,8g paraformu w 100cm³ nitrometanu. Całość ogrzewa się do 60°C i intensywnie mieszając wprowadza roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 0,1g wodorotlenku potasu w 0,5cm³ wody. Utrzymując temperaturę 60°C całość miesza się intensywnie jeszcze przez 6 godzin, a następnie podnosi temperaturę do 70°C i miesza kolejną godzinę. Otrzymaną homogeniczną mieszaninę pozostawia się na 18h w zamkniętej kolbie schłodzonej do 5°C. Następnie całość zakwasza się roztworem uzyskanym przez zmieszanie 0,18g 95% kwasu siarkowego z 0,2cm³ wody, filtruje i oddestylowuje nieprzereagowany nitrometan na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskuje się 10g (57%) 2-nitroetan-1-olu.

Źródło przepisu preparatywnego: [50]

Metoda B

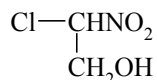


W 500cm³ kolbie trójzłojnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło mechaniczne sporządza się roztwór 42cm³ 2-jodoetan-1-olu w 150cm³ eteru dietylowego. Do roztworu tego wprowadza się małymi porcjami 100g azotanu (III) srebra, intensywnie mieszając zawartość kolby. Następnie całość ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez 3 godziny, schładza i filtruje celem oddzielenia soli srebra. Eter odparowuje się na wyparce obrotowej a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 30,4g (62%) 2-nitroetan-1-olu.

Źródło przepisu preparatywnego: [51]

[II/015]

1-CHLORO-1-NITROETAN-2-OL



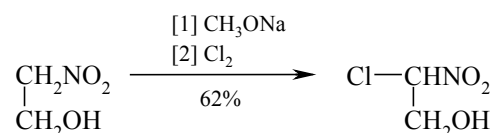
C₂H₄NO₃Cl

CAS: 62635-34-1

MW: 125,512; d²⁰ [52]: 1,4934g/cm³; t_w [52]: 90°C/4-5mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [4]: 5,90 (dd, 1H), 4,59 (dd, 1H), 4,24 (dd, 1H), 2,39 (s, 1H)

Otrzymywanie:

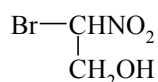


W zlewce chłodzonej na łaźni lodowej umieszcza się 45g 2-nitroetan-1-olu, a następnie intensywnie mieszając i utrzymując temperaturę poniżej 0°C dodaje się po kropli roztwór metanolanu sodu, otrzymany w wyniku rozтворzenia 11,4g sodu w 180cm³ bezwodnego metanolu. Po wprowadzeniu roztworu metanolanu całość miesza się jeszcze 2h w temperaturze -5°C÷5°C. Wytrącającą się białą sól sodową odfiltrowuje się, przemywa eterem dietylowym i suszy w eksykatorze nad kwasem siarkowym. W 400cm³ zlewce sporządza się suspensję tak otrzymanej soli w 200cm³ eteru dietylowego i chłodzi na łaźni lodowej do temperatury 0°C. Następnie, intensywnie mieszając zawartość zlewki, wkrapla się powoli roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 25g gazowego chloru w 530cm³ czterochloru węgla. Po wkropleniu roztworu chloru całość miesza się 24h w temperaturze pokojowej, filtruje i odparowuje eter. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 48g (62%) 1-chloro-1-nitroetan-2-olu

Źródło przepisu preparatywnego: [4]

[II/016]

1-BROMO-1-NITROETAN-2-OL



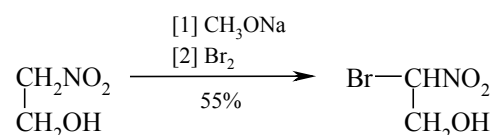
C₂H₄NO₃Br

CAS: 5437-60-5

MW: 169,963; d²⁰ [52]: 1,9201g/cm³; t_w [53]: 112°C/15mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [4]: 5,97 (dd, 1H), 4,26 (dd, 1H), 4,10 (dd, 1H), 2,31 (s, 1H)

Otrzymywanie:

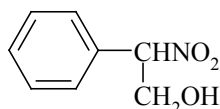


W zlewce chłodzonej na łaźni lodowej umieszcza się 45g 2-nitroetan-1-olu, a następnie intensywnie mieszając i utrzymując temperaturę poniżej 0°C dodaje się po kropli roztwór metanolanu sodu, otrzymany w wyniku rozтворzenia 11,4g sodu w 180cm³ bezwodnego metanolu. Po wprowadzeniu roztworu metanolanu całość miesza się jeszcze 2h w temperaturze -5°C÷5°C. Wytrącającą się białą sól sodową odfiltrowuje się, przemywa eterem dietylowym i suszy w eksykatorze nad kwasem siarkowym. W 400cm³ zlewce sporządza się suspensję tak otrzymanej soli w 200cm³ eteru dietylowego i chłodzi na łaźni lodowej do temperatury 0°C. Następnie, intensywnie mieszając zawartość zlewki, wkrapla się powoli 24cm³ bromu. Po wkropleniu bromu całość miesza się 24h w temperaturze pokojowej, filtruje i odparowuje eter. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 46,5g (55%) 1-bromo-1-nitroetan-2-olu

Źródło przepisu preparatywnego: [53]

[II/017]

1-FENYLO-1-NITROETAN-2-OL



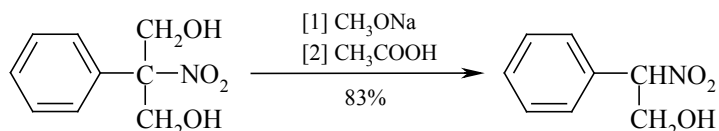
C₈H₉NO₃

CAS: 21069-29-4

MW: 167,164; t_f [54]: 75-76°C

¹H NMR (CDCl₃) [4]: 7,44 (m, 5H), 5,64 (dd, 1H), 4,76 (s, 1H), 4,52 (dd, 1H), 3,97 (dd, 1H)

Otrzymywanie:

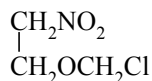


W 600cm³ zlewce umieszcza się 20g 2-fenylo-2-nitropropano-1,3-diolu. Zawartość zlewki chłodzi się na łaźni lodowej do temperatury 0-5°C po czym, intensywnie mieszając, wkrapla roztwór uzyskany przez rozтворzenie 23g sodu w 315cm³ metanolu. Po zakończeniu wkrapiania całość miesza się jeszcze przez 20min, po czym odfiltruje na lejku sitowym wytrącającą się sól sodową. Sól przemywa się 50cm³ eteru dietylowego, a następnie wprowadza małymi porcjami do zlewki zawierającej 7,25cm³ lodowatego kwasu octowego, 50cm³ eteru dietylowego, 46,5cm³ wody i 1g mocznika. Podczas wprowadzania soli zawartość zlewki należy intensywnie mieszać i chłodzić za pomocą łaźni lodowej tak, by utrzymać temperaturę 0-5°C. Po wprowadzeniu całej ilości soli zawartość zlewki miesza się jeszcze przez 15minut. Następnie warstwę eterową oddziela się, a wodną ekstrahuje dwiema 50cm³ porcjami eteru dietylowego. Roztwory eterowe łączy się, przemywa 10cm³ nasyconego roztworu wodorowęglanu sodu i 50cm³ wody, a następnie suszy siarczanem magnezu. Po odparowaniu eteru uzyskuje się białą masę, która szybko krystalizuje. Powstające kryształy przemywa się eterem naftowym i suszy. Otrzymuje się 14,1 (83%) 1-fenylo-1-nitroetan-2-olu

Źródło przepisu preparatywnego: [54]

[II/018]

2-CHLOROMETOKSY-1-NITROETAN

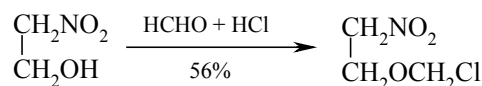


C₃H₆NO₃Cl

CAS: 54266-58-9

MW: 139,539; t_w [55]: 72°C/0,1mmHg

Otrzymywanie:

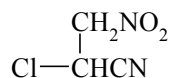


W płuczce sporządza się mieszaninę 50g 2-nitroetan-1-olu, 16,5g paraformu oraz 15,2g chlorku wapnia. Następnie, utrzymując wewnątrz płuczki temperaturę 0-10°C i intensywnie mieszając jej zawartość przepuszcza się przez uzyskaną suspensję 13-15dm³ gazowego, suchego chlorowodoru. W zlewce sporządza się suspensję 5,8g paraformu w 100cm³

nitrometanu. Uzyskaną masę filtruje się po czym destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskuje się 41,7g (56%) 2-chlorometoksy-1-nitroetanu.
Źródło przepisu preparatywnego: [55]

[II/019]

2-CYJANO-2-CHLORO-1-NITROETAN

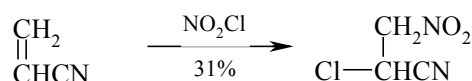


$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$

CAS: 98026-41-6

MW: 134,522; d^{25} [56]: 1,417g/cm³; t_w [56]: 82°C/1,5mmHg

Otrzymywanie:

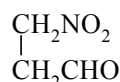


Do szklanej płuczki zawierającej 96g akrylonitrylu oziębionego do 0°C dozuje się w ciągu 6h 121g chlorku nitrylu. Mieszaninę reakcyjną chłodzi się za pomocą mieszaniny suchy lód/acetone. Po zakończeniu dozowania mieszaninę poreakcyjną powoli doprowadza się do temperatury pokojowej i miesza jeszcze przez 2 godziny. Nieprzereagowaną część chlorku nitrylu oraz zawarte w masie poreakcyjnej tlenki azotu usuwa się następnie na pompce wodnej. Rozdział produktów chlorowania i chloronitrowania uzyskuje się w wyniku destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem odbierając dwie frakcje o zakresie temperatur wrzenia t_w 57-80°C/6mmHg i 85-93°C/5mmHg. Frakcję drugą destyluje się ponownie. Otrzymuje się 62g (31%) 2-cyjano-2-chloro-1-nitroetanu.

Źródło przepisu preparatywnego: zmodyfikowana procedura z pracy [56]

[II/020]

3-NITROPROPANAL

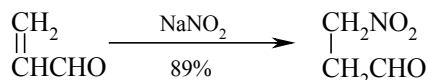


$\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_3$

CAS: 58657-26-4

MW: 103,078; d^{20} [57]: 1,3350g/cm³; t_w [57]: 75-76°C/5mmHg
¹H NMR (CDCl₃) [4]: 9,66 (t, 1H), 4,20 (t, 2H), 3,01 (m, 2H)

Otrzymywanie:



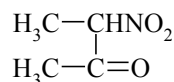
W 1000cm³ kolbie trójzszyjnej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, wkraplacz, termometr i sięgającą dna rurkę przez którą przepuszcza się gazowy azot sporządza się roztwór 43,5g azotanu (III) sodu w 125cm³ wody i 200cm³ tetrahydrofuranu. Zawartość kolby chłodzi się na łaźni lodowej do temperatury poniżej 0°C po czym, intensywnie mieszając, wkrapla 33,4cm³ akroleiny, a następnie 32,5cm³ lodowatego kwasu octowego. Całość miesza się jeszcze 3 godziny w temperaturze 0°C. Następnie do kolby wprowadza się 250cm³ octanu etylu i 100cm³ nasyconego roztworu wodorowęglanu sodu. Gdy wywiązywanie CO₂ zakończy się, warstwę organiczną oddziela się, a wodną ekstrahuje trzema 50cm³ porcjami octanu etylu. Ekstrakty łączy się z fazą organiczną, przemywa trzema 20cm³ porcjami nasyconego

roztworu chlorku sodu, suszy nad siarczanem magnezu po czym oddestylowuje rozpuszczalnik na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 46g (89%) 3-nitropropanalu.

Źródło przepisu preparatywnego: [58]

[II/021]

3-NITRO-2-BUTANON



$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_3$

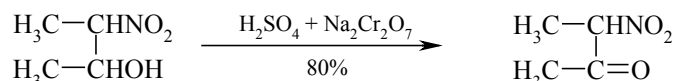
CAS: 13058-70-3

MW: 117,104; d^{20} [20]: 1,156g/cm³; t_w [20]: 71-75°C/9mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [59]: 5,3-5,2 (q, 1H), 2,25 (s, 3H), 1,7 (d, 3H)

Otrzymywanie:

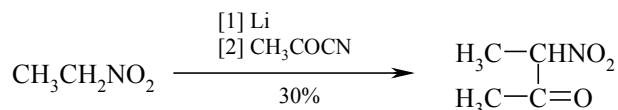
Metoda A:



W 1000cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w termometr i mieszadło mechaniczne umieszcza się 111g 3-nitrobutan-2-olu, 150g dichromianu sodu oraz 100cm³ wody. Następnie w ciągu 6 godzin wkrapla się schłodzony do 0°C roztwór 98cm³ stężonego kwasu siarkowego w 46cm³ wody intensywnie mieszając mieszaninę reakcyjną. Podczas wkraplania kwasu zawartość kolby należy chłodzić tak, by temperatura w jej wnętrzu wynosiła 10-20°C. Całość miesza się jeszcze 2 godziny po czym dodaje 300cm³ wody i oddziela wydzielającą się oleistą masę. Po wysuszeniu na powietrzu surowy produkt destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 90g (80%) 3-nitro-2-butanonu.

Źródło przepisu preparatywnego: [20]

Metoda B:

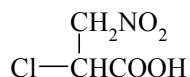


W 1000cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w termometr, wkraplacz i mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem hydraulicznym oraz suszkę wypełnioną wodorotlenkiem sodu rozтворя się 1,72g metalicznego litu w 400cm³ absolutnego alkoholu t-butyłowego, po czym wkrapla do kolby 20g nitroetanu. Do tak sporządzonej i intensywnie mieszanej suspensji wkrapla się następnie w ciągu 2 godzin 17g świeżo przedestylowanego cyjanku acetylu, po czym miesza całość jeszcze 4 godziny. Następnie mieszaninę reakcyjną zadaje się 100cm³ wody, 300cm³ eteru dietylowego, 18g kwasu octowego oraz 10g mocznika. Organiczną fazę oddziela się, a wodną ekstrahuje czterema 50cm³ porcjami eteru dietylowego. Ekstrakty i fazę organiczną łączy się, przemywa wodą, suszy nad bezwodnym siarczanem magnezu i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 11,6g (30%) 3-nitro-2-butanonu.

Źródło przepisu preparatywnego: [60]

[II/022]

KWAS 2-CHLORO-3-NITROPROPANOWY

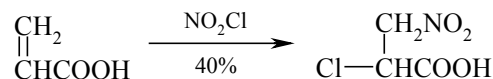


C₃H₄NO₄Cl

CAS: 74645-27-5

MW: 153,522; t_f [56]: 72-74°C

Otrzymywanie:



Do płuczki szklanej zawierającej 11,8g kwasu akrylowego ochłodzonej do 0°C za pomocą mieszaniny suchy lód/ aceton powoli dozuje się 15,6g chlorku nitrylu. Całość miesza się następnie przez godzinę za pomocą mieszadła magnetycznego, po czym usuwa nadmiar chlorku nitrylu pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskana syropowata masa powoli krystalizuje w temperaturze 0-5°C. Masę tę zadaje się benzenem i oddziela nierozpuszczalną gumowatą masę. Roztwór zateża się i schładza. Wytrącające się kryształy odfiltrowuje się i rekrytalizuje z benzenu. Otrzymuje się 11,4g (40%) estru etylowego kwasu 2-nitropropanowego.

Źródło przepisu preparatywnego: [56]

[II/023]

ESTER ETYLOWY KWASU 2-NITROPROPANOWEGO



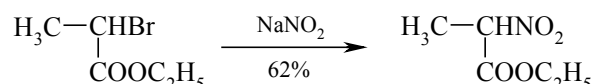
C₅H₉NO₄

CAS: 2531-80-8

MW: 147,13; d²⁵ [61]: 1,13g/cm³; t_w [61]: 55°C/1mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [62]: 5,18 (q, 1H), 4,26 (q, 2H), 1,77 (d, 3H), 1,28 (t, 3H)

Otrzymywanie:

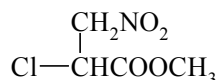


W 1000cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr umieszcza się 600cm³ dimetyloformamidu, 54,6g estru etylowego kwasu 2-bromopropanowego, 36g azotanu (III) sodu i 40g bezwodnego 1,3,5-trihydroksybenzenu (lub 52g dihydratu 1,3,5-trihydroksybenzenu). Całość schładza się do temperatury pokojowej, po czym miesza przez 2,5 godziny. Następnie zawartość kolby wylewa się do 1200cm³ wody, po czym ekstrahuje 300cm³ a następnie jeszcze czterema 100cm³ porcjami eteru dietylowego. Eterowe ekstrakty łączy się, suszy nad siarczanem magnezu i odparowuje na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 29,1g (62%) estru etylowego kwasu 2-nitropropanowego.

Źródło przepisu preparatywnego: [61]

[II/024]

**ESTER METYLOWY
KWASU 2-CHLORO-3-NITROPROPANOWEGO**

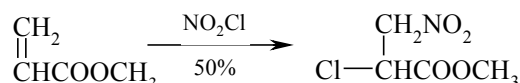


C₄H₆NO₄Cl

CAS: 6124-35-2

MW: 167,549; d²⁰ [56]: 1,389g/cm³; t_w [56]: 88°C/4mmHg

Otrzymywanie:

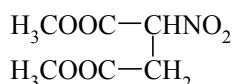


Do płuczki szklanej zawierającej 142g akrylanu metylu ochłodzonego do -5°C dodaje się 130g chlorku nitrylu w ciągu 6 godzin. Mieszaninę reakcyjną chłodzi się za pomocą mieszaniny suchy lód/acetone. Po zakończeniu dozowania mieszaninę poreakcyjną powoli doprowadza się do temperatury pokojowej i miesza jeszcze przez 2 godziny. Nieprzereagowaną część chlorku nitrylu oraz zawarte w masie poreakcyjnej tlenki azotu usuwa się następnie na pompce wodnej. Rozdział produktów chlorowania i chloronitrowania uzyskuje się w wyniku destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem odbierając dwie frakcje o zakresie temperatur wrzenia 43-82°C/18mmHg i 72-110°C/2-4mmHg. Frakcję drugą destyluje się ponownie. Otrzymuje się 132g (50%) estru metylowego kwasu 2-chloro-3-nitropropanowego

Źródło przepisu preparatywnego: zmodyfikowana procedura z pracy [56]

[II/025]

NITROBURSZTYNIAN DIMETYLU



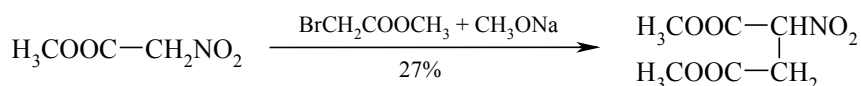
C₆H₉NO₆

CAS: 28081-31-4

MW: 191,141; t_w [63]: 85°C/0,07mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [4]: 5,24 (t, 1H), 3,75 (s, 3H), 3,68 (s, 3H), 3,38 (d, 2H)

Otrzymywanie:



W 1000cm³ kolbie kulistej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i chodnicę zwrotną zamkniętą suszką z chlorkiem wapnia umieszcza się 28,2g bromooctanu metylu, 500cm³ bezwodnego N,N-dimetyloacetamidu i 20g nitrooctanu metylu. Roztwór miesza się energicznie i szybko wprowadza roztwór uzyskany przez rozтворzenie 3,9g sodu w 140cm³ metanolu. Powstałą zawiesinę miesza się 16h w temperaturze pokojowej. Następnie zawartość kolby rozcieńcza się 200cm³ benzenu po czym wytrząsa z 800cm³ schłodzonej wody. Warstwę wodną oddziela się, zakwasza 2-3cm³ stężonego kwasu solnego, po czym ekstrahuje trzema 100cm³ porcjami benzenu. Ekstrakty łączy się z warstwą organiczną i suszy nad bezwodnym siarczanem sodu. Rozpuszczalnik oddestylowuje się na wyparce obrotowej, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 8,5g (27%) nitrobursztynianu dimetylu.

Źródło przepisu preparatywnego: [63]

[II/026]

1,1-DINITROETAN



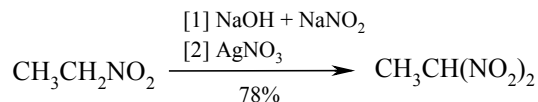
$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$

CAS: 600-40-8

MW: 120,065; d^{20} [64]: 1,355g/cm³; t_w [64]: 55-56°C/4,5mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [41]: 6,30 (q, 1H), 2,14 (d, 3H)

Otrzymywanie:

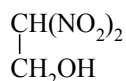


W 500cm³ kolbie zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr sporządza się roztwór 70,5g azotanu srebra w 120cm³ wody i wprowadza kilka kropli nasyconego wodnego roztworu wodorotlenku sodu (powinno pojawić delikatne się zmętnienie pochodzące od tlenku srebra). Do roztworu wprowadza się 130cm³ eteru dietylowego. Osobno sporządza się roztwór 8,5g wodorotlenku sodu i 4g azotanu (III) sodu w 80cm³ wody, do którego (chłodząc całość do temperatury poniżej 20°C) powoli dodaje się 15g nitroetanu. Tak sporządzoną mieszaninę wkrapla się następnie do roztworu azotanu srebra chłodząc go za pomocą łaźni lodowej tak, by podczas wkraplania temperatura utrzymywała się w granicach 0-5°C. Po zakończeniu wkraplania całość miesza się jeszcze 5minut, po czym usuwa łaźnię lodową i miesza kolejne 30minut. Następnie wytrącony osad odfiltrowuje się i przemywa 50cm³ mieszaniny benzen – eter dietylowy (1:1 obj.). Przesącz i roztwór uzyskany w wyniku przemywania osadu łączy się, suszy nad bezwodnym siarczanem magnezu i oddestylowuje eter dietylowy na wyparce obrotowej. Pozostałość poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 18,9g (78%) 1,1-dinitroetanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [64]

[II/027]

2,2-DINITROETAN-1-OL

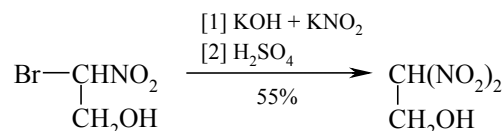


$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5$

CAS: 29609-98-1

MW: 136,064; t_t [65]: 2-3°C; t_w [65]: 50-60°C/0,2mmHg

Otrzymywanie:



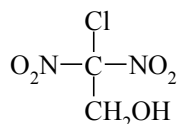
W 250cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w termometr, wkraplacz i mieszadło mechaniczne sporządza się roztwór 51g 2-bromo-2-nitroetanolu w 75cm³ metanolu. Następnie intensywnie mieszając i utrzymując temperaturę poniżej -5°C (za pomocą mieszaniny chłodzącej suchy lód + aceton) powoli dodaje się roztwór otrzymany w wyniku rozpuszczenia 31g azotanu (III) potasu w 45cm³ wody. Po zakończeniu wkraplania w ten sam sposób wprowadza się roztwór 27,5g wodorotlenku potasu w 20cm³ wody. W momencie gdy zawartość kolby zaczyna

krystalizować temperaturę w jej wnętrzu podnosi się do 7-10°C. Po wprowadzeniu całego roztworu wodorotlenku potasu całość schładza się do 0°C, a następnie odfiltrowuje się wydzieloną żółtą sól. Sól tę przemywa się 5cm³ metanolu a następnie wytrząsa przez 15minut z 45cm³. Tak oczyszczony osad ponownie odfiltrowuje się, przemywa dwiema 5cm³ porcjami zimnego metanolu i suszy w eksyktorze próżniowym. Suchy półprodukt wprowadza się następnie do 50cm³ wody z lodem o temperaturze 3°C po czym - intensywnie mieszając - wkrapla roztwór 1,6cm³ stężonego kwasu siarkowego w 15cm³ wody. Uzyskaną mieszaninę ekstrahuje się pięcioma 10cm³ porcjami eteru dietylowego. Eterowe ekstrakty łączy się i suszy nad bezwodnym siarczanem magnezu a następnie odparowuje eter na wyparce obrotowej ogrzewając kolbkę wodą o temperaturze nie przekraczającej 40°C. Pozostałość poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 12g (30%) 2,2-dinitroetanolu.

Źródło przepisu preparatywnego: [65]

[II/028]

2-CHLORO-2,2-DINITROETAN-1-OL

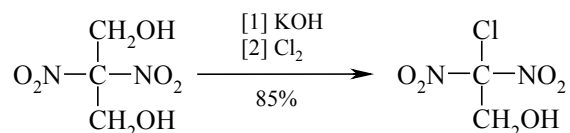


C₂H₃N₂O₅Cl

CAS: 918-53-6

MW: 170,509; t_f [66]: 40-42°C; t_w [66]: 68-70°C/3mmHg

Otrzymywanie:

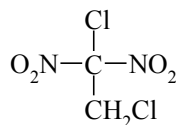


W 1000cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne i wkrapłacz sporządza się roztwór 166g 2,2-dinitropropano-1,3-diolu w 500cm³ etanolu. Następnie, utrzymując wewnątrz kolby temperaturę 0-5°C, wkrapla się roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 71,2g wodorotlenku potasu w 100cm³ wody. Całość miesza się jeszcze 15 godzin w temperaturze 0°C, po czym wytrącony osad soli potasowej 2,2-dinitroetan-1-olu odfiltrowuje się i przemywa etanolem a następnie eterem dietylowym. Następnie w 1500cm³ kolbie kulistej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i sięgającą dna rurkę do przepuszczania gazu sporządza się suspensję otrzymanej soli w 1000cm³ eteru dietylowego. Chłodząc zawartość kolby do temperatury -5÷-10°C przepuszcza się przezeń powoli gazowy chlor tak długo, aż zaniknie osad soli 2,2-dinitroetan-1-olu. Zawartość kolby filtruje się, a przesącz odparowuje do sucha na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 143g (85%) 2-chloro-2,2-dinitroetan-1-olu.

Źródło przepisu preparatywnego: [66]

[II/029]

1,2-DICHLORO-2,2-DINITROETAN

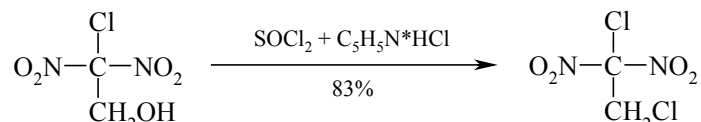


$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$

CAS: 4100-03-2

MW: 188,955; t_w [66]: 45-47°C/5mmHg

Otrzymywanie:

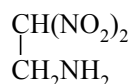


W 150cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne i wkraplacz sporządza się roztwór 36,3g 2-chloro-2,2-dinitretan-1-olu w 100cm³ eteru dietylowego. Całość ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną przez 6 godzin, wprowadzając w międzyczasie w kilku porcjach 1g chlorowodoru pirydyny. Następnie ogrzewanie kontynuuje się jeszcze przez 12 godzin, po czym oddestylowuje nadmiar chlorku tionylu na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 33,5g (83%) 1,2-dichloro-2,2-dinitroetanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [66]

[II/030]

2-AMINO-1,1-DINITROETAN

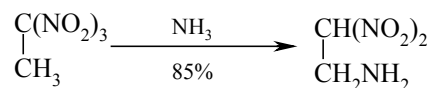


$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4$

CAS: 10119-99-0

MW: 135,079; t_t [67]: 122°C

Otrzymywanie:

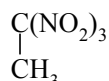


W 750cm³ płuczce sporządza się roztwór 66g 1,1,1-trinitroetanu w 500cm³ metanolu. Po czym przez 3 godziny przepuszcza przez płuczkę gazowy amoniak delikatnie chłodząc mieszaninę reakcyjną tak, by temperatura wewnątrz płuczki wynosiła 35-40°C. Wydzielające się kryształy odfiltruje się, przemywa eterem dietylowym i suszy. Z przesączu usuwa się, pod zmniejszonym ciśnieniem nadmiar amoniaku a otrzymany roztwór silnie chłodzi. Wydzielające się kryształy odfiltruje się. Łącznie otrzymuje się 11,9g (85%) 2-amino-1,1-dinitroetanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [67]

[II/031]

1,1,1-TRINITROETAN

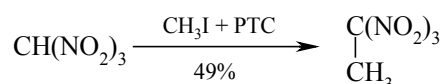


$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_6$

CAS: 595-86-8

MW: 165,062; t_f [68]: 57°C

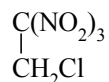
Otrzymywanie:



W okrągłodennej kolbce zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, termometr i wkraplacz sporządza się roztwór 0,2g wodorotlenku sodu w 2cm³ wody, po czym intensywnie mieszając i chłodząc zawartość kolby do temperatury poniżej 20°C powoli wkrapla 0,76g trinitrometanu. Po zakończeniu wkraplania do kolby wprowadza się 5cm³ jodku metylu oraz 13,9g chlorku tri-(n-butylo)-amonowego. Całość miesza się jeszcze 8 godzin po czym odstawia na kolejne 16 godzin. Następnie zawartość kolby filtruje się a przesącz przemywa dwukrotnie 5% roztworem tiosiarczanu sodu oraz pięcioma porcjami wody. Uzyskaną ciecz suszy się nad bezwodnym siarczanem magnezu po czym oddestylowuje jodek metylu. Półstałą pozostałość krystalizuje się z heksanu. Otrzymuje się 0,4g (49%) 1,1,1-trinitroetanu. Źródło przepisu preparatywnego: [68]

[II/032]

2-CHLORO-1,1,1-TRINITROETAN



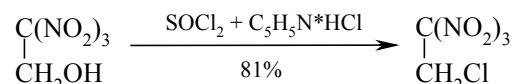
$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_6\text{Cl}$

CAS: 4100-02-1

MW: 199,507; d^{20} [69]: 1,5673g/cm³; t_w [66]: 64-65°C/10mmHg

¹H NMR (CCl₄) [66]: 4,77 (s, 2H)

Otrzymywanie:

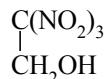


W 150cm³ kolbie dwuszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną oraz wkraplacz sporządza się roztwór 68g 2,2,2-trinitroetan-1-olu w 70cm³ chlorku tionylu. Całość ogrzewa się do wrzenia i w ciągu 6 godzin dodaje porcjami 1g chlorowodoru pirydyny. Następnie zawartość kolby chłodzi się, oddestylowuje nadmiar chlorku tionylu na wyparce obrotowej, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt destyluje się powtórnie. Otrzymuje się 61g (81%) 2-chloro-1,1,1-trinitroetanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [66]

[II/033]

2,2,2-TRINITROETAN-1-OL



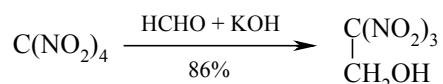
$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$

CAS: 918-54-7

MW: 181,08; t_f [66]: 71-72°C

^1H NMR (CD_3COCD_3) [70]: 6,32 (t, 1H); 5,17 (d, 2H)

Otrzymywanie:

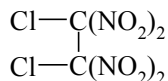


W 400cm³ zlewce sporządza się roztwór 64,4g wodorotlenku potasu w 60cm³ wody i 140cm³ etanolu, po czym wkrapla 98g tetranitrometanu intensywnie mieszając całość i utrzymując temperaturę w granicach 15-20°C. Tworzącą się potasową sól nitroformu odfiltrowuje się, przemywa 50cm³ zimnej wody, 50cm³ etanolu i ponownie 50cm³ zimnej wody. Sól natychmiast rozpuszcza się w 160cm³ wody po czym w jednej porcji wprowadza 45cm³ 40% formaliny i 50cm³ stężonego kwasu solnego. Całość miesza się jeszcze 2 godziny w temperaturze pokojowej, po czym ekstrahuje chlorkiem metylenu. Ekstrakt suszy się nad siarczanem magnezu, filtruje i odparowuje do sucha. Pozostałość krystalizuje się z czterochlorku węgla. Otrzymuje się 78,8g (86%) 2,2,2-trinitroetan-1-olu.

Źródło przepisu preparatywnego: [66]

[II/034]

1,2-DICHLORO-1,1,2,2-TETRANITROETAN

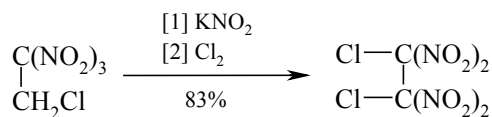


$\text{C}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{Cl}_2$

CAS: 2972-96-5

MW: 278,95; t_f [66]: 104-105°C

Otrzymywanie:

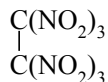


W 150cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne sporządza się roztwór 6,2g 1-chloro-2,2,2-trinitroetanu i 24,8g azotanu (III) potasu w 77cm³ 60% metanolu. Całość miesza się przez 24 godziny w temperaturze pokojowej, po czym odfiltrowuje wytrącony osad soli dipotasowej tetranitroetanu. Osad przemywa się dwiema porcjami metanolu i suszy, po czym sporządza zeń suspensję w 150cm³ eteru dietylowego. Następnie, przez suspensję przepuszcza się powoli gazowy chlor utrzymując temperaturę mieszaniny w granicach -5÷-10°C. Gdy chlor przestanie się absorbować w mieszaninie całość filtruje się i odparowuje eter. Pozostałość oczyszcza się przez sublimację. Otrzymuje się 7g (83%) 1,2-dichloro-tetranitroetanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [66]

[II/035]

HEKSANITROETAN

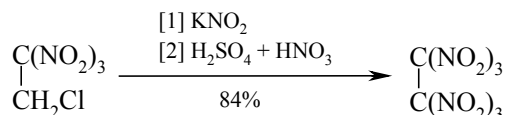


$\text{C}_2\text{N}_6\text{O}_{12}$

CAS: 918-37-6

MW: 300,055.; t_f [66]: 150°C

Otrzymywanie:



W 150cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne sporządza się roztwór 15,1g 1-chloro-2,2,2-trinitroetanu i 60g azotanu (III) potasu w 190cm³ 60% metanolu. Całość miesza się przez 24 godziny w temperaturze pokojowej, po czym odfiltrowuje wytrącony osad soli dipotasowej tetranitroetanu. Osad przemywa się dwiema porcjami metanolu i suszy, po czym sporządza się zeń suspensję w 50cm³ chlorku metylenu. Do intensywnie mieszanej suspensji wkrapla się 100cm³ schłodzonego do -10°C stężonego kwasu siarkowego utrzymując w mieszaninie reakcyjnej temperaturę -10÷0°C. Następnie wprowadza się mieszaninę nitrującą uzyskaną przez zmieszanie 35cm³ stężonego kwasu siarkowego z 30cm³ dymiącego kwasu azotowego. Po wprowadzeniu mieszaniny nitrującej temperatura podnosi się do 50°C i utrzymuje na tym poziomie przez około 30minut. Następnie organiczną warstwę oddziela się, suszy nad bezwodnym siarczanem magnezu, po czym odparowuje do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 19g (84%) heksanitroetanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [66]

[III/001]

1-NITROPROPAN



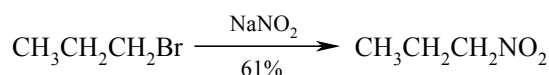
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$

CAS: 108-03-2

MW: 89,0941; d^{25} [71]: 0,99g/cm³; t_w [72]: 55°C/40mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [4]: 4,40 (t, 2H), 2,08 (m, 2H), 1,02 (t, 3H)

Otrzymywanie:

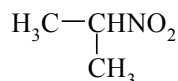


W 100cm³ kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszcza się roztwór 25g azotanu (III) sodu w 60cm³ wody, 2,6g węglanu sodu oraz 10cm³ 1-bromopropanu i roztwór 1,1g wodorosiarczanu tetrabutylamoniowego w 10cm³ chloroformu. Całość miesza się przez 6 godzin, po czym oddziela fazę organiczną, suszy nad siarczanem magnezu i oddestylowuje chloroform na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 6g (61%) 1-nitropropanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [72]

[III/002]

2-NITROPROPAN



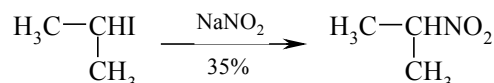
C₃H₇NO₂

CAS: 79-46-2

MW: 89,0941; d²⁵ [73]: 0,99g/cm³; t_f [74]: -91,3°C; t_w [75]: 119-120°C

¹H NMR (CDCl₃) [76]: 4,62 (m, 1H), 1,51 (m, 6H)

Otrzymywanie:

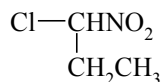


W 500cm³ kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło mechaniczne sporządza się roztwór 17g mocznika w 250cm³ N,N-dimetyloformamidu, po czym wprowadza się 10g azotanu (III) sodu i miesza całość aż do uzyskania klarownego roztworu. Następnie, przez kapilarę sięgającą dna kolby powoli dozuje się gazowy argon i w ciągu 5 godzin wkrapla 18cm³ 2-jodopropanu intensywnie mieszając całość. Uzyskaną mieszaninę zadaje się 300cm³ zimnej wody a następnie 100cm³ eteru dietylowego. Eterową warstwę oddziela się, a wodną ekstrahuje czterokrotnie 50cm³ porcjami eteru dietylowego. Wszystkie pięć eterowych ekstraktów łączy się, przemywa dwiema porcjami 25% roztworu tiosiarczanu sodu dwiema 100cm³ porcjami nasyconego roztworu wodorowęglanu sodu, a następnie suszy nad bezwodnym siarczanem magnezu. Eter oddestylowuje się na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 4,6g (35%) 2-nitropropanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [76]

[III/003]

1-CHLORO-1-NITROPROPAN



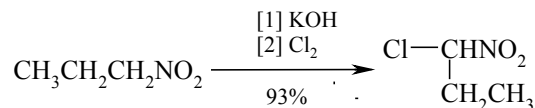
C₃H₆NO₂Cl

CAS: 600-25-9

MW: 123,539; d¹⁵ [39]: 1,209g/cm³; t_w [40]: 55°C/26mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [4]: 5,58 (t, 1H), 1,92 (m, 2H), 0,95 (t, 3H)

Otrzymywanie:

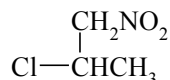


W 500cm³ kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wkraplacz z płaszczem chłodzącym wypełnionym suchym lodem i sięgającą dna rurkę, przez którą przepuszcza się gazowy azot, sporządza się roztwór 22,2g wodorotlenku potasu w 150cm³ wody. Kolbę schładza do temperatury 25°C i wkrapla 30,1cm³ 1-nitropropanu. Osobno sporządza się roztwór 60g chloru w 50cm³ chlorku metylenu i umieszcza w schłodzonym wkraplaczu. Następnie, mieszając zawartość kolby wkrapla się w ciągu kilku minut roztwór chloru. Organiczną warstwę szybko oddziela się, a wodną ekstrahuje 50cm³ chlorku metylenu. Organiczne roztwory łączy się, suszy nad siarczanem magnezu, a następnie odparowuje na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod ciśnieniem 26mmHg. Otrzymuje się 37,8g (93%) 1-chloro-1-nitropropanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [40]

[III/004]

2-CHLORO-1-NITROPROPAN

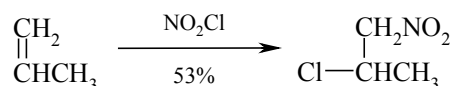


$\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_2\text{Cl}$

CAS: 503-765-4

MW: 123,539; d^{25} [77]: 1,2338g/cm³; t_w [77]: 32-33°C/1mmHg

Otrzymywanie:

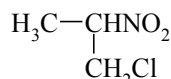


W 500cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w termometr, mieszadło magnetyczne i wkraplacz zaopatrzonej w płaszcz chłodzący wypełniony suchym lodem umieszcza się roztwór sporządzony przez rozpuszczenie 10,5g propenu w 200cm³ suchego eteru dietylowego. Zawartość kolby chłodzi się za pomocą łaźni wypełnionej mieszaniną suchy lód/acetone, po czym w ciągu trzech godzin wkrapla się powoli 20,5g chlorku nitrylu utrzymując temperaturę ok. -5°C. Następnie łaźnię chłodzącą usuwa się i powoli doprowadza mieszaninę do temperatury pokojowej a następnie filtruje i oddestylowuje eter na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 16,5g (53%) 2-chloro-1-nitropropanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [77]

[III/005]

1-CHLORO-2-NITROPROPAN

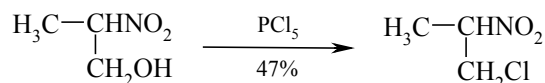


$\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_2\text{Cl}$

CAS: 2425-66-3

MW: 123,539; d^{20} [69]: 1,2418g/cm³; t_w [78]: 81-82°C/28mmHg

Otrzymywanie:

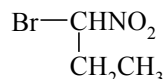


W kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w termometr, wkraplacz i mieszadło mechaniczne umieszcza się 15,2cm³ pentachlorku fosforu. Następnie wprowadza się kroplami 13,5cm³ 2-nitropropan-1-olu. Mieszanina szybko rozgrzewa się. Po wprowadzeniu całego nitroalkoholu całość miesza się jeszcze chwilę, po czym traktuje wodą. Organiczną, zielonkawo zabarwioną warstwę oddziela się a wodną ekstrahuje dwiema porcjami eteru dietylowego. Połączone ekstrakty suszy się nad bezwodnym chlorkiem wapnia. Następnie eter odparowuje się na wyparce obrotowej, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 32g (47%) 1-chloro-2-nitropropanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [78]

[III/006]

1-BROMO-1-NITROPROPAN



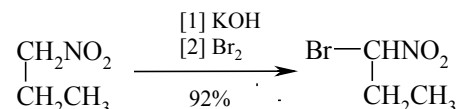
C₃H₆NO₂Br

CAS: 5447-96-1

MW: 167,99; d²⁰ [39]: 1,5907g/cm³; t_w [40]: 50°C/4mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [41]: 5,88 (t, 1H), 2,52-2,20 (m, 2H), 1,08 (t, 3H)

Otrzymywanie:

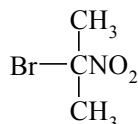


W 100cm³ kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wkraplacz zaopatrzony w płaszcz chłodzący wypełniony suchym lodem i sięgającą dna rurkę, przez którą przepuszcza się gazowy azot, sporządza się roztwór 2,1g wodorotlenku potasu w 30cm³ wody i 10cm³ metanolu. Kolbę schładza do temperatury 25°C i wkrapla powoli 2,8cm³ 1-nitropropanu. Osobno sporządza się roztwór 4,9g bromu w 50cm³ chlorku metylenu i umieszcza w schłodzonym wkraplaczu. Następnie, intensywnie mieszając zawartość kolby wkrapla się w ciągu kilku minut roztwór bromu. Organiczną warstwę szybko oddziela się, a wodną ekstrahuje 20cm³ chlorku metylenu. Organiczne roztwory łączy się, przemywa 20cm³ wody, suszy nad siarczanem magnezu, a następnie odparowuje rozpuszczalnik na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod ciśnieniem 4mmHg. Otrzymuje się 4,9g (92%) 1-bromo-1-nitropropanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [40]

[III/007]

2-BROMO-2-NITROPROPAN



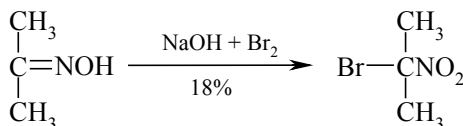
C₃H₆NO₂Br

CAS: 5447-97-2

MW: 167,99; d²⁰ [39] 1,604g/cm³; t_w [79]: 71-74/50mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [41]: 2,25 (s, 6H)

Otrzymywanie:



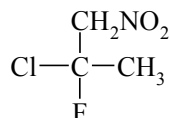
W 1200cm³ zlewce sporządza się roztwór 176g wodorotlenku sodu w 500cm³ wody. Roztwór chłodzi się na łaźni lodowej po czym powoli wprowadza 192g bromu. Następnie, utrzymując zawartość zlewki w temperaturze nie przekraczającej 5°C powoli wkrapla się roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 16g wodorotlenku sodu a następnie 14,6g oksymu acetonu w 200cm³ wody. Całość miesza się jeszcze 15 minut, po czym ekstrahuje eterem naftowym. Niebieski ekstrakt przemywa się wodą i zagęszcza do objętości 50cm³ oddestylowując nadmiar eteru naftowego na wyparce obrotowej. Pozostałość po oddestylowaniu eteru zadaje

się 100cm³ stężonego kwasu azotowego, przemywa 100cm³ wody, po czym ekstrahuje eterem naftowym. Eterowy ekstrakt przemywa się 5% roztworem wodorotlenku sodu i wodą po czym suszy nad siarczanem sodu. Eter oddestylowuje się na wyparce obrotowej, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 6,1g (18%) 2-bromo-2-nitropropanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [79]

[III/008]

2-FLUORO-2-CHLORO-1-NITROPROPAN

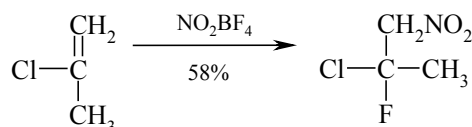


C₃H₅NO₂FCI

MW: 141,53; t_w [44]: 55-57°C/46mmHg

¹H NMR (CCl₄) [44]: 4,82 (s, 2H), 2,10 (s, 3H)

Otrzymywanie:

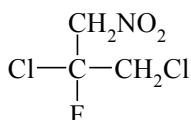


W trójszyjnej kolbie umieszczonej na łaźni aceton/suchy lód i zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne oraz kapilarę sięgająca dna, przez którą przepuszczany jest gazowy azot sporządza się roztwór 1,52g 2-chloropropenu w 10cm³ chlorku metylenu. Następnie, utrzymując wewnątrz kolby temperaturę -30÷-40°C i intensywnie mieszając zawartość kolby wprowadza się suspensję 2,8g tetrafluoroboranu nitroniowego w 30cm³ ciekłego ditlenku siarki. Całość miesza się jeszcze 45-60 minut w temperaturze -30÷-40°C, aż do uzyskania klarownej mieszaniny, po czym zadaje 50cm³ heksanu i 50cm³ wody. Organiczną warstwę oddziela się, a wodną ekstrahuje dwiema 10cm³ porcjami heksanu. Organiczną fazę i ekstrakty łączy się, suszy nad bezwodnym siarczanem sodu, po czym oddestylowuje heksan na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 1,6g (58%) 2-fluoro-2-chloro-1-nitropropanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [44]

[III/009]

2-FLUORO-2,3-DICHLORO-1-NITROPROPAN



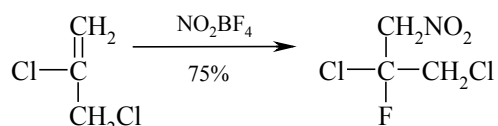
C₃H₄NO₂FCI₂

CAS: 13071-88-0

MW: 175,975; t_w [44]: 70-72°C/9mmHg

¹H NMR (CCl₄) [44]: 5,03 (s, 2H), 4,10 (s, 2H)

Otrzymywanie:

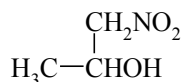


W trójszyjnej kolbie umieszczonej na łaźni aceton/suchy lód i zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne oraz kapilarę sięgającą dna, przez którą przepuszczany jest gazowy azot sporządza się roztwór 2,22g 1,2-dichloropropenu w 10cm³ chlorku metylenu. Następnie, utrzymując wewnątrz kolby temperaturę -30÷-40°C i intensywnie mieszając zawartość kolby wprowadza się suspensję 2,8g tetrafluoroboranu nitroniowego w 30cm³ ciepłego ditlenku siarki. Całość miesza się jeszcze 45-60 minut w temperaturze -30÷-40°C, aż do uzyskania klarownej mieszaniny, po czym zadaje 50cm³ heksanu i 50cm³ wody. Organiczną warstwę oddziela się a wodną ekstrahuje dwiema 10cm³ porcjami heksanu. Organiczną fazę i ekstrakty łączy się, suszy nad bezwodnym siarczanem sodu, po czym oddestylowuje heksan na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 2,6g (75%) 2-fluoro-2.3-dichloro-1-nitropropanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [44]

[III/010]

1-NITROPROPAN-2-OL



C₃H₇NO₃

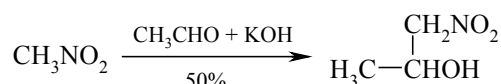
CAS: 164203-06-9

MW: 103,078; t_w [20]: 86-89°C/8mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [80]: 4,41 (s, 1H), 4,40÷4,20 (s, 2H), 3,79 (m, 1H), 1,20 (d, 3H)

Otrzymywanie:

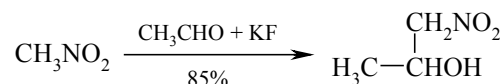
Metoda A



W kolbie czteroszyjnej zaopatrzonej w termometr, mieszadło mechaniczne, wkraplacz i chłodnicę zwrotną umieszcza się 107cm³ nitrometanu, 100cm³ 95% etanolu i 4cm³ 10M roztworu wodorotlenku sodu, a następnie powoli wkrapla intensywnie mieszając 112g aldehydu octowego z taką prędkością, aby temperatura masy reakcyjnej utrzymywała się w granicach 30-35°C. Po wprowadzeniu ok. 2/3 aldehydu do masy reakcyjnej dodaje się kolejne 4cm³ 10M roztworu wodorotlenku sodu oraz 15cm³ wody, a następnie wkrapla pozostałą część aldehydu. Roztwór pozostawia się w temperaturze pokojowej przez 4dni, po czym neutralizuje się go 20% HCl i odparowuje etanol na wyparce obrotowej. Pozostałość poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 104g (50%) 1-nitropropan-2-olu

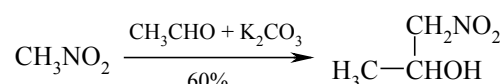
Źródło przepisu preparatywnego: zmodyfikowana procedura z pracy [81]

Metoda B



W kolbie sporządza się roztwór 10cm³ nitrometanu i 5,2cm³ aldehydu octowego w 50cm³ 2-propanolu, a następnie powoli wprowadza 0,7g fluorku potasu. Podczas dozowania fluorku potasu kolbę należy chłodzić w temperaturze 0°C. Następnie łaźnię lodową usuwa się i powoli doprowadza mieszaninę reakcyjną do temperatury pokojowej, po czym miesza jeszcze 15minut. Uzyskaną emulsję zadaje się 50cm³ wody i ekstrahuje trzema 50cm³ porcjami eteru dietylowego. Eterowe ekstrakty łączy się, suszy nad bezwodnym siarczanem magnezu i odparowuje eter na wyparce obrotowej. Pozostałość poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 8,2g (85%) 1-nitropropan-2-olu
Źródło przepisu preparatywnego: [80]

Metoda C

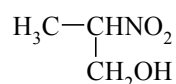


W 500cm³ kolbie trójściennej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem hydraulicznym, chłodnicę i wkraplacz sporządza się mieszaninę 114cm³ nitrometanu i 0,1g bezwodnego węgla potasowego. Do mieszaniny tej wkrapla się 112cm³ aldehydu octowego rozpuszczonego w 80cm³ wody intensywnie mieszając zawartość kolby. W czasie wkraplania temperatura mieszaniny reakcyjnej podnosi się szybko tak, że należy ją chłodzić z zewnątrz. Po wdropleniu roztworu aldehydu zawartość kolby ogrzewa się w temperaturze 50° przez 3-6 godzin, a następnie pozostawia w temperaturze pokojowej na 12h i zakwasza kwasem octowym do uzyskanie odczynu obojętnego. Produkt reakcji ekstrahuje 1000cm³ eteru dietylowego, suszy nad bezwodnym siarczanem sodu, po czym oddestylowuje eter na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 125g (60%) 1-nitropropan-2-olu.

Źródło przepisu preparatywnego: [5]

[III/011]

2-NITROPROPAN-1-OL



C₃H₇NO₃

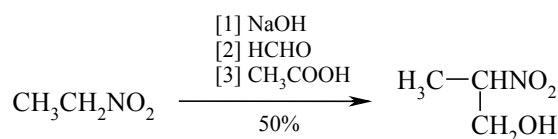
CAS: 2902-96-7

MW: 105,093; d²⁵ [82]: 1,1841g/cm³; t_w [82]: 99°C/10mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [83]: 4,65 (m, 1H), 3,93 (dd, 1H), 3,83 (dd, 1H), 3,32 (s, 1H), 1,47 (d, (3H))

Otrzymywanie:

Metoda A:

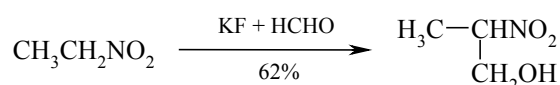


W 500cm³ kolbie trójściennej zaopatrzonej w termometr i mieszadło mechaniczne umieszcza się roztwór 28,6g wodorotlenku sodu i 160cm³ wody. Następnie wprowadza się kroplami 53,4cm³ nitroetanu, całość mieszając intensywnie i utrzymując temperaturę w granicach

0-5°C. Po upływie 20min od wprowadzenia ostatniej kropli nitroetanu mieszaninę reakcyjną doprowadza się do temperatury 20°C i utrzymuje w niej przez dziesięć minut. Następnie całość ponownie oziębia się do temperatury 0°C i wkrapla 76,4cm³ 26% formaliny. Po wprowadzeniu formaliny roztwór pozostawia się w temperaturze pokojowej na 24 godziny. Następnie całość oziębia się do 0°C i wkrapla w ciągu 20min 47cm³ lodowatego kwasu octowego. W trakcie dodawania kwasu utrzymuje się temperaturę mieszaniny reakcyjnej w zakresie 0-5°C. Po wkropleniu kwasu całość pozostawia się w temperaturze pokojowej na 2 godziny, po czym ekstrahuje czterema 50cm³ porcjami eteru dietylowego. Połączone ekstrakty suszy się siarczanem magnezu. Następnie eter odparowuje się na wyparce obrotowej, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 32g (50%) 2-nitropropan-1-olu.

Źródło przepisu preparatywnego: zmodyfikowana procedura z pracy [83]

Metoda B:

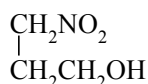


Do 750cm³ kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkrapłacz wprowadza się 30g paraformu, 300cm³ izopropanolu oraz 2,9g fluorku potasu. Zawartość kolby miesza się intensywnie do uzyskania homogenicznej mieszaniny, po czym wkrapla powoli 71,5cm³ nitroetanu utrzymując temperaturę 40°C. Całość miesza się jeszcze przez 6 godzin, po czym filtruje i oddestylowuje izopropanol na wyparce obrotowej. Pozostałość przemywa się wodą a uzyskaną oleistą masę ekstrahuje eterem dietylowym. Ekstrakt suszy się nad bezwodnym siarczanem magnezu po czym oddestylowuje eter na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 65g (62%) 2-nitropropan-1-olu.

Źródło przepisu preparatywnego: zmodyfikowana procedura z pracy [84]

[III/012]

3-NITROPROPAN-1-OL



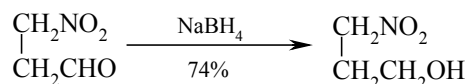
C₃H₇NO₃

CAS: 25182-84-7

MW: 105,094; t_w [57]: 80-85 °C/1mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [5]: 3,92 (t, 1H), 3,36 (t, 2H), 2,18 (m, 2H)

Otrzymywanie:



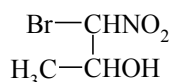
W 1000cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, wkrapłacz i termometr sporządza się roztwór 47g 3-nitropropan-1-alu w 450cm³ metanolu. Roztwór schładza się do temperatury -20°C za pomocą mieszaniny aceton/suchy lód, po czym wprowadza porcjami 17,3g borowodorku sodu intensywnie mieszając zawartość kolby. Następnie całość miesza się w temperaturze -20°C jeszcze godzinę, po czym wprowadza się 0,1cm³ 0,1% wodnego roztworu oranżu metylowego. Zawartość kolby zakwasza się ok. 50cm³ 5M kwasu solnego do uzyskania lekko różowego zabawienia i miesza kolejne 30minut. Różowy roztwór powoli doprowadza się do temperatury pokojowej, zateża na wyparce obrotowej, po czym wylewa na 85g lodu. Fazę organiczną ekstrahuje się 450cm³ octanu etylu. Uzyskany ekstrakt przemywa

się 20cm³ 1-molowym roztworu wodorowęglanu potasu i 20cm³ nasyconego roztworu chlorku sodu, po czym suszy nad siarczanem magnezu i odparowuje na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 34,8g (74%) 3-nitropropan-1-olu.

Źródło przepisu preparatywnego: [58]

[III/013]

1-BROMO-1-NITROPROPAN-2-OL

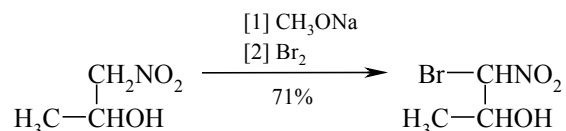


C₃H₆NO₃Br

CAS: 32818-72-7

MW: 183,99; d²⁵ [85]: 1,7162g/cm³; t_w [85]: 90-90,5°C/1,7mmHg

Otrzymywanie:

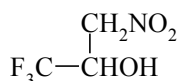


W 2000cm³ zlewce umieszcza się 1000cm³ metanolu i powoli roztwarza 38g metalicznego sodu. Następnie zawartość zlewki oziębia się do 0°C na łaźni lodowej, i wkrapla – intensywnie mieszając całość –188cm³ aldehydu octowego, a następnie 88cm³ nitrometanu. Otrzymaną mieszaninę pozostawia się przez 12 godzin w temperaturze 0-5°C, po czym odfiltrowuje biały krystaliczny osad soli sodowej 1-nitropropan-2-olu. Z tak zsyntezowanej soli sporządza się w 1500cm³ kolbie suspensję w 800cm³ bezwodnego eteru dietylowego, po czym, po schłodzeniu suspensji do temperatury -8°C wkrapla powoli 76,5cm³ bromu rozpuszczonego w 200cm³ tetrachlorku węgla. Podczas wkraplania bromu kolbę należy chłodzić lodem z solą tak, by temperatura jej zawartości nie wzrosła powyżej 0°C. Uzyskaną mieszaninę filtruje się z przesączu odparowuje rozpuszczalnik na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 193g (71%) 1-bromo-1-nitropropan-2-olu.

Źródło przepisu preparatywnego: [5]

[III/014]

1,1,1-TRIFLUORO-3-NITROPROPAN-2-OL



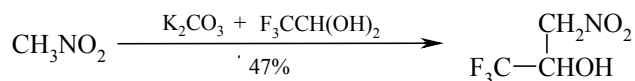
C₃H₄NO₃F₃

CAS: 453-35-0

MW: 159,065; t_w [86]: 84/17mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [87]: 4,83 (s, 1H), 4,67 (dd, 1H), 4,58 (dd, 1H), 4,13 (s, 1H)

Otrzymywanie:



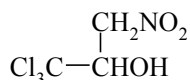
W 150cm³ kolbie zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr umieszcza się 54cm³ 75% wodnego roztworu hydratu fluoralu, 30cm³ nitrometanu oraz 1,06g bezwodnego

węglanu potasu. Intensywnie mieszając zawartość kolby całość ogrzewa się przez 3 godziny w temperaturze 50-60°C. Następnie zawartość kolby zadaje się 20cm³ wody, po czym ekstrahuje fazę organiczną eterem dietylowym. Eterowe ekstrakty łączy się, suszy nad bezwodnym siarczanem magnezu lub bezwodnym siarczanem sodu, po czym oddestylowuje eter na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 38,1g (47%) 3,3,3-trifluoro-1-nitropropan-2-olu.

Źródło przepisu preparatywnego: [86]

[III/015]

1,1,1-TRICHLORO-3-NITROPROPAN-2-OL



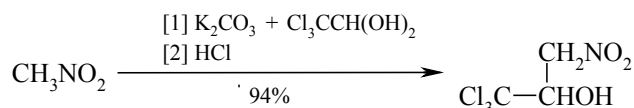
C₃H₄NO₃Cl₃

CAS: 760-40-7

MW: 208,429; t_w [5]: 116-128/6mmHg; t_f [5]: 43-45°C

¹H NMR (CDCl₃) [5]: 5,03 (m, 2H), 4,66 (dd, 1H), 3,45 (s, 1H)

Otrzymywanie:

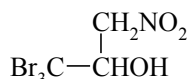


W 250cm³ trójzcyjnej kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w termometr i mieszadło mechaniczne umieszcza się 81g hydratu aldehydu trichlorooctowego i 32cm³ nitrometanu. Całość miesza się i ogrzewa na łaźni wodnej do 50°C. Następnie wprowadza się porcjami 1g drobno rozartego bezwodnego węglanu potasu utrzymując temperaturę 50°C. Po zakończeniu dozowania węglanu całość miesza się, aż mieszanina osiągnie samoczynnie temperaturę pokojową. Następnie całość mieszaniny przemywa się roztworem 1,2cm³ stężonego kwasu solnego w 200cm³ wody. Po oddzieleniu zabarwionej na żółto fazy wodnej, organiczną pozostałość rozpuszcza się w 100 cm³ chlorku metylenu. Ekstrakt organiczny suszy się siarczanem magnezu. Następnie rozpuszczalnik odparowuje się, a oleistą pozostałość rozciera z eterem naftowym. Krystaliczny produkt odsąca się, a następnie przemywa małą porcją eteru naftowego. Otrzymuje się 90g (94%) surowego 1,1,1-trichloro-3-nitropropan-2-olu nadającego się do dalszych syntez. Produkt można oczyścić przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem w atmosferze argonu.

Źródło przepisu preparatywnego: zmodyfikowana procedura z pracy [88]

[III/016]

1,1,1-TRIBROMO-3-NITROPROPAN-2-OL



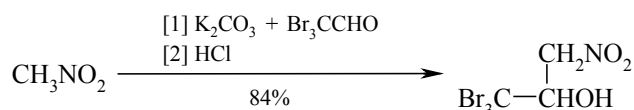
C₃H₅NO₃Br₃

CAS: 35695-82-0

MW: 341,782; t_f [89]: 76-78°C

¹H NMR (CDCl₃) [5]: 5,06 (m, 2H), 4,68 (dd, 1H), 3,60 (s, 1H)

Otrzymywanie:

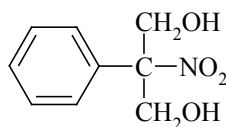


W dwuszyjnej kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w termometr i mieszadło mechaniczne umieszcza się 9,4cm³ aldehydu tribromooctowego, 13,2cm³ nitrometanu i 80cm³ wody. Całość miesza się i ogrzewa na łaźni wodnej do 50°C. Następnie wprowadza się porcjami 1g drobno roztartego bezwodnego węgla potasu utrzymując temperaturę 50-55°C. Po zakończeniu dozowania węgla całość miesza się, aż mieszanina stanie się klarowna. Następnie usuwa się łaźnię wodną tak, by masa reakcyjna powoli osiągnęła temperaturę pokojową. Schłodzoną mieszaninę przemywa się roztworem 1,2cm³ stężonego kwasu solnego w 200cm³ wody. Po oddzieleniu zabarwionej na żółto fazy wodnej organiczną pozostałość rozpuszcza się w 20cm³ chloroformu. Ekstrakt organiczny suszy się siarczanem magnezu. Następnie całość rozcieńcza się 10-15cm³ zimnego eteru naftowego. Wytrącający się krystaliczny produkt odsącza się, a następnie przemywa małą porcją eteru naftowego. Otrzymuje się 25g (84%) 1,1,1-tribromo-3-nitropropan-2-olu.

Źródło przepisu preparatywnego: [89]

[III/017]

2-FENYLO-2-NITROPROPANO-1,3-DIOL



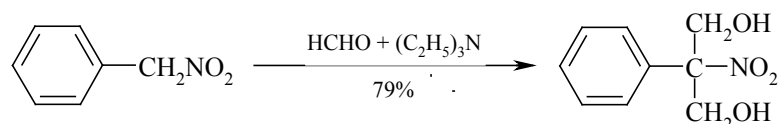
C₉H₁₁NO₄

CAS: 5428-02-4

MW: 197,191; t_f[54]: 94-95°C

¹H NMR (CDCl₃) [5]: 7,34 (m, 5H), 4,62 (d, 2H), 4,35 (d, 2H), 2,96 (s, 2H)

Otrzymywanie:

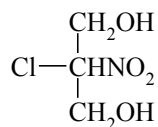


W 250cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, wkraplacz i termometr umieszcza się 39,1cm³ fenylonitrometanu, 68,7cm³ 30% formaliny i 80cm³ 1,4-dioksanu. Całość miesza się do uzyskania homogenicznej masy, a następnie wkrapla 2,7cm³ trietyloaminy. Podczas wkraplania temperatura w kolbie rośnie do około 40°C, a mieszanina przybiera słomkowy kolor. Następnie całość miesza się jeszcze przez 40minut po czym wylewa do 600cm³ wody. Produkt ekstrahuje się dwiema 100cm³ porcjami eteru dietylowego. Eterowe ekstrakty łączy się i suszy siarczanem magnezu, a następnie zatęża na wyparce obrotowej. Wydzielające się kryształy produktu oddziela się na lejku sitowym, przemywa 50cm³ eteru naftowego i suszy. Otrzymuje się 51g (79%) 2-fenyl-2-nitropropano-1,3-diolu.

Źródło przepisu preparatywnego: [54]

[III/018]

2-CHLORO-2-NITROPROPANO-1,3-DIOL

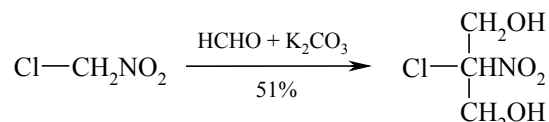


C₃H₇NO₄Cl

CAS: 32349-14-7

MW: 155,538; t_f[6]: 116°C

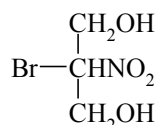
Otrzymywanie:



W 250cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i wkraplacz sporządza się nasycony roztwór węgla potasu po czym w temperaturze 20°C wkrapla się doń mieszaninę 40cm³ 37% formaliny, 70cm³ wody oraz 19g chloronitrometanu utrzymując zasadowy odczyn mieszaniny reakcyjnej. Całość miesza się jeszcze 20 minut w temperaturze 25°C, po czym przemywa zakwaszoną, zimną wodą, a następnie nasyconym roztworem chlorku sodu. Uzyskaną mieszaninę ekstrahuje się pięciokrotnie octanem etylu. Ekstrakty łączy się, suszy nad bezwodnym siarczanem magnezu a następnie oddestylowuje rozpuszczalnik na wyparce obrotowej. Półstałą pozostałość krystalizuje się z mieszaniny chloroform:octan etylu (1:1 v/v). Otrzymuje się 16g (51%) 2-chloro-2-nitropropano-1,3-diolu. Źródło przepisu preparatywnego: [6]

[III/019]

2-BROMO-2-NITROPROPANO-1,3-DIOL



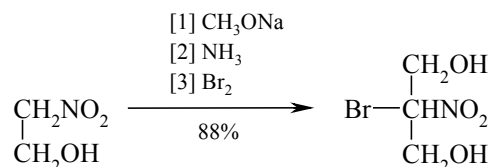
C₃H₇NO₄Br

CAS: 52-51-7

MW: 199,989; t_f[90]: 125-127°C

¹H NMR (CDCl₃) [90]: 4,16 (m, 4H), 3,98 (m, 2H)

Otrzymywanie:

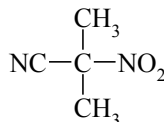


W zlewce chłodzonej na łaźni lodowej umieszcza się 8,6g 2-nitroetan-1-olu, a następnie intensywnie mieszając i utrzymując temperaturę poniżej 0°C dodaje się po kropli roztwór metanolanu sodu, otrzymany w wyniku rozтворzenia 2,2g sodu w 35cm³ bezwodnego metanolu. Po wprowadzeniu roztworu metanolanu całość miesza się jeszcze 2h w temperaturze -5°C÷5°C. Wytrącającą się białą sól sodową odfiltruje się, przemywa eterem dietylowym i suszy w eksykatorze nad kwasem siarkowym. W kolbce trójszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i termometr sporządza się roztwór tak otrzymanej soli

w 12cm³ wody, po czym dodaje doń 5,4cm³ 25% roztworu amoniaku i całość miesza godzinę w temperaturze 48-52°C. Następnie schładza się mieszaninę reakcyjną do 20°C i rozcieńcza 20cm³ 50% roztworu etanolu w eterze dietylowym. Wydzielające się kryształy odfiltrowuje się i przemywa. Przesącz schładza się i odfiltrowuje drugą porcję kryształów. Krystaliczne półprodukty łączy się, po czym sporządza z nich suspensję w 490cm³ eteru dietylowego. Suspensję schładza się na łaźni lodowej, po czym utrzymując temperaturę 0°C wkrapla 3,7cm³ bromu intensywnie mieszając mieszaninę reakcyjną. Mieszenie zawartości kolby w temperaturze 0°C kontynuuje się jeszcze przez 30 minut, po czym filtruje, a przesącz ekstrahuje eterem dietylowym. Eterowy ekstrakt suszy się nad bezwodnym siarczanem magnezu po czym oddestylowuje eter na wyparce obrotowej. Półstałą pozostałość krystalizuje się z 1,2-dichloroetanu. Otrzymuje się 3,9g (88%) 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diolu.
Źródło przepisu preparatywnego: [90]

[III/020]

2-CYJANO-2-NITROPROPAN



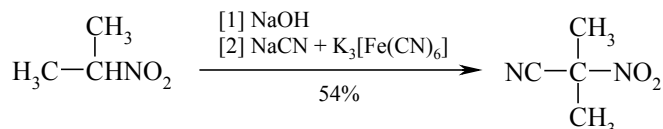
C₄H₆N₂O₄

CAS: 18992-13-7

MW: 114,104; t_t [91]: 34-35°C; t_w [91]: 76-78°C/13mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [41]: 2,00 (s, 6H)

Otrzymywanie:

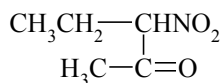


W 100cm³ kolbie zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i wkraplacz umieszcza się 4,5cm³ 2-nitropropanu a następnie wprowadza roztwór 3,2g wodorotlenku sodu w 30cm³ wody. Następnie, intensywnie mieszając zawartość kolby wkrapla się roztwór 4,9g cyjanku sodu w 30cm³ wody, później zaś nasycony wodny roztwór 32,9g żelazicyjanku potasu K₃[Fe(CN)₆]. Podczas wkraplania należy utrzymywać temperaturę 20-25°C. Następnie zawartość kolby miesza się jeszcze 30 minut, po czym oddziela organiczną warstwę, a wodną ekstrahuje 20cm³ eteru dietylowego. Organiczną fazę i eterowy ekstrakt łączy się, suszy nad bezwodnym siarczanem sodu i oddestylowuje eter na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 3g (54%) 2-cyjano-2-nitropropanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [91]

[III/021]

3-NITRO-2-PENTANON

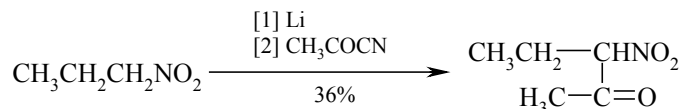


C₅H₉NO₃

CAS: 70856-06-3

MW: 131,131; t_w [60]: 52°C/1mmHg

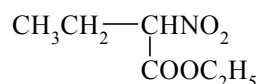
¹H NMR (CDCl₃) [59]: 5,1 (dd, 1H), 2,3 (s, 3H), 2,2-2,0 (m, 2H), 1,05 (t, 3H)

Otrzymywanie:

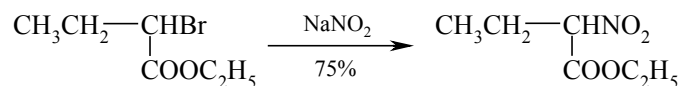
W 1000cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w termometr, wkraplacz i mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem hydraulicznym oraz suszkę wypełnioną wodorotlenkiem sodu rozтворя się 1,72g metalicznego litu w 400cm³ absolutnego alkoholu t-butylowego, po czym wkrapla do kolby 22,3g 1-nitropropanu. Do tak sporządzonej i intensywnie mieszanej suspensji wkrapla się następnie w ciągu 2 godzin 17g świeżo przedestylowanego cyjanku acetylu, po czym miesza całość jeszcze 4 godziny. Następnie mieszaninę reakcyjną zadaje się 100cm³ wody, 300cm³ eteru dietylowego, 18g kwasu octowego oraz 10g mocznika. Organiczną fazę oddziela się a wodną ekstrahuje czterema 50cm³ porcjami eteru dietylowego. Ekstrakty i fazę organiczną łączy się, przemywa wodą, suszy nad bezwodnym siarczanem magnezu i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 11,8g (36%) 3-nitro-2-pentanonu.

Źródło przepisu preparatywnego: [60]

[III/022]

ESTER ETYLOWY KWASU 2-NITROBUTANOWEGOC₆H₁₁NO₄

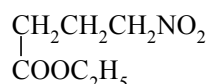
CAS: 2531-81-9

MW: 161,16; d²⁵ [61]: 1,096g/cm³; t_w [61]: 71°C/1mmHg**Otrzymywanie:**

W 1000cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr umieszcza się 600cm³ dimetyloformamidu, 58,5g estru etylowego kwasu 2-bromobutanowego, 36g azotanu (III) sodu i 40g bezwodnego 1,3,5-trihydroksybenzenu (lub 52g dihydratu 1,3,5-trihydroksybenzenu). Całość schładza się do temperatury pokojowej po czym miesza przez 2,5 godziny. Następnie zawartość kolby wylewa się do 1200cm³ wody po czym ekstrahuje 300cm³, a następnie jeszcze czterema 100cm³ porcjami eteru dietylowego. Eterowe ekstrakty łączy się, suszy nad siarczanem magnezu i odparowuje na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 36g (75%) estru etylowego kwasu 2-nitrobutanowego.

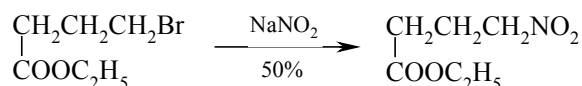
Źródło przepisu preparatywnego: [61]

[III/023]

ESTER ETYLOWY KWASU 4-NITROBUTANOWEGOC₆H₁₁NO₄

CAS: 2832-16-8

MW: 161,16; d²⁵ [92]: 1,134g/cm³; t_w [93]: 70°C/1,3mmHg¹H NMR (CDCl₃) [94]: 4,48 (t, 2H), 4,16 (q, 2H), 2,27 (m, 2H), 2,32 (m, 2H), 1,27 (t, 3H)

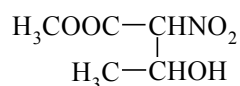
Otrzymywanie:

W 500cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr umieszcza się 300cm³ dimetyloformamidu, 9g estru etylowego kwasu 4-bromobutanowego, 4,25g azotanu (III) sodu i 2,64g bromku tetrabutylamoniowego. Całość schładza się do temperatury pokojowej po czym miesza przez 3 godziny. Następnie zawartość kolby wylewa się do 200cm³ wody po czym ekstrahuje trzema 100cm³ porcjami eteru dietylowego. Eterowe ekstrakty łączy się, suszy nad siarczanem magnezu i odparowuje na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 3,3g (50%) estru etylowego kwasu 4-nitrobutanowego.

Źródło przepisu preparatywnego: [94]

[III/024]

1-NITRO-1-KARBOMETOKSYPROPAN-2-OL

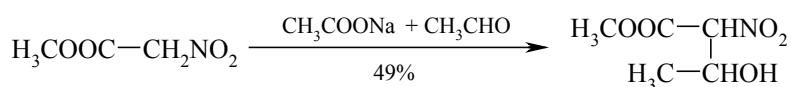


C₅H₉NO₅

CAS: 2483-58-1

MW: 163,13; t_w [95]: 77-91°C/1mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [96]: 4,85 (m, 1H), 4,34 (d, 1H), 3,82 (s, 1H), 3,32 (s, 1H), 1,60 (d, 3H)

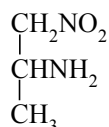
Otrzymywanie:

W 100cm³ kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne i wkraplacz sporządza się roztwór 15g aldehydu octowego w 30cm³ etanolu. Następnie chłodząc zawartość kolby na łaźni lodowej wkrapla się roztwór 0,3g octanu sodu w 3cm³ wody. Całość miesza się jeszcze kilka godzin w temperaturze pokojowej, po czym zakwasza 0,6cm³ stężonego kwasu solnego, a następnie rozcieńcza 90cm³ wody. Oleistą fazę oddziela się, a wodną ekstrahuje eterem dietylowym. Połączone ekstrakty oraz fazę oleistą łączy się, i suszy nad bezwodnym siarczanem sodu. Następnie odparowuje się eter, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 24g (49%) 1-nitro-1-karbometoksypropan-1-olu.

Źródło przepisu preparatywnego: [95]

[III/025]

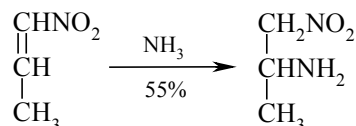
2-AMINO-1-NITROPROPAN



C₃H₈N₂O₂

CAS: 408350-46-9

MW: 104,109; t_w [97]: 50-55/10mmHg

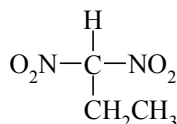
Otrzymywanie:

W 500cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz sporządza się nasycony roztwór amoniaku w 200cm³ metanolu schłodzonego do temperatury 0°C. Następnie, utrzymując wewnątrz kolby temperaturę 0°C wkrapla się 30g 1-nitroprop-1-enu. Całość miesza się jeszcze 3 godziny, po czym odparowuje metanol na wyparce obrotowej, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 19,3g (55%) 2-amino-1-nitropropanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [97]

[III/026]

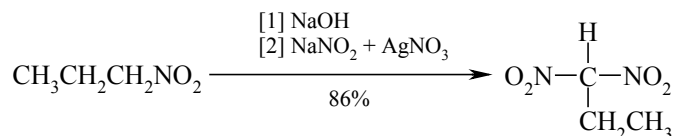
1,1-DINITROPROPAN



C₃H₆N₂O₄

CAS: 601-76-3

MW: 134,092; d²⁵ [98]: 1,2610g/cm³; t_f [98]: -40°C; t_w [66]: 67-68°C/2,5mmHg
¹H NMR (CDCl₃) [41]: 6,11 (t, 1H), 2,55 (m, 2H), 1,15 (t, 3H)

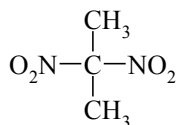
Otrzymywanie:

W 1000cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, wkraplacz i termometr sporządza się roztwór 80g wodorotlenku sodu w 300cm³ wody, po czym utrzymując wewnątrz kolby temperaturę 10°C wkrapla 178g 1-nitropropanu. Całość miesza się jeszcze godzinę, po czym wprowadza roztwór 138g azotanu (III) sodu w 400cm³ wody. Uzyskaną mieszaninę wlewa się do ochłodzonego do 10°C roztworu 680g azotanu srebra w 2000cm³ wody. Następnie wprowadza się jeszcze 1000cm³ wody i całość miesza przez 1,5 godziny, a następnie filtruje. Przesącz ekstrahuje się czterema 200cm³ porcjami eteru dietylowego. Eterowe ekstrakty łączy się i suszy nad bezwodnym siarczanem magnezu. Eter odparowuje się, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 230g (86%) 1,1-dinitropropanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [66]

[III/027]

2,2-DINITROPROPAN



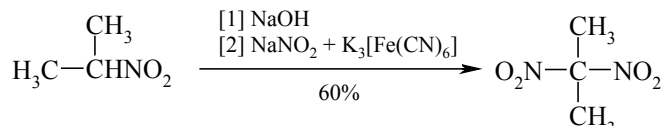
C₃H₆N₂O₄

CAS: 595-49-3

MW: 134,092; t_t [91]: 35-36°C; t_w [91]: 64-65°C/8mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [41]: 2,16 (s, 6H)

Otrzymywanie:

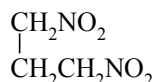


W 100cm³ kolbie zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i wkraplacz umieszcza się 4,5cm³ 2-nitropropanu, a następnie wprowadza roztwór 3,2g wodorotlenku sodu w 30cm³ wody. Następnie, intensywnie mieszając zawartość kolby wkrapla się roztwór 6,9g azotanu (III) sodu w 30cm³ wody, później zaś nasycony wodny roztwór 32,9g żelazicyjanku potasu K₃[Fe(CN)₆]. Podczas wkraplania należy utrzymywać temperaturę 20-25°C. Następnie zawartość kolby miesza się jeszcze 30 minut, po czym oddziela organiczną warstwę, a wodną ekstrahuje 20cm³ eteru dietylowego. Organiczną fazę i eterowy ekstrakt łączy się, suszy nas bezwodnym siarczanem sodu i oddestylowuje eter na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 4g (60%) 2,2-dinitropropanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [91]

[III/028]

1,3-DINITROPROPAN



C₃H₆N₂O₄

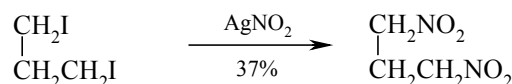
CAS: 6125-21-9

MW: 134,092; d²⁵ [99]: 1,353g/cm³; t_t [99] -21,4°C; t_w [100]: 108-110°C/1mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [101]: 2,65 (q, 2H), 4,55 (t, 4H)

Otrzymywanie:

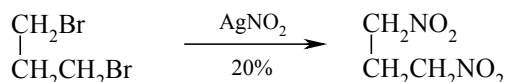
Metoda A



W 1000cm³ kolbie czterosztyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr, chłodnicę zwrotną i wkraplacz sporządza się suspensję 170g azotanu (III) srebra w 300cm³ eteru dietylowego. Następnie, intensywnie mieszając zawartość kolby, powoli wkrapla się 148g 1,3-dijodopropanu utrzymując za pomocą łaźni lodowej temperaturę 0°C. Całość miesza się jeszcze 2h w temperaturze 0°C, powoli doprowadza do temperatury pokojowej i dalej miesza kolejne 24h. Masę poreakcyjną sączy się, a osad przemywa 200cm³ benzenu. Roztwór eterowy i ekstrakt benzenowy łączy się, suszy nad siarczanem magnezu, a następnie odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 25g (37%) 1,3-dinitropropanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [100]

Metoda B

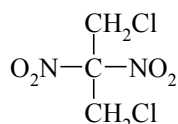


W 250cm³ kolbie trójzycznej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem hydraulicznym i termometr umieszcza się 40g 1,3-dibromopropanu, 100cm³ eteru naftowego i 68g azotanu (III) srebra. Całość zamyka się chłodnicą zwrotną i intensywnie mieszając ogrzewa w temperaturze 43-45°C przez 23h. Następnie zawartość kolby filtruje się na gorąco, a osad przemywa 400cm³ eteru dietylowego. Przesącz i ekstrakty eterowe łączy się, odparowuje rozpuszczalnik, a następnie wprowadza porcjami do 250cm³ zlewki zawierającej 100cm³ stężonego kwasu siarkowego intensywnie mieszając i utrzymując temperaturę poniżej 5°C. Następnie warstwę organiczną ekstrahuje się eterem dietylowym, suszy nad bezwodnym chlorkiem wapnia i oddestylowuje eter na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 5,3g (20%) 1,3-dinitropropanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [102]

[III/029]

1,3-DICHLORO-2,2-DINITROPROPAN

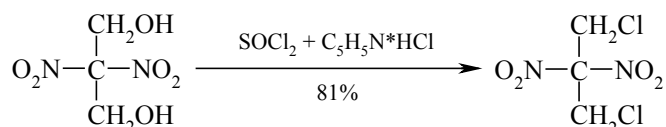


C₃H₄N₂O₄Cl₂

CAS: 4167-16-2

MW: 202,982; t_f [66]: 38-39°C; t_w [66]: 60-62°C/5mmHg

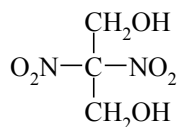
Otrzymywanie:



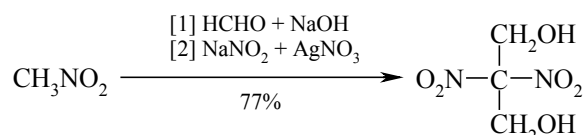
W 150cm³ kolbie trójzycznej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną sporządza się roztwór 20g 2,2-dinitropropano-1,3-diolu w 50cm³ chlorku tionylu. Następnie wprowadza się 3g chlorowodoru pirydyny i całość ogrzewa pod chłodnicą zwrotną przez 72 godziny. Następnie nadmiar chlorku tionylu oddestylowuje się na wyparce obrotowej, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 19,6g (81%) 1,3-dichloro-2,2-dinitropropanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [66]

[III/030]

2,2-DINITROPROPANO-1,3-DIOLC₃H₆N₂O₆

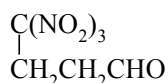
CAS: 2736-80-3

MW: 166,09; d²⁵: [103]: 1,54g/cm³; t_f[66]: 146-147°C¹H NMR (CDCl₃) [104]: 6,27 (t, 2H), 4,30 (d, 2H)**Otrzymywanie:**

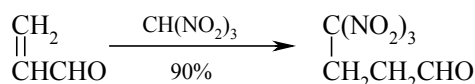
W 500cm³ kolbie trój szyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, wkraplacz i termometr umieszcza się 40,6g nitrometanu, 108g 36% formaliny oraz 92cm³ wody i całość chłodzi na łaźni lodowej do 0°C. Następnie łaźnię usuwa się i intensywnie mieszając zawartość kolby dodaje kilka kropel roztworu uzyskanego przez rozpuszczenie 30,6g wodorotlenku sodu w 80cm³ wody. Gdy temperatura wewnątrz kolby osiągnie 40°C, jej zawartość chłodzi się za pomocą łaźni lodowej do 0°C, po czym utrzymując temperaturę -5÷5°C wkrapla pozostałą część roztworu wodorotlenku sodu. Całość miesza się jeszcze 1-2 godziny w temperaturze 0°C, po czym wprowadza 46g azotanu (III) sodu. Uzyskaną mieszaninę wprowadza się następnie do roztworu 226g azotanu srebra w 300cm³ wody utrzymując temperaturę 25°C. Mieszaninę tą miesza się jeszcze przez 2 godziny, po czym sączy i ekstrahuje kilkoma 100cm³ porcjami eteru dietylowego. Eterowe ekstrakty łączy się i suszy nad siarczanem magnezu. Roztwór zatęża się do objętości 100cm³, rozcieńcza chlorkiem metylenu i chłodzi. Wytrącające się kryształy odfiltrowuje się i suszy. Otrzymuje się 85g (77%) 2,2-dinitropropano-1,3-diolu.

Źródło przepisu preparatywnego: [66]

[III/031]

4,4,4-TRINITROBUTANALC₄H₅N₃O₇

CAS: 20699-40-5

MW: 207,1; t_w [105]: 83-89°C/0,3mmHg**Otrzymywanie:**

W 500cm³ kolbie trój szyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, wkraplacz i termometr sporządza się roztwór 28,1g trinitrometanu w 230cm³ wody. Osobno rozpuszcza się 11g akroleiny w 80cm³ wody. Utrzymując wewnątrz kolby temperaturę poniżej 0°C, za pomocą łaźni z suchym lodem, powoli wkrapla się roztwór akroleiny. Następnie łaźnię lodową usuwa się, a całość miesza jeszcze 2 godziny. Fazę organiczną oddziela się, a wodną przemywa czterema 20cm³ porcjami chlorku metylenu. Organiczne roztwory łączy się, przemywa wodą

i suszy nad siarczanem magnezu. Po odparowaniu rozpuszczalnika na wyparce obrotowej uzyskuje się oleistą masę, którą oczyszcza się na kolumnie chromatograficznej wypełnionej neutralnym żelazem krzemionkowym (w roli eluentu używa się chlorku metylenu). Otrzymuje się 30g (90%) 4,4,4-trinitrobutanalu.

Źródło przepisu preparatywnego: [31]

[IV/001]

1-NITROBUTAN



$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$

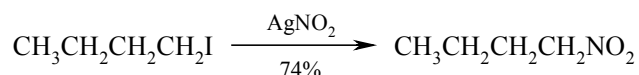
CAS: 627-05-4

MW: 103,121; d^{20} [106]: 0,9684g/cm³; t_f [107]: -81,3°C; t_w [108]: 67-68°C/45mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [101]: 4,30 (t, 2H), 2,20÷0,70 (m, 7H)

Otrzymywanie:

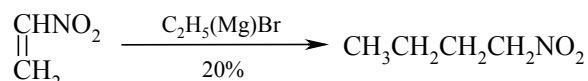
Metoda A



W 500cm³ kolbie trój szyjnej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną umieszcza 116g azotanu (III) srebra oraz 150cm³ eteru dietylowego. Zawartość kolby schładza się za pomocą łaźni lodowej do temperatury 0°C. Następnie, intensywnie mieszając i utrzymując temperaturę wewnątrz kolby na poziomie 0-5°C, wkrapla się w ciągu 2godzin 92g 1-jodobutanu. Całość miesza się następnie jeszcze 24h w temperaturze 0-5°C, a później kolejne 24h w temperaturze pokojowej. Zawartość kolby filtruje się w celu oddzielenia soli srebra, a eter odparowuje na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod ciśnieniem 45mmHg zbierając frakcję wrzącą powyżej 55°C. Czysty produkt uzyskuje się na drodze rektyfikacji. Otrzymuje się 38g (74%) 1-nitrobutanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [108]

Metoda B

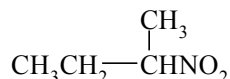


W 750cm³ kolbie zaopatrzonej we wkraplacz, chłodnicę zwrotną i termometr sporządza się roztwór 11,2g nitroetenu w 60cm³ eteru dietylowego. Intensywnie mieszając zawartość kolby wkrapla się w ciągu 1 godziny roztwór bromku etylomagnezowego w 250cm³ eteru dietylowego (uzyskany z 50g bromku etylu) utrzymując temperaturę w granicach 10-15°C. Następnie zawartość kolby doprowadza się do wrzenia i intensywnie mieszając ogrzewa jeszcze 2 godziny. Kolbę chłodzi się na łaźni lodowej, po czym ostrożnie wkrapla 100cm³ wody, a następnie zakwasza do odczynu lekko kwaśnego wobec papierka kongo. Eterową warstwę oddziela się, suszy nad siarczanem magnezu i oddestylowuje eter na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 3,2g (20%) 1-nitrobutanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [109]

[IV/002]

2-NITROBUTAN



C₄H₉NO₂

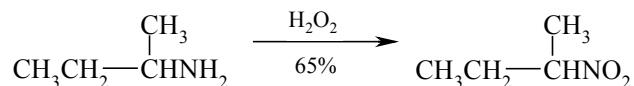
CAS: 600-24-8

MW: 103,121; d²⁵ [98]: 0,960g/cm³; t_w [108]: 64-66°C/60mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [5]: 4,32 (m, 1H), 1,75 (m, 2H), 1,34 (d, 3H), 0,96 (t, 3H)

Otrzymywanie:

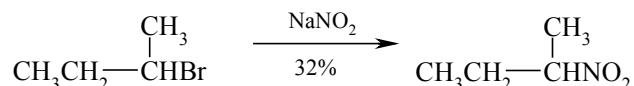
Metoda A:



W 1500cm³ kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wkraplacz i termometr umieszcza się 300cm³ schłodzonego do 0°C chlorku etylenu, po czym dodaje 65,2cm³ 90% nadtlenu wodoru intensywnie mieszając zawartość kolby. Następnie dodaje się 5 kropli stężonego kwasu siarkowego i wkrapla 292g bezwodnika octowego utrzymując wewnątrz kolby temperaturę 0°C. Całość miesza się jeszcze 30 minut w temperaturze 0°C i kolejne 30 minut w temperaturze pokojowej, po czym rozcieńcza 200cm³ chlorku etylenu. Zawartość kolby doprowadza się do wrzenia i w tej temperaturze wkrapla 43,6g 2-aminobutanu. Reakcja przebiega bardzo egzotermicznie, a w jej toku zawartość kolby przybiera niebieski kolor. Całość ogrzewa się jeszcze godzinę, a następnie chłodzi do temperatury pokojowej i przemywa dwiema 500cm³ porcjami 50% wodnego roztworu amoniaku oraz 500cm³ wody. Organiczną fazę oddziela się, suszy nad siarczanem magnezu, a następnie oddestylowuje chlorek etylenu na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 40,2g (65%) 2-nitrobutanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [109]

Metoda B:

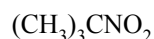


W kolbie czteroszyjnej, zaopatrzonej w sięgającą dna kapilarę przez którą dozowany jest gazowy azot, wkraplacz, mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną sporządza się 72g azotanu (III) sodu w 450cm³ dimetylosulfotlenku. Intensywnie mieszając, wprowadza się do kolby 82g 2-bromobutanu, po czym miesza całość przez 5,5 godziny. Następnie zawartość kolby zadaje się 200cm³ wody schłodzonej do 0°C, a następnie 750cm³ wody o temperaturze pokojowej. Organiczną fazę ekstrahuje się pięcioma 130cm³ porcjami pentanu. Połączone ekstrakty przemywa się dwiema 200cm³ porcjami wody, po czym suszy nad siarczanem magnezu, a następnie oddestylowuje pentan na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 30g (32%) 2-nitrobutanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [110]

[IV/003]

2-METYLO-2-NITROPROPAN



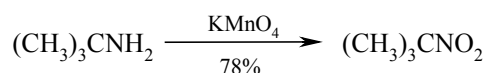
$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$

CAS: 594-70-7

MW: 103,121; d^{30} [111]: 0,9493g/cm³; t_w [112]: 127-128°C; t_t [112]: 25-26°C

¹H NMR (CDCl₃) [5]: 1.38 (s, 9H)

Otrzymywanie:

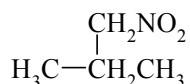


W 1000cm³ kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne i wkraplacz umieszcza się roztwór 130g nadmanganianu potasu w 600cm³ wody. Do roztworu wkrapla się w ciągu 10 minut 29cm³ 2-metylo-2-aminopropanu intensywnie mieszając mieszaninę reakcyjną. Po zakończeniu wkraplania całość ogrzewa się przez 5h w temperaturze 55°C. Produkt reakcji oddestylowuje się z parą wodną. Fazę organiczną izoluje się z destylatu za pomocą rozdzielacza, a następnie rozpuszcza w 50cm³ eteru dietylowego i przemywa dwukrotnie 10cm³ porcjami roztworu uzyskanego przez rozpuszczenie 3,4cm³ kwasu solnego 36% w 20cm³ wody, a następnie 10cm³ wody. Eterowy roztwór suszy się nad bezwodnym siarczanem magnezu, usuwa eter na wyparce obrotowej, a pozostałość poddaje destylacji. Uzyskuje się 24g (78%) 2-metylo-2-nitropropanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [112]

[IV/004]

2-METYLO-1-NITROPROPAN



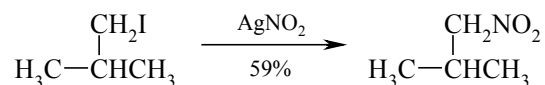
$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$

CAS: 627-74-1

MW: 103,121; d^{25} [107]: 0,9585g/cm³; t_t [107]: -76,9°C; t_w [113]: 70-70,5/20mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [101]: 4,17 (d, 2H), 2,38 (m, 1H), 0,95 (m, 6H)

Otrzymywanie:

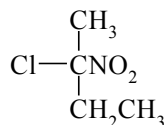


W 500cm³ kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną umieszcza 116g azotanu (III) srebra oraz 150cm³ eteru dietylowego. Zawartość kolby schładza się za pomocą łaźni lodowej do temperatury 0°C. Następnie, intensywnie mieszając i utrzymując temperaturę wewnątrz kolby na poziomie 0-5°C, wkrapla się w ciągu 2godzin 92g 2-metylo-1-jodopropanu. Całość miesza się następnie jeszcze 24h w temperaturze 0-5°C, a później kolejne 24h w temperaturze pokojowej. Zawartość kolby filtruje się w celu oddzielenia soli srebra, a eter odparowuje na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod ciśnieniem 20mmHg zbierając frakcję wrzącą powyżej 60°C. Czysty produkt uzyskuje się na drodze rektyfikacji. Otrzymuje się 30g (59%) 2-metylo-1-nitropropanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [108]

[IV/005]

2-CHLORO-2-NITROBUTAN



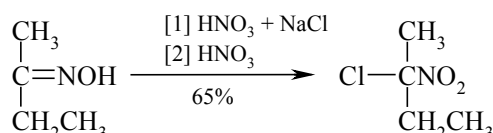
C₄H₈NO₂Cl

CAS: 22236-53-9

MW: 137,566

¹H NMR (CDCl₃) [114]: 2,30 (s, 3H), 2,20-2,11 (q, 2H), 0,94-0,85 (t, 3H)

Otrzymywanie:

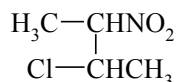


W kolbce zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszcza się 0,09g oksymu 2-butanonu, a następnie wprowadza 1cm³ 68% kwasu azotowego oraz 0,23g chlorku sodu. Zawartość kolby przyjmuje niebieskawe zabarwienie. Następnie, intensywnie mieszając całość, wprowadza się w ciągu 5 godzin 10-15cm³ 68% kwasu azotowego, po czym zadaje 25cm³ 10% wodnego roztworu węglanu sodu. Organiczną fazę ekstrahuje się trzema 15cm³ porcjami chlorku metylenu. Ekstrakty łączy się, suszy nad bezwodnym siarczanem sodu i oddestylowuje rozpuszczalnik. Otrzymuje się 0,09g (65%) 2-chloro-2-nitrobutanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [114]

[IV/006]

3-CHLORO-2-NITROBUTAN



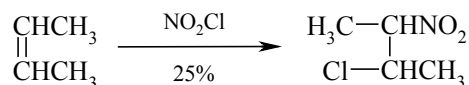
C₄H₈NO₂Cl

CAS: 100523-73-7

MW: 137,566; d²⁵ [77]: 1,1835g/cm³; t_w [77]: 45-46°C/5mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [115]: 4,80-4,36 (m, 2H), 1,70 (d, 3H), 1,60 (d, 3H)

Otrzymywanie:

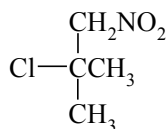


W 500cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w termometr, mieszadło magnetyczne i wkraplacz zaopatrzonej w płaszcz chłodzący wypełniony suchym lodem umieszcza się roztwór sporządzony przez rozpuszczenie 14g propenu w 200cm³ suchego eteru dietylowego. Zawartość kolby chłodzi się za pomocą łaźni wypełnionej mieszaniną suchy lód/aceton, po czym w ciągu trzech godzin wkrapla powoli 20,5g chlorku nitrylu utrzymując temperaturę ok. -5°C. Następnie łaźnię chłodzącą usuwa się i powoli doprowadza mieszaninę do temperatury pokojowej a następnie filtruje i oddestylowuje eter na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 8,6g (25%) 3-chloro-2-nitrobutanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [77]

[IV/007]

2-CHLORO-2-METYLO-1-NITROPROPAN

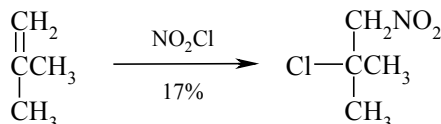


C₄H₈NO₂Cl

CAS: 20599-48-8

MW: 123,539; d²⁵ [77]: 1,2338g/cm³; t_w [77]: 32-33°C/1mmHg

Otrzymywanie:



W 500cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w termometr, mieszadło magnetyczne i wkraplacz zaopatrzonej w płaszcz chłodzący wypełniony suchym lodem umieszcza się roztwór sporządzony przez rozpuszczenie 14g 2-metylopropenu w 200cm³ suchego eteru dietylowego. Zawartość kolby chłodzi się za pomocą łaźni wypełnionej mieszaniną suchy lód/aceton, po czym w ciągu trzech godzin wkrapla powoli 20,5g chlorku nitrylu utrzymując temperaturę ok. -5°C. Następnie łaźnię chłodzącą usuwa się i powoli doprowadza mieszaninę do temperatury pokojowej, a następnie filtruje i oddestylowuje eter na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 6g (17%) 2-chloro-2-metylo-1-nitropropanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [77]

[IV/008]

4-CHLORO-1-NITROBUTAN



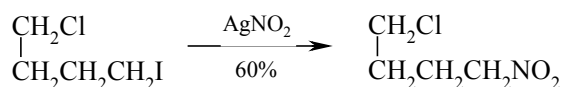
C₄H₈NO₂Cl

CAS: 41168-66-5

MW: 137,566; t_w [116]: 112-118°C/0,5mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [116]: 4,44 (t, 2H), 3,60 (t, 2H), 2,20 (m, 2H), 1,89 (m, 2H)

Otrzymywanie:

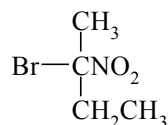


W 100cm³ kolbie czteroszyjnej owiniętej ciemną folią celem zabezpieczenia przed światłem i zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr, chłodnicę zwrotną oraz wkraplacz sporządza się suspensję 19,9g azotanu (III) srebra w 30cm³ eteru dietylowego. Następnie, intensywnie mieszając zawartość kolby powoli wkrapla się w ciągu 30 minut 13,7cm³ 4-chloro-1-jodobutanu utrzymując za pomocą łaźni lodowej temperaturę 0°C. Całość powoli doprowadza do temperatury pokojowej i dalej miesza kolejne 22 godziny. Masę poreakcyjną sączy się, a osad przemywa dwiema 20cm³ porcjami eteru dietylowego. Roztwory eterowe łączy się, suszy nad siarczanem magnezu, a następnie odparowuje na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 9,1g (60%) 4-chloro-1-nitrobutanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [116]

[IV/009]

2-BROMO-2-NITROBUTAN

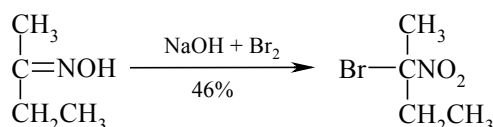


C₄H₈NO₂Br

CAS: 55653-00-4

MW: 182,017; d²⁵ [79]: 1,500g/cm³; t_w [79]: 68/28mmHg

Otrzymywanie:



W 1200cm³ zlewce sporządza się roztwór 176g wodorotlenku sodu w 500cm³ wody. Roztwór chłodzi się na łaźni lodowej, po czym powoli wprowadza 192g bromu. Następnie, utrzymując zawartość zlewki w temperaturze nie przekraczającej 5°C powoli wkrapla się roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 16g wodorotlenku sodu, a następnie 20,2g oksymu metyloetyloketonu w 200cm³ wody. Całość miesza się jeszcze 15 minut, po czym ekstrahuje eterem naftowym. Niebieski ekstrakt przemywa się wodą i zagęszcza do objętości 50cm³ oddestylowując nadmiar eteru naftowego na wyparce obrotowej. Pozostałość, po oddestylowaniu eteru, zadaje się 100cm³ stężonego kwasu azotowego, przemywa 100cm³ wody, po czym ekstrahuje eterem naftowym. Eterowy ekstrakt przemywa się 5% roztworem wodorotlenku sodu i wodą po czym suszy nad siarczanem sodu. Eter oddestylowuje się na wyparce obrotowej, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 16,8g (46%) 2-bromo-2-nitrobutanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [79]

[IV/010]

4-JODO-1-NITROBUTAN



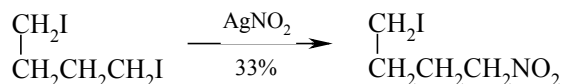
C₄H₈NO₂I

CAS: 184781-91-7

MW: 229,018; t_w [116]: 148-167°C/0,5mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [116]: 4,40 (t, 2H), 3,19 (t, 2H), 2,12 (m, 2H), 1,88 (m, 2H)

Otrzymywanie:



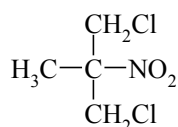
W 500cm³ kolbie czteroszylnej owiniętej ciemną folią celem zabezpieczenia przed światłem i zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr, chłodnicę zwrotną oraz wkrapłacz sporządza się suspensję 25,9g azotanu (III) srebra w 150cm³ eteru dietylowego. Następnie, intensywnie mieszając zawartość kolby powoli wkrapla się 22,3cm³ 1,4-dijodobutanu, utrzymując za pomocą łaźni lodowej temperaturę 0°C. Całość miesza się jeszcze 15 minut w temperaturze 0°C, powoli doprowadza do temperatury pokojowej i dalej miesza kolejne

23h. Masę poreakcyjną sączy się, a osad przemywa eterem dietylowym. Roztwory eterowe łączy się, suszy nad siarczanem magnezu, a następnie odparowuje na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 12,9g (33%) 4-jodo-1-nitrobutanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [116]

[IV/011]

1,3-DICHLORO-2-METYLO-2-NITROPROPAN

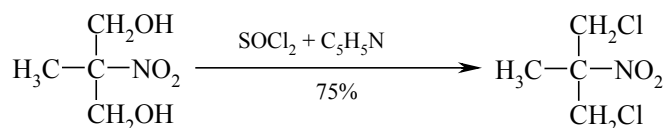


$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2\text{Cl}_2$

CAS: 89089-44-1

MW: 172,011; t_w [117]: 63-65°C/2mmHg

Otrzymywanie:

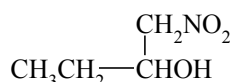


W kolbie czteroszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr, lejek do dozowania substancji stałych i chłodnicę zwrotną zamkniętą suszką z bezwodnym chlorkiem wapnia sporządza się roztwór 8cm³ pirydyny w 7,5cm³ chlorku tionylu. Podczas sporządzania roztworu zawartość kolby należy chłodzić na łaźni lodowej. Następnie wprowadza się porcjami w ciągu około 10 minut 6,7g rozartego w moździerz 2-metylo-2-nitropropano-1,3-diolu. Podczas wprowadzania 2-metylo-2-nitropropano-1,3-diolu należy ogrzewać zawartość kolby do temperatury 40°C. Uzyskaną mieszaninę ogrzewa się przez 20 minut w temperaturze wrzenia, po czym wylewa strumieniem do zimnej wody. Oleistą warstwę organiczną oddziela się i rozpuszcza w eterze dietylowym, a fazę wodną ekstrahuje kilkoma porcjami eteru dietylowego. Eterowe roztwory łączy się, przemywa nasyconym roztworem wodorowęglanu sodu i wody, a następnie suszy nad bezwodnym siarczanem magnezu. Eter oddestylowuje się na wyparce obrotowej a pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 6,4g (75%) 1,3-dichloro-2-metylo-2-dinitropropanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [117]

[IV/012]

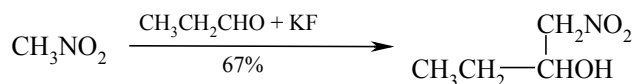
1-NITROBUTAN-2-OL



$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_3$

MW: 119,12; t_w [84]: 75-76°C/5mmHg

Otrzymywanie:

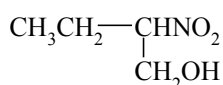


Do 750cm³ kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz wprowadza się 72cm³ aldehydu propionowego, 300cm³ izopropanolu oraz 2,9g fluorku potasu. Zawartość kolby miesza się intensywnie do uzyskania homogenicznej mieszaniny po czym wkrapla powoli 53,5cm³ nitrometanu utrzymując temperaturę 40°C. Całość miesza się jeszcze przez 7 godzin, po czym filtruje i oddestylowuje izopropanol na wyparce obrotowej. Pozostałość przemywa się wodą, a uzyskaną oleistą masę ekstrahuje eterem dietylowym. Ekstrakt suszy się nad bezwodnym siarczanem magnezu, po czym oddestylowuje eter na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 79g (67%) 1-nitrobutan-2-olu.

Źródło przepisu preparatywnego: [84]

[IV/013]

2-NITROBUTAN-1-OL



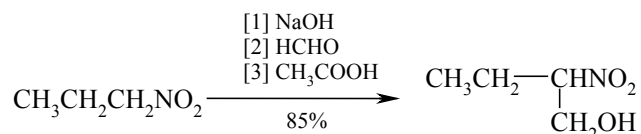
C₄H₉NO₃

CAS: 609-31-4

MW: 119,12; d²⁵ [82]: 1,3332g/cm³; t_w [83]: 90-92°C/3mmHg

Otrzymywanie:

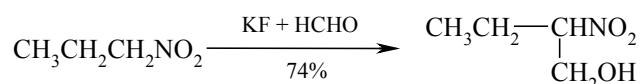
Metoda A:



W 500cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w termometr i mieszadło mechaniczne umieszcza się roztwór 53,6g wodorotlenku sodu i 300cm³ wody. Następnie wprowadza się kroplami 117cm³ nitropropanu, całość mieszając intensywnie i utrzymując temperaturę w granicach 0-5°C. Po upływie 20min od wprowadzenia ostatniej kropli nitropropanu mieszaninę reakcyjną doprowadza się do temperatury 20°C i utrzymuje w niej przez dziesięć minut. Następnie całość ponownie oziębia się do temperatury 0°C i wkrapla 91,3cm³ 37% formaliny. Po wprowadzeniu formaliny roztwór pozostawia się w temperaturze pokojowej na 3 godziny. Następnie całość oziębia się do 0°C i wkrapla 86cm³ lodowatego kwasu octowego. W trakcie dodawania kwasu utrzymuje się temperaturę mieszaniny reakcyjnej w zakresie 0-5°C. Po wkropleniu kwasu całość pozostawia się w temperaturze pokojowej na 2 godziny, po czym ekstrahuje czterema porcjami eteru dietylowego. Połączone ekstrakty suszy się siarczanem magnezu. Następnie eter odparowuje się na wyparce obrotowej, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 132g (85%) 2-nitrobutan-1-olu.

Źródło przepisu preparatywnego: [83]

Metoda B:



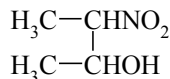
Do 750cm³ kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz wprowadza się 30g paraformu, 300cm³ izopropanolu oraz 2,9g fluorku potasu. Zawartość kolby miesza się intensywnie do uzyskania homogenicznej mieszaniny, po czym wkrapla powoli 90cm³ 1-nitropropanu utrzymując temperaturę 40°C. Całość miesza się jeszcze przez 6 godzin, następnie filtruje i oddestylowuje izopropanol na wyparce obrotowej. Pozostałość przemywa się wodą, a uzyskaną oleistą masę ekstrahuje eterem dietylowym. Ekstrakt suszy

się nad bezwodnym siarczanem magnezu po czym oddestylowuje eter na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 88g (74%) 2-nitrobutan-1-olu.

Źródło przepisu preparatywnego: [84]

[IV/014]

3-NITROBUTAN-2-OL



$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_3$

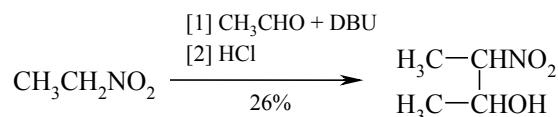
CAS: 6270-16-2

MW: 119,12; d^{25} [52]: 1,1353g/cm³; t_w [52]: 70-73°C/0,5mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [118]: 4,11 (m, 1H), 3,00 (s, 1H), 1,50 (d, 3H), 1,24 (d, 3H)

Otrzymywanie:

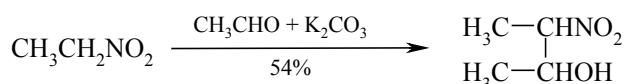
Metoda A:



W 100cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w termometr i mieszadło mechaniczne umieszcza się roztwór 21,5cm³ nitroetanu, 25,5cm³ aldehydu octowego. Zawartość kolby schładza się do 0°C po czym wprowadza 2cm³ 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undec-7-enu (DBU). Całość miesza się 2 godziny w temperaturze pokojowej po czym zadaje 10cm³ 1M kwasu solnego, a następnie 100cm³ eteru dietylowego. Eterowy ekstrakt zlewa się, przemywa trzykrotnie 1M kwasem solnym, a następnie nasyconym roztworem chlorku sodu po czym suszy nad bezwodnym siarczanem magnezu. Eter odparowuje się na wyparce obrotowej, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 9,2g (26%) 3-nitrobutan-2-olu.

Źródło przepisu preparatywnego: [119]

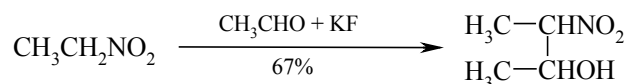
Metoda B:



W 1000cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w termometr i mieszadło mechaniczne umieszcza się roztwór 143cm³ nitroetanu, 120cm³ wody po czym wprowadza w jednej porcji roztwór 112cm³ aldehydu octowego w 150cm³ wody. Następnie zawartość kolby miesza się intensywnie przez 10 minut po czym wprowadza porcjami stały węgiel potasu aż do uzyskania wyraźnie zasadowego odczynu. Całość miesza się następnie przez 2 godziny (w razie potrzeby wprowadza się dodatkowe, małe porcje węgla potasu tak, by utrzymać odczyn zasadowy) po czym odstawia na 3 godziny. Uzyskaną masę ekstrahuje się eterem dietylowym. Eterowy ekstrakt przemywa się trzykrotnie wodą, po czym suszy nad bezwodnym siarczanem magnezu. Eter odparowuje się na wyparce obrotowej, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 128g (54%) 3-nitrobutan-2-olu.

Źródło przepisu preparatywnego: [120]

Metoda C:

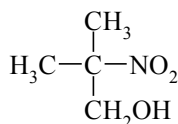


Do 750cm³ kolby trójściennej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz wprowadza się 56cm³ aldehydu octowego, 300cm³ izopropanolu oraz 2,9g fluorku potasu. Zawartość kolby miesza się intensywnie do uzyskania homogenicznej mieszaniny, po czym wkrapla powoli 71,5cm³ nitroetanu utrzymując temperaturę 40°C. Całość miesza się jeszcze przez 6 godzin, po czym filtruje i oddestylowuje izopropanol na wyparce obrotowej. Pozostałość przemywa się wodą, a uzyskaną oleistą masę ekstrahuje eterem dietylowym. Ekstrakt suszy się nad bezwodnym siarczanem magnezu, po czym oddestylowuje eter na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 79g (67%) 3-nitrobutan-2-olu.

Źródło przepisu preparatywnego: [84]

[IV/015]

2-METYLO-2-NITROPROPAN-1-OL



C₄H₉NO₃

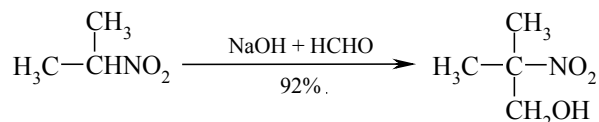
CAS: 76-39-1

MW: 119,12; t_f [121]: 88°C

¹H NMR (CDCl₃) [5]: 3,72 (s, 2H), 1,44 (s, 6H)

Otrzymywanie:

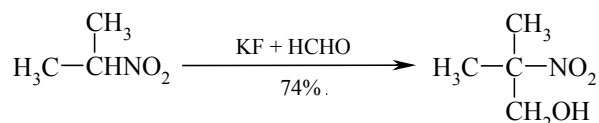
Metoda A:



W 750cm³ trójściennej kolbie zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr umieszcza się 90,5g 2-nitropropanu i 8,7g 30% formaliny, po czym schładza zawartość kolby do 0°C i wprowadza porcjami roztwór 1,2g wodorotlenku sodu w 400cm³ wody. W trakcie dodawania roztworu wodorotlenku temperaturę mieszaniny reakcyjnej utrzymuje się w granicach 45-58°C. Całość następnie miesza się jeszcze godzinę w temperaturze 50°C, po czym w temperaturze 55°C neutralizuje kwasem stearynowym, filtruje i oddziela fazę organiczną. Po schłodzeniu i roztarciu z eterem naftowym uzyskuje się produkt o czystości pow. 95%. Otrzymuje się 112,6g (92%) 2-metylo-2-nitropropan-1-olu.

Źródło przepisu preparatywnego: [121]

Metoda B:



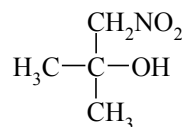
Do 750cm³ kolby trójściennej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz wprowadza się 30g paraformu, 300cm³ izopropanolu oraz 2,9g fluorku potasu. Zawartość kolby miesza się intensywnie do uzyskania homogenicznej mieszaniny po czym wkrapla powoli 90cm³ 2-nitropropanu utrzymując temperaturę 40°C. Całość miesza się jeszcze przez

6 godzin, po czym filtruje i oddestylowuje izopropanol na wyparce obrotowej. Pozostałość przemywa się wodą a uzyskaną oleistą masę ekstrahuje eterem dietylowym. Ekstrakt suszy się nad bezwodnym siarczanem magnezu po czym oddestylowuje eter na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 77g (74%) 2-metylo-2-nitropropan-1-olu.

Źródło przepisu preparatywnego: [84]

[IV/016]

2-METYLO-1-NITROPROPAN-2-OL

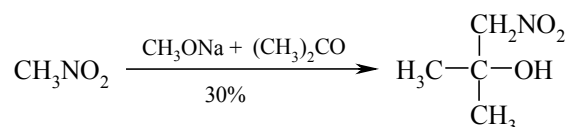


C₄H₉NO₃

CAS: 5447-98-3

MW: 119,12; d²⁰ [122]: 1,132g/cm³; t_f [123]: 24°C; t_w [124]: 76-77°C/10mmHg
¹H NMR (CDCl₃) [5]: 1,34 (s, 6H), 2,89 (s, 1H), 4,41 (s, 2H)

Otrzymywanie:

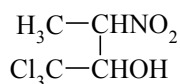


W 1000cm³ kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszcza się roztwór uzyskany przez rozтворzenie 2g sodu w 50cm³ metanolu oraz 122g nitrometanu i 600cm³ acetonu. Całość miesza się 3 dni w temperaturze pokojowej, po czym neutralizuje 2N kwasem solnym, filtruje i odparowuje aceton oraz nieprzereagowane pozostałości nitrometanu na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 71,4g (30%) 2-metylo-1-nitropropan-2-olu.

Źródło przepisu preparatywnego: [124]

[IV/017]

1,1,1-TRICHLORO-3-NITROBUTAN-2-OL

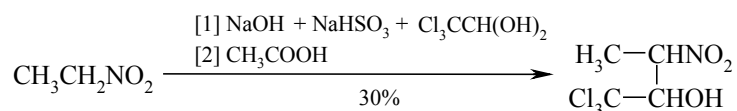


C₄H₆NO₃Cl₃

CAS: 759-18-2

MW: 222,456; d²⁰ [52]: 1,5493g/cm³; t_w [120]: 95-100°C/0,3mmHg
¹H NMR (CDCl₃) [120]: 5,20 (m, 1H), 4,43 (d, 1H), 3,90 (s, 1H), 1,84 (d, 3H)

Otrzymywanie:



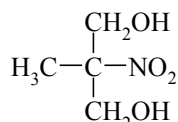
W 500cm³ trójszyjnej kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w termometr i mieszadło mechaniczne umieszcza się 83g hydratu aldehydu trichlorooctowego, 51g wodorosiarczynu sodu oraz 150cm³ wody. Następnie w jednej porcji wprowadza się roztwór uzyskany przez zmieszanie 39,5cm³ nitroetanu z roztworem 20g wodorotlenku sodu w 150cm³ wody. Całość

miesza się intensywnie przez 12h po czym ekstrahuje trzema 75cm³ porcjami eteru dietylowego. Ekstrakty łączy się i przemywa trzema porcjami wody, po czym zakwasza kwasem octowym do odczynu lekko kwaśnego i suszy nad bezwodnym siarczanem magnezu. Następnie rozpuszczalnik odparowuje się na wyparce obrotowej, a oleistą pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 65,5g (30%) 1,1,1-trichloro-3-nitrobutan-2-olu.

Źródło przepisu preparatywnego: [120]

[IV/018]

2-METYLO-2-NITROPROPANO-1,3-DIOL



C₄H₉NO₄

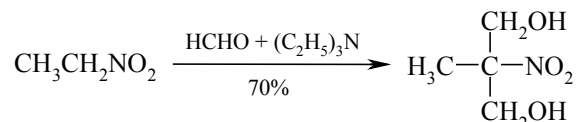
CAS: 77-49-6

MW: 135,12; t_f[125]: 149-150°C

¹H NMR (CDCl₃) [126]: 3,04 (s, 2H), 2,57 (s, 2H), 2,41 (s, 3H)

Otrzymywanie:

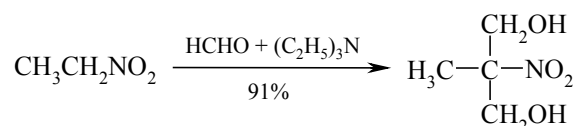
Metoda A:



W kolbie czteroszyjnej, zaopatrzonej w sięgającą dna kapilarę przez którą dozowany jest gazowy azot, wkraplacz, mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną umieszcza się 9,5cm³ nitroetanu oraz 0,4cm³ trietyloaminy. Całość miesza się intensywnie przez 10 minut, po czym w ciągu około godziny wkrapla 51cm³ 37% formaliny i dalej miesza jeszcze przez 24 godziny. Następnie odparowuje się wodę pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość rozciera z zimnym eterem naftowym. Wydzielające się kryształy odfiltrowuje się i przemywa zimnym eterem naftowym. Otrzymuje się 12,2g (70%) 2-metylo-2-nitropropan-1,3-diolu.

Źródło przepisu preparatywnego: zmodyfikowana procedura z pracy [127]

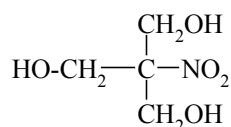
Metoda B:



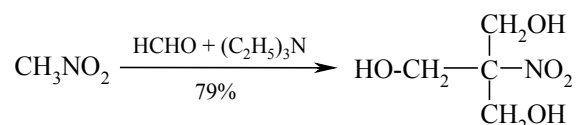
W 50cm³ kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszadło mechaniczne umieszcza się 6cm³ paraformu oraz 10cm³ alkoholu n-butyloвого i ogrzewa do wrzenia. Po rozpuszczeniu paraformu całość schładza się do temperatury pokojowej i dodaje 0,5cm³ trietyloaminy. Następnie, intensywnie mieszając zawartość kolby wkrapla się 7,1 cm³ nitroetanu. Mieszanina reakcyjna rozgrzewa się w trakcie dozowania nitroetanu do temperatury ok. 75°C. Po zakończeniu wkraplania całość miesza się aż do osiągnięcia temperatury pokojowej. Następnie zawartość kolby wylewa się do krystalizatora i chłodzi na łaźni lodowej. Wydzielające się kryształy odfiltrowuje się. Otrzymuje się 12,4g (91%) 2-metylo-2-nitropropan-1,3-diolu.

Źródło przepisu preparatywnego: [128]

[IV/019]

2-HYDROKSYMETYLO-2-NITROPROPANO-1,3-DIOLC₄H₉NO₅

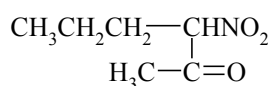
CAS: 126-11-4

MW: 151,119; t_f[129]: 156-159°C¹H NMR (CDCl₃) [130]: 3,90 (s, 6H), 3,65 (s, 3H)**Otrzymywanie:**

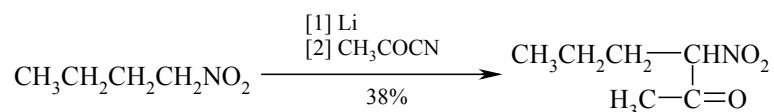
W 500cm³ kolbie czteroszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę, termometr i wkraplacz umieszcza się 90g paraformaldehydu, 5cm³ trietyloaminy i 120 cm³ butan-1-olu. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia aż roztwór stanie się klarowny. Następnie schładza się do 60°C i mieszając dodaje porcjami 54,1 cm³ nitrometanu utrzymując temperaturę w granicach 60-65°C. Po dodaniu całej ilości nitrometanu mieszaninę reakcyjną schładza się i odsącza wydzielony produkt, który przemywa się na sączku zimnym chloroformem. Otrzymuje się 119g (79%) 2-hydroksymetylo-2-nitropropano-1,3-diolu.

Źródło przepisu preparatywnego: [129]

[IV/020]

3-NITRO-2-HEKSANONC₆H₁₁NO₃

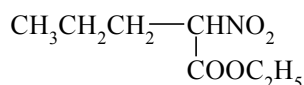
CAS: 89531-54-4

MW: 145,158; t_w [60]: 60°C/1mmHg¹H NMR (CDCl₃) [59]: 5,25 (q, 1H), 2,6 (t, 2H), 1,75 (d, 3H), 1,61 (m, 3H), 0,95 (t, 3H)**Otrzymywanie:**

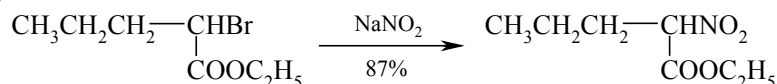
W 1000cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w termometr, wkraplacz i mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem hydraulicznym oraz suszkę wypełnioną wodorotlenkiem sodu roztwarza się 1,72g metalicznego litu w 400cm³ absolutnego alkoholu t-butyłowego, po czym wkrapla do kolby 22,3g 1-nitrobutanu. Do tak sporządzonej i intensywnie mieszanej suspensji wkrapla się następnie w ciągu 2 godzin 17g świeżo przedestylowanego cyjanku acetylu po czym miesza całość jeszcze 4 godziny. Następnie mieszaninę reakcyjną zadaje się 100cm³ wody, 300cm³ eteru dietylowego, 18g kwasu octowego oraz 10g mocznika. Organiczną fazę oddziela się a wodną ekstrahuje czterema 50cm³ porcjami eteru dietylowego. Ekstrakty i fazę organiczną łączy się, przemywa wodą, suszy nad bezwodnym siarczanem magnezu i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 13,8g (38%) 3-nitro-2-heksanonu.

Źródło przepisu preparatywnego: [60]

[IV/021]

ESTER ETYLOWY KWASU 2-NITROPENTANOWEGOC₇H₁₃NO₄

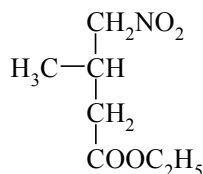
CAS: 2531-82-0

MW: 175,186; d²⁰ [131]: 1,0711g/cm³; t_w [61]: 62°C/1mmHg**Otrzymywanie:**

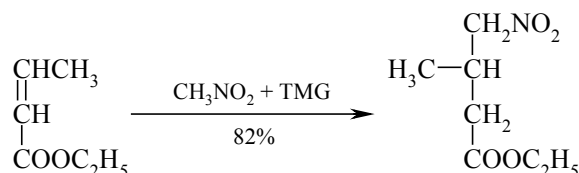
W 500cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr umieszcza się 250cm³ dimetylosulfotlenku, 60,9g estru etylowego kwasu 2-bromopentanowego, 36g azotanu (III) sodu i 40g bezwodnego 1,3,5-trihydroksybenzenu (lub 52g dihydratu 1,3,5-trihydroksybenzenu). Całość schładza się do temperatury pokojowej po czym miesza przez 1,5 godziny. Następnie zawartość kolby wylewa się do 600cm³ wody, po czym ekstrahuje 200cm³, a następnie jeszcze czterema 75cm³ porcjami eteru dietylowego. Eterowe ekstrakty łączy się, suszy nad siarczanem magnezu i odparowuje na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 44,2g (87%) estru etylowego kwasu 2-nitropentanowego.

Źródło przepisu preparatywnego: [61]

[IV/022]

**ESTER ETYLOWY
KWASU 3-METYLO-4-NITROBUTANOWEGO**C₇H₁₃NO₄

CAS: 2985-50-4

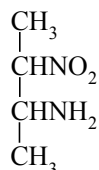
MW: 175,186; d²⁰ [132]: 1,097g/cm³; t_w [93]: 75°C/0,98mmHg**Otrzymywanie:**

W 25cm³ kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i termometr umieszcza się 1,1cm³ krotonianu etylu, 2,4cm³ nitrometanu i 0,22cm³ 1,1,3,3-tetrametyloguanidyny. Całość miesza się przez 24 godziny w temperaturze pokojowej, po czym dodaje 20cm³ eteru dietylowego. Mieszaninę przemywa się 10cm³ 1-molowego kwasu solnego, suszy nad siarczanem sodu, po czym filtruje i odparowuje eter na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 1,3g (82%) estru etylowego kwasu 3-metylo-4-nitrobutanowego.

Źródło przepisu preparatywnego: [93]

[IV/023]

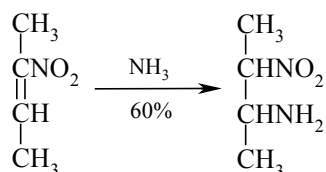
3-AMINO-2-NITROBUTAN



$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$

MW: 118,136; t_w [97]: 75-78/20mmHg

Otrzymywanie:

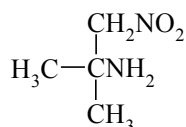


W 500cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz sporządza się nasycony roztwór amoniaku w 250cm³ metanolu schłodzonego do temperatury 0°C. Następnie, utrzymując wewnątrz kolby temperaturę 0°C wkrapla się 20,2g 2-nitrobut-2-enu. Całość miesza się jeszcze 2 godziny, po czym odparowuje metanol na wyparce obrotowej, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 13,9g (60%) 3-amino-2-nitrobutanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [97]

[IV/024]

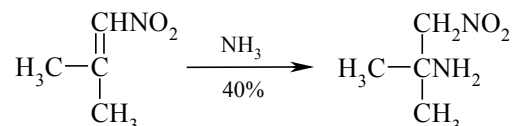
2-AMINO-2-METYLO-1-NITROPROPAN



$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$

MW: 118,136; t_w [97]: 62-65/10mmHg

Otrzymywanie:

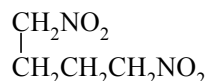


W 150cm³ płuczce sporządza się roztwór 10g 2-metylo-1-nitroprop-1-enu w 100cm³ benzenu. Przez płuczkę przepuszcza się wolnym strumieniem suchy, gazowy amoniak przez około 8 godzin. Następnie benzen odparowuje się na wyparce obrotowej, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 4,7g (40%) 2-amino-2-metylo-1-nitropropanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [97]

[IV/025]

1,4-DINITROBUTAN



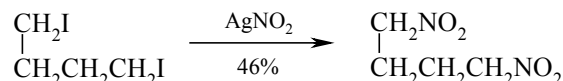
C₄H₈N₂O₄

CAS: 4286-49-1

MW: 148,119; t_f[100]: 33-34°C; t_w[133]: 156-160°C/5mmHg

Otrzymywanie:

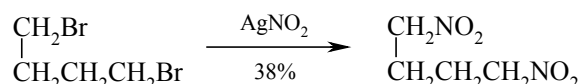
Metoda A



W 1000cm³ kolbie czterosztyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr, chłodnicę zwrotną i wkraplacz sporządza się suspensję 170g azotanu (III) srebra w 300cm³ eteru dietylowego. Następnie, intensywnie mieszając zawartość kolby powoli wkrapla się 155g 1,4-dijodobutanu utrzymując za pomocą łaźni lodowej temperaturę 0°C. Całość miesza się jeszcze 2h w temperaturze 0°C, powoli doprowadza do temperatury pokojowej i dalej miesza kolejne 24h. Masę poreakcyjną sączy się, a osad przemywa 200cm³ benzenu. Roztwór eterowy i ekstrakt benzenowy łączy się, suszy nad siarczanem magnezu, a następnie odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość wprowadza się porcjami do zlewki zawierającej 200cm³ stężonego kwasu siarkowego. Całość chłodzi się na łaźni lodowej tak, by temperatura wewnątrz zlewki nie przekroczyła 5°C. Następnie zawartość zlewki miesza się jeszcze 10minut, po czym wylewa do 1000g drobno pokruszonego lodu. Surowy produkt odfiltrowuje się, a następnie krystalizuje z metanolu (chłodząc ług krystaliczny mieszaniną suchego lodu z chlorkiem metylenu). Otrzymuje się 34g (46%) 1,4-dinitrobutanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [100]

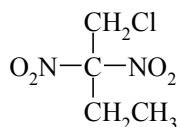
Metoda B



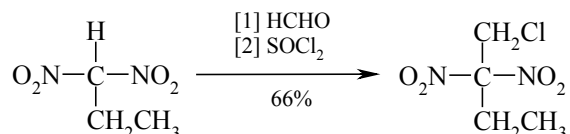
W 250cm³ kolbie trójsztyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem hydraulicznym i termometr umieszcza się 50g 1,4-dibromobutanu, 100cm³ eteru naftowego i 74,4g azotanu (III) srebra. Całość zamyka się chłodnicą zwrotną i intensywnie mieszając ogrzewa w temperaturze 43-45°C przez 9h. Następnie zawartość kolby filtruje się na gorąco, a osad przemywa czterema 100cm³ porcjami eteru dietylowego. Przesącz i ekstrakty eterowe łączy się, odparowuje rozpuszczalnik a następnie wprowadza porcjami do 250cm³ zlewki zawierającej 100cm³ stężonego kwasu siarkowego intensywnie mieszając i utrzymując temperaturę poniżej 5°C. Następnie warstwę organiczną ekstrahuje się eterem dietylowym, suszy nad bezwodnym chlorkiem wapnia i oddestylowuje eter na wyparce obrotowej. Pozostałość rozciera się z zimnym eterem naftowym, a uzyskaną półstałą masę krystalizuje z metanolu (chłodząc ług krystaliczny mieszaniną suchego lodu z chlorkiem metylenu). Otrzymuje się 12,8g (38%) 1,4-dinitrobutanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [102]

[IV/026]

1-CHLORO-2,2-DINITROBUTANC₄H₇N₂O₄Cl

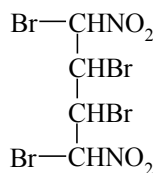
CAS: 10596-64-2

MW: 182,564; t_w [66]: 30°C/0,5mmHg**Otrzymywanie:**

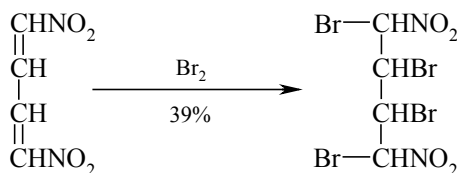
W 100cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną sporządza się roztwór 21,5g 1,1-dinitropropanu w 20cm³ 36% formaliny, po czym dodaje 10cm³ 5N kwasu solnego. Całość miesza się 24 godziny w temperaturze pokojowej, a następnie ekstrahuje chlorkiem metylenu. Ekstrakt suszy się nad bezwodnym siarczanem magnezu, po czym odparowuje rozpuszczalnik na wyparce obrotowej. Pozostałość wprowadza się do 100cm³ kolby kulistej zawierającej 19,4g chlorku tionylu i ogrzewa do wrzenia przez 6 godzin. Następnie dodaje się jeszcze 10g chlorku tionylu i 1g pirydyny i kontynuuje ogrzewanie przez kolejne 4 godziny. Następnie nieprzereagowany chlorek tionylu oddestylowuje się na wyparce obrotowej, a pozostałość przemywa się wodą i ekstrahuje chlorkiem metylenu. Ekstrakt suszy się nad siarczanem magnezu, odparowuje rozpuszczalnik, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 19g (66%) 1-chloro-2,2-dinitrobutanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [66]

[IV/027]

1,2,3,4-TETRABROMO-1,4-DINITROBUTANC₄H₄N₂O₄Br₄

CAS: 868-21-3

MW: 463,703; t_f [134]: 79-80°C¹H NMR (CDCl₃) [134]: 6,12 (d, 2H), 5,08 (d, 2H)**Otrzymywanie:**

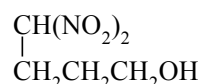
W 500cm³ kolbie dwuszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i wkraplacz sporządza się suspensję 7,2g 1,4-dinitrobuta-1,3-dienu w 200cm³ chloroformu. Następnie, intensywnie mieszając zawartość kolby w ciągu 30 minut wkrapla się 5,2cm³ bromu. Całość miesza się

jeszcze 21 godzin, po czym roztwór zateża się odparowując rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem (w temperaturze 25°C). Pozostałość rozciera się z eterem naftowym, a następnie krystalizuje z heptanu. Otrzymuje się 9g (39%) 1,2,3,4-tetrabromo-1,4-dinitrobutanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [134]

[IV/028]

1,1-DINITROBUTAN-4-OL

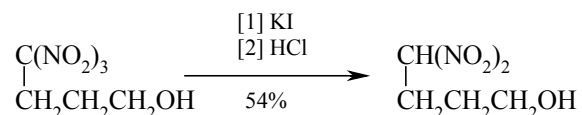


C₄H₈N₂O₅

CAS: 29609-94-5

MW: 164,118; d²⁰ [135]: 1,3511

Otrzymywanie:

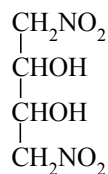


W zlewce umieszcza się 11,1g 1,1,1-trinitrobutan-4-olu, 120cm³ metanolu i 28,5g jodku potasu. Całość miesza się 6 dni w temperaturze pokojowej, po czym odfiltrowuje powstałą sól sodową 1,1-dinitrobutan-4-olu. Osobno sporządza się roztwór 5cm³ stężonego kwasu solnego w 80cm³ wody i intensywnie mieszając wprowadza się doń sól otrzymaną uprzednio sól. Roztwór miesza się jeszcze 10minut. Produkt ekstrahuje się dwunastoma 5cm³ porcjami chlorku metylenu. Ekstrakty łączy się i przemywa sześcioma porcjami 10% roztworu wodorosiarczynu sodowego a następnie suszy nad siarczanem magnezu. Rozpuszczalnik następnie odparowuje się na wyparce obrotowej. Otrzymuje się 4,4g (54%) 1,1-dinitrobutan-4-olu.

Źródło przepisu preparatywnego: [31]

[IV/029]

1,4-DINITROBUTANO-2,3-DIOL

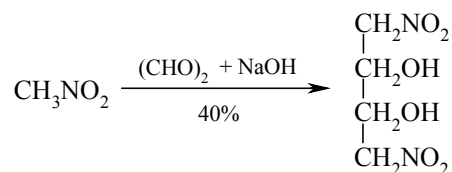


C₄H₈N₂O₆

CAS: 26331-61-3

MW: 180,117; t_f [136]: 89-90°C

Otrzymywanie:



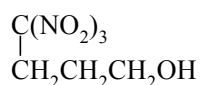
W 500cm³ kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne i wkraplacz umieszcza się 29cm³ 30% roztworu gliksalu oraz roztwór 16g wodorotlenku

sodu w 24cm³ wody. Następnie chłodząc zawartość kolby do temperatury 5°C wkrapla się roztwór 140cm³ nitrometanu w 140cm³ metanolu. Po wkropleniu roztworu nitrometanu całość miesza się jeszcze godzinę w temperaturze 0°C, rozcieńcza 100cm³ wody i wysyca dwutlenkiem siarki. Organiczną warstwę oddziela się, a wodną przemywa 4 razy 40cm³ porcjami nitrometanu. Organiczną fazę oraz roztwory z przemycia warstwy wodnej łączy się, suszy nad siarczanem sodu, odbarwia węglem aktywnym, a następnie odparowuje do sucha. Półstałą pozostałość krystalizuje się z mieszaniny nitrometan/chloroform. Otrzymuje się 7,2g (40%) 1,4-dinitrobutano-2,3-diolu.

Źródło przepisu preparatywnego: [136]

[IV/030]

1,1,1-TRINITROBUTAN-4-OL

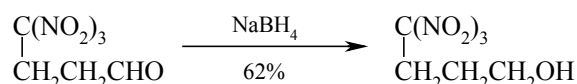


C₄H₇N₃O₇

CAS: 89179-49-7

MW: 209,115; t_w [137]: 80-110°C/0,5mmHg

Otrzymywanie:

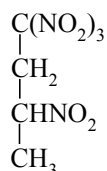


W 500cm³ zlewce sporządza się roztwór 17,6g 4,4,4-trinitrobutanal w 20cm³ metanolu. Roztwór chłodzi się na łaźni lodowej do 0°C a następnie dodaje porcjami 2,6g borowodoru sodu, intensywnie mieszając zawartość zlewki. Całość miesza się jeszcze 12h w temperaturze pokojowej a następnie odparowuje metanol na wyparce obrotowej. Uzyskaną, gęstą zawiesinę, przenosi się do 150cm³ zlewki i traktuje 80cm³ 18% kwasu solnego. Produkt ekstrahuje się sześcioma 10cm³ porcjami chlorku metylenu. Ekstrakty łączy się, przemywa 20cm³ wody, 10cm³ 10% roztworu wodorowęglanu sodu, i ponownie 20cm³ wody a następnie suszy nad siarczanem magnezu. Rozpuszczalnik odparowuje się na wyparce obrotowej. Otrzymuje się 11g (62%) 1,1,1-trinitrobutan-4-olu.

Źródło przepisu preparatywnego: [31]

[IV/031]

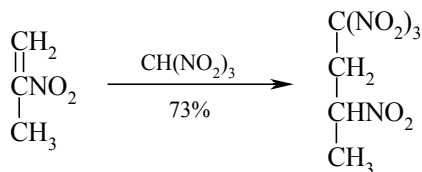
1,1,1,3-TETRANITROBUTAN



C₄H₆N₄O₈

CAS: 71706-36-0

MW: 238,114; t_t [138]: 51°C

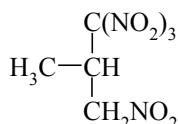
Otrzymywanie:

W 250cm³ kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne i wkraplacz umieszcza się roztwór 6g trinitrometanu w 50cm³ metanolu. Następnie chłodząc zawartość kolby do temperatury -5°C wkrapla się roztwór 3,1g 2-nitroprop-1-enu. Całość miesza się jeszcze 5minut, po czym dodaje roztwór 2,5g mocznika w 50cm³ metanolu. Następnie zawartość kolby miesza się godzinę, po czym rozcieńcza 50cm³ zimnej wody. Wytrącające się kryształy odfiltrowuje się, przemywa wodą i suszy. Otrzymuje się 6,1g (73%) 1,1,1,3-tetranitrobutanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [138]

[IV/032]

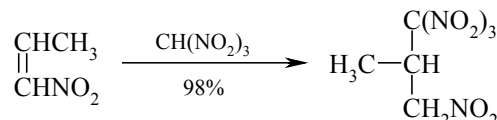
1,1,1,3-TETRANITRO-2-METYLOPROPAN



C₄H₆N₄O₈

CAS: 15473-28-6

MW: 238,114; t_f [139]: 31,5°C

Otrzymywanie:

W 250cm³ kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne i wkraplacz umieszcza się roztwór 16,6g trinitrometanu w 40cm³ metanolu. Następnie, utrzymując w kolbie temperaturę 20°C dodaje się 8,7g 1-nitroprop-1-enu i 50cm³ wody. Całość ogrzewa się następnie przez 4h w temperaturze 30-40°C, po czym rozcieńcza 50cm³ wody. Tworzącą się warstwę oleistą oddziela się, rozcieńcza eterem dietylowym, a następnie przemywa wodą. Eterowy ekstrakt następnie suszy się nad siarczanem sodu i odparowuje na wyparce obrotowej. Pozostałość krystalizuje się z heksanu. Otrzymuje się 23,2g (98%) 1,1,1,3-tetranitro-2-metylopropanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [139]

[V/001]

1-NITROPENTAN



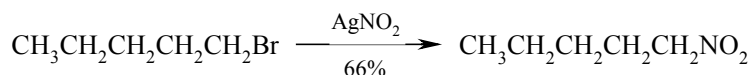
C₅H₁₁NO₂

CAS: 628-05-7

MW: 117,148; d²⁰ [106]: 0,9493g/cm³; t_w [140]: 75-76°C/23mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [5]: 4,09 (t, 2H), 1,80 (m, 2H), 1,41 (m, 2H), 1,27 (m, 2H), 0,87 (t, 3H)

Otrzymywanie:

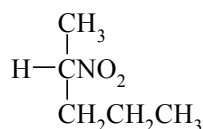


W 500cm³ kolbie zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr, chłodnicę zwrotną i wkraplacz umieszcza się 125g 1-bromopentanu i 100cm³ eteru naftowego. Następnie całość chłodzi się do temperatury poniżej 3°C i tak szybko jak to możliwe wprowadza 145g drobno roztartego azotanu (III) srebra. Następnie łaźnię lodową usuwa się, a zawartość kolby miesza jeszcze przez 5,5 godziny. Mieszaninę reakcyjną w razie potrzeby trzeba chłodzić za pomocą łaźni wodno-lodowej, tak by jej temperatura nie przekroczyła 38-42°C. Następnie odfiltrowuje się ciemny osad i przemywa go siedmioma 50cm³ porcjami eteru naftowego. Przesącz i eterowe ekstrakty łączy się i oddestylowuje rozpuszczalnik na wyparce obrotowej. Z uzyskanej oleistej masy oddestylowuje się następnie nisko wrzące produkty uboczne (głównie azotan (III) n-pentylu) pod ciśnieniem 25mmHg. Pozostałość wkrapla się powoli do intensywnie mieszanego i schłodzonego do 0°C roztworu 5g mocznika w 250cm³ stężonego kwasu siarkowego. W trakcie wkraplania utrzymuje się temperaturę 0-2°C. Po wkropleniu całej ilości surowego produktu całość miesza się jeszcze przez 10 minut, po czym wylewa do 500g drobno potłuczonego lodu. Następnie warstwę organiczną oddziela się i rozcieńcza 200cm³ eteru naftowego, a fazę wodną ekstrahuje dwiema 150cm³ porcjami eteru naftowego. Eterowe roztwory łączy się, przemywa trzykrotnie nasyconym roztworem chlorku sodu i suszy nad bezwodnym chlorkiem wapnia. Następnie eter naftowy oddestylowuje się na wyparce obrotowej, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 69,6g (66%) 1-nitropentanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [140]

[V/002]

2-NITROPENTAN



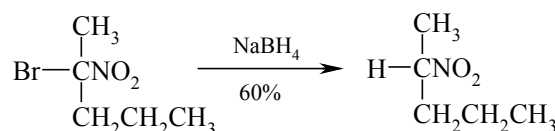
C₅H₁₁NO₂

CAS: 4609-89-6

MW: 117,148; d²⁵ [79]: 0,939g/cm³; t_w [141]: 58°C/10mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [142]: 4,62 (m, 1H), 1,52 (d, 3H)

Otrzymywanie:



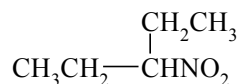
W 500cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w termometr, mieszadło mechaniczne oraz lejek do dozowania substancji stałych sporządza umieszcza się 270cm³ metanolu i 90cm³ wody po czym rozpuszcza 20g borowodoru sodu. Do tak sporządzonego i intensywnie mieszanego roztworu wprowadza się porcjami 28g 2-bromo-2-nitropentanu. Po wprowadzeniu całej ilości 2-bromo-2-nitropentau mieszanie kontynuuje się jeszcze przez 12 godzin, filtruje i oddestylowuje metanol na wyparce obrotowej. Pozostałość zadaje się 15% wodnym roztworem chlorowodoru hydroksyloaminy do odczynu słabo kwaśnego, po czym miesza 2 godziny. Tak uzyskaną mieszaninę ekstrahuje się trzema 200cm³ porcjami pentanu, suszy nad bezwodnym siarczanem magnezu i oddestylowuje pentan na wyparce obrotowej.

Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 10g (60%) 2-nitropentanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [142]

[V/003]

3-NITROPENTAN



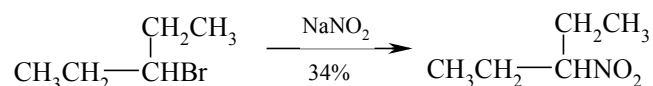
C₅H₁₁NO₂

CAS: 551-88-2

MW: 117,148; d²⁵ [79]: 0,939g/cm³; t_w [106]: 77-80°C/15mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [106]: 4,42 (m, 1H), 1,97 (m, 4H), 1,03 (t, 6H)

Otrzymywanie:

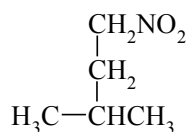


W kolbie czteroszyjnej, zaopatrzonej w sięgającą dna kapilarę, przez którą dozowany jest gazowy azot, wkraplacz, mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną sporządza się 72g azotanu (III) sodu w 450cm³ dimetylosulfotlenku. Intensywnie mieszając, wprowadza się do kolby 82g 3-bromopentanu po czym miesza całość przez 5,5 godziny. Następnie zawartość kolby zadaje się 200cm³ wody schłodzonej do 0°C, a następnie 750cm³ wody o temperaturze pokojowej. Organiczną fazę ekstrahuje się pięcioma 130cm³ porcjami pentanu. Połączone ekstrakty przemywa się dwiema 200cm³ porcjami wody, po czym suszy nad siarczanem magnezu a następnie oddestylowuje pentan na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 30g (34%) 3-nitropentanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [106]

[V/004]

3-METYLO-1-NITROBUTAN



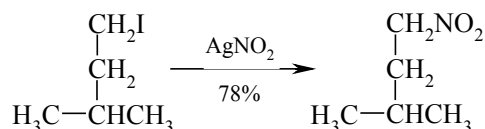
C₅H₁₁NO₂

CAS: 627-67-8

MW: 117,148; d²⁵ [140]: 0,9458g/cm³; t_w [143]: 72-73°C/31mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [144]: 4,41 (t, 2H), 1,92 (m, 2H), 1,68 (m, 1H), 0,96 (d, 6H)

Otrzymywanie:



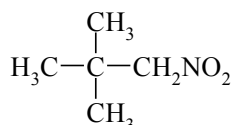
W 500cm³ kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i chłodnicę zwrotną umieszcza 116g azotanu (III) srebra oraz 150cm³ eteru dietylowego. Zawartość kolby schładza się za pomocą łaźni lodowej do temperatury 0°C. Następnie, intensywnie mieszając i utrzymując temperaturę wewnątrz kolby na poziomie 0-5°C wkrapla się w ciągu 2godzin 99g 1-jodo-3-metylobutanu. Całość miesza się następnie jeszcze 24h w temperaturze 0-5°C, a

później kolejne 24h w temperaturze pokojowej. Zawartość kolby filtruje się w celu oddzielenia soli srebra a eter odparowuje na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod ciśnieniem 31mmHg zbierając dwie frakcje wrzące powyżej 60°C. Czysty produkt uzyskuje się na drodze rektyfikacji. Otrzymuje się 45,6g (78%) 3-metylo-1-nitrobutanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [108]

[V/005]

2,2-DIMETYLO-1-NITROPROPAN



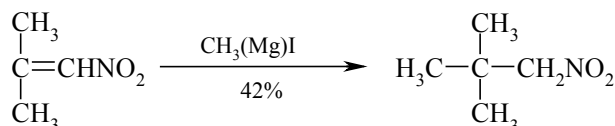
C₅H₁₁NO₂

CAS: 34715-98-5

MW: 117,148; d²⁰ [145]: 0,9494g/cm³; t_f [145]: 13-14°C; t_w [146]: 77-78°C/65mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [101]: 4,20 (s, 2H), 1,05 (s, 9H)

Otrzymywanie:

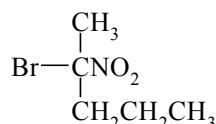


W 750cm³ kolbie zaopatrzonej we wkraplacz, chłodnicę zwrotną i termometr sporządza się roztwór 34g 2-metylo-1-nitroprop-1-enu w 60cm³ eteru dietylowego. Intensywnie mieszając zawartość kolby wkrapla się w ciągu 1 godziny roztwór jodku metylomagnezowego w 200cm³ eteru dietylowego (uzyskany z 71g jodku metylu) utrzymując temperaturę w granicach 10-15°C. Następnie zawartość kolby doprowadza się do wrzenia i intensywnie mieszając ogrzewa jeszcze 2 godziny. Kolbę chłodzi się na łaźni lodowej, po czym ostrożnie wkrapla 100cm³ wody, a następnie zakwasza do odczynu lekko kwaśnego wobec papierka kongo. Eterową warstwę oddziela się, suszy nad siarczanem magnezu i oddestylowuje eter na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 16,2g (42%) 2,2-dimetylo-1-nitropropanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [146]

[V/006]

2-BROMO-2-NITROPENTAN

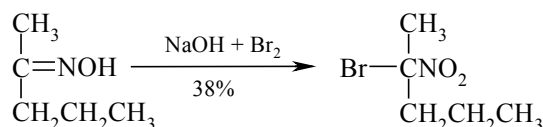


C₅H₁₀NO₂Br

CAS: 55653-01-5

MW: 196,044.; d²⁵ [79]: 1,421g/cm³; t_w [79]: 70°C/10mmHg

Otrzymywanie:

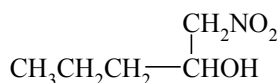


W 1200cm³ zlewce sporządza się roztwór 176g wodorotlenku sodu w 500cm³ wody. Roztwór chłodzi się na łaźni lodowej, po czym powoli wprowadza 192g bromu. Następnie, utrzymując zawartość zlewki w temperaturze nie przekraczającej 5°C powoli wkrapla się roztwór uzyskany przez rozpuszczenie 16g wodorotlenku sodu a następnie 20,2g oksymu 3-pentanonu w 200cm³ wody. Całość miesza się jeszcze 15 minut, po czym ekstrahuje eterem naftowym. Niebieski ekstrakt przemywa się wodą i zagęszcza do objętości 50cm³, oddestylowując nadmiar eteru naftowego na wyparce obrotowej. Pozostałość, po oddestylowaniu eteru zadaje się 100cm³ stężonego kwasu azotowego, przemywa 100cm³ wody po czym ekstrahuje eterem naftowym. Eterowy ekstrakt przemywa się 5% roztworem wodorotlenku sodu i wodą, po czym suszy nad siarczanem sodu. Eter oddestylowuje się na wyparce obrotowej, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 15g (38%) 2-bromo-2-nitropentanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [79]

[V/007]

1-NITROPENTAN-2-OL



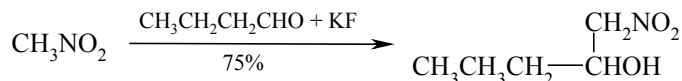
C₅H₁₁NO₃

CAS: 2224-37-5

MW: 133,147; d²⁵ [52]: 1,0908g/cm³; t_w [84]: 93-94°C/3mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [147]: 4,45-4,43 (m, 3H), 2,68 (br, 1H), 1,57-1-38 (m, 4H), 0,96 (t, 3H)

Otrzymywanie:

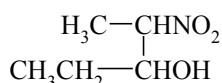


Do 750cm³ kolby trój szyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkrapłacz wprowadza się 107,5cm³ n-butanalu, 300cm³ izopropanolu oraz 2,9g fluorku potasu. Zawartość kolby miesza się intensywnie, do uzyskania homogenicznej mieszaniny, po czym wkrapla powoli 53,5cm³ nitrometanu utrzymując temperaturę 40°C. Całość miesza się jeszcze przez 7 godzin, po czym filtruje i oddestylowuje izopropanol na wyparce obrotowej. Pozostałość przemywa się wodą, a uzyskaną oleistą masę ekstrahuje eterem dietylowym. Ekstrakt suszy się nad bezwodnym siarczanem magnezu, po czym oddestylowuje eter na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 100g (75%) 1-nitropentan-2-olu.

Źródło przepisu preparatywnego: [84]

[V/008]

2-NITROPENTAN-3-OL

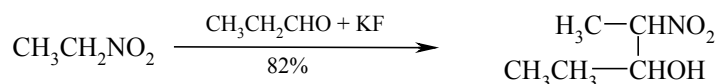


C₅H₁₁NO₃

CAS: 20575-40-0

MW: 133,147; d²⁵ [149]: 1,0915g/cm³; t_w [84]: 82-84°C/5mmHg

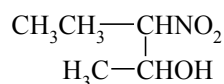
¹H NMR (CDCl₃) [148]: 4,60 (m, 1H), 3,90 (m, 1H), 2,90 (br, 1H), 1,70-1,50 (m, 5H), 1,00 (t, 3H)

Otrzymywanie:

Do 750cm³ kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz wprowadza się 72cm³ aldehydu propionowego, 300cm³ izopropanolu oraz 2,9g fluorku potasu. Zawartość kolby miesza się intensywnie do uzyskania homogenicznej mieszaniny po czym wkrapla powoli 71,5cm³ nitroetanu utrzymując temperaturę 40°C. Całość miesza się jeszcze przez 7 godzin, po czym filtruje i oddestylowuje izopropanol na wyparce obrotowej. Pozostałość przemywa się wodą, a uzyskaną oleistą masę ekstrahuje eterem dietylowym. Ekstrakt suszy się nad bezwodnym siarczanem magnezu, po czym oddestylowuje eter na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 109g (82%) 2-nitropentan-3-olu.

Źródło przepisu preparatywnego: [84]

[V/009]

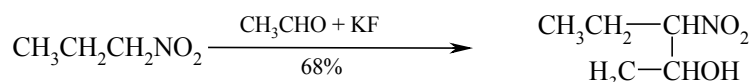
3-NITROPENTAN-2-OL

C₅H₁₁NO₃

CAS: 5444-99-4

MW: 133,147; d²⁵ [149]: 1,0839g/cm³; t_w [149]: 78°C/2mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [119]: 4,33 (m, 1H), 4,12 (m, 1H), 2,76 (br, 1H), 1,93 (m, 2H), 1,26 (d, 3H), 0,96 (t, 3H)

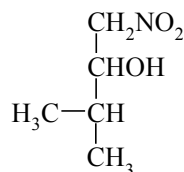
Otrzymywanie:

Do 750cm³ kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz wprowadza się 56cm³ aldehydu octowego, 300cm³ izopropanolu oraz 2,9g fluorku potasu. Zawartość kolby miesza się intensywnie do uzyskania homogenicznej mieszaniny, po czym wkrapla powoli 90cm³ 1-nitropropanu utrzymując temperaturę 40°C. Całość miesza się jeszcze przez 6 godzin, po czym filtruje i oddestylowuje izopropanol na wyparce obrotowej. Pozostałość przemywa się wodą, a uzyskaną oleistą masę ekstrahuje eterem dietylowym. Ekstrakt suszy się nad bezwodnym siarczanem magnezu, po czym oddestylowuje eter na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 90,5g (68%) 3-nitropentan-2-olu.

Źródło przepisu preparatywnego: [84]

[V/010]

3-METYLO-1-NITROBUTAN-2-OL



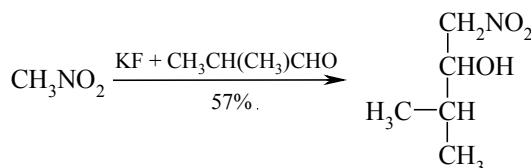
C₅H₁₁NO₃

CAS: 197857-06-0

MW: 133,147; d²⁵ [149]: 1,0900g/cm³; t_w [84]: 91-92°C/7mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [150]: 4,40 (m, 2H), 4,12-3,98 (m, 1H), 3,43 (d, 1H), 1,73 (d, 1H), 0,92 (t, 6H)

Otrzymywanie:

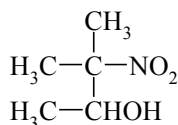


Do 750cm³ kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz wprowadza się 107,5cm³ i-butanalu, 300cm³ izopropanolu oraz 2,9g fluorku potasu. Zawartość kolby miesza się intensywnie do uzyskania homogenicznej mieszaniny, po czym wkrapla powoli 53,5cm³ nitrometanu utrzymując temperaturę 40°C. Całość miesza się jeszcze przez 7 godzin, po czym filtruje i oddestylowuje izopropanol na wyparce obrotowej. Pozostałość przemywa się wodą, a uzyskaną oleistą masę ekstrahuje eterem dietylowym. Ekstrakt suszy się nad bezwodnym siarczanem magnezu, po czym oddestylowuje eter na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 76g (57%) 1-nitropentan-2-olu.

Źródło przepisu preparatywnego: [84]

[V/011]

2-METYLO-2-NITROBUTAN-3-OL



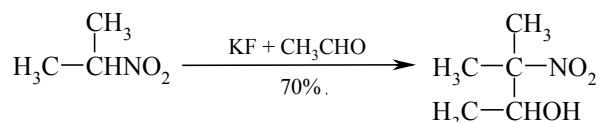
C₅H₁₁NO₃

CAS: 20575-38-6

MW: 133,147; d²⁵ [149]: 1,1042g/cm³; t_w [84]: 82-84°C/5mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [151]: 4,22 (q, 1H), 2,55 (br, 1H), 1,53 (s, 3H), 1,50 (s, 3H), 1,17 (d, 3H)

Otrzymywanie:



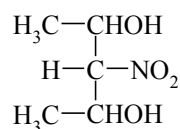
Do 750cm³ kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz wprowadza się 56cm³ aldehydu octowego, 300cm³ izopropanolu oraz 2,9g fluorku potasu. Zawartość kolby miesza się intensywnie do uzyskania homogenicznej mieszaniny, po czym wkrapla powoli 90cm³ 2-nitropropanu utrzymując temperaturę 40°C. Całość miesza się

jeszcze przez 7 godzin, po czym filtruje i oddestylowuje izopropanol na wyparce obrotowej. Pozostałość przemywa się wodą, a uzyskaną oleistą masę ekstrahuje eterem dietylowym. Ekstrakt suszy się nad bezwodnym siarczanem magnezu po czym oddestylowuje eter na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 93g (70%) 2-nitro-2-metylobutan-3-olu.

Źródło przepisu preparatywnego: [84]

[V/012]

3-NITROPENTANO-2,4-DIOL

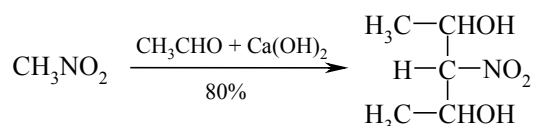


$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_4$

CAS: 35602-35-8

MW: 149,147; t_b [5]: 68-69°C; t_f [5]: 109-110°C/0,9mmHg

Otrzymywanie:

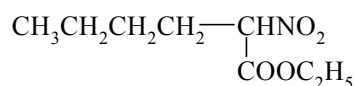


W 1000cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne oraz termometr umieszcza się 215cm³ nitrometanu i intensywnie mieszając wprowadza 1g wodorotlenku wapnia. Następnie wkrapla się roztwór 510cm³ aldehydu octowego w 236cm³ wody. Jeżeli temperatura wewnątrz kolby wzrasta powyżej 35°C, trzeba chłodzić ją zimną wodą. Po wkropleniu ok. 1/3 ilości roztworu aldehydu zawartość kolby staje się klarowna. Wkraplanie kontynuuje się, po czym zawartość kolby miesza jeszcze przez 2-3 godziny, a następnie pozostawia w temperaturze pokojowej na 48 godzin, wysyca gazowym CO₂ i zadaje 6dm³ eteru dietylowego. Organiczny ekstrakt oddziela się, suszy nad bezwodnym siarczanem sodu, po czym oddestylowuje rozpuszczalnik na wyparce obrotowej. Otrzymuje się 490g (80%) 3-nitropentano-2,4-diolu w postaci żółtawozielonego oleju, który po roztarciu z eterem naftowym krystalizuje.

Źródło przepisu preparatywnego: [5]

[V/013]

ESTER ETYLOWY KWASU 2-NITROHEKSANOWEGO



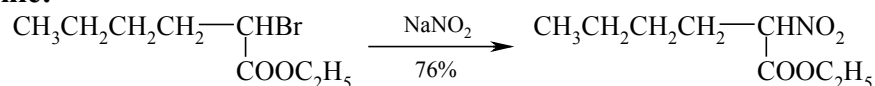
$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_4$

CAS: 4447-54-5

MW: 189,209; d^{20} [152]: 1,049g/cm³; t_w [61]: 68°C/0,5mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [5]: 4,97 (t, 1H), 4,15 (m, 2H), 1,84 (m, 2H), 1,31 (m, 2H), 1,26 (m, 2H), 1,20 (t, 3H), 0,87 (t, 3H)

Otrzymywanie:

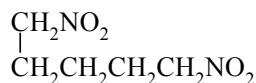


W 500cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr umieszcza się 250cm³ dimetylosulfotlenku, 66g estru etylowego kwasu 2-bromoheksanowego, 36g azotanu (III) sodu i 40g bezwodnego 1,3,5-trihydroksybenzenu (lub 52g dihydratu 1,3,5-trihydroksybenzenu). Całość schładza się do temperatury pokojowej, po czym miesza przez 1,5 godziny. Następnie zawartość kolby wylewa się do 600cm³ wody po czym ekstrahuje 200cm³ a następnie jeszcze czterema 75cm³ porcjami eteru dietylowego. Eterowe ekstrakty łączy się, suszy nad siarczanem magnezu i odparowuje na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 42,4g (76%) estru etylowego kwasu 2-nitroheksanowego.

Źródło przepisu preparatywnego: [61]

[V/014]

1,5-DINITROPENTAN



C₅H₁₀N₂O₄

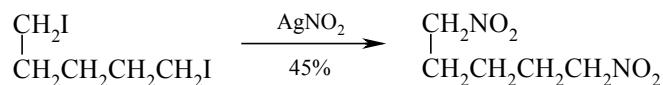
CAS: 6848-84-6

MW: 162,145; t_w [102]: 147-148°C/2-3mmHg

¹H NMR (CDCl₃) [153]: 4,40 (t, 4H), 2,06 (m, 4H), 1,50 (m, 2H)

Otrzymywanie:

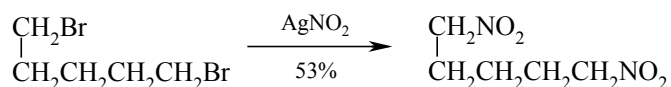
Metoda A



W 1000cm³ kolbie czteroszyjnej zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr, chłodnicę zwrotną i wkraplacz sporządza się suspensję 170g azotanu (III) srebra w 300cm³ eteru dietylowego. Następnie, intensywnie mieszając zawartość kolby powoli wkrapla się 162g 1,5-dijodopentanu utrzymując za pomocą łaźni lodowej temperaturę 0°C. Całość miesza się jeszcze 2h w temperaturze 0°C, powoli doprowadza do temperatury pokojowej i dalej miesza kolejne 24h. Masę poreakcyjną sączy się, a osad przemywa trzema 125cm³ porcjami benzenu. Roztwór eterowy i ekstrakt benzenowy łączy się, suszy nad siarczanem magnezu, a następnie odparowuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 36,6 (45%) 1,5-dinitropentanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [100]

Metoda B



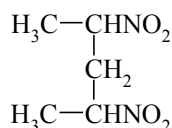
W 250cm³ kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne z uszczelnieniem hydraulicznym i termometr umieszcza się 61g 1,5-dibromopentanu, 160cm³ eteru naftowego i 85g azotanu (III) srebra. Całość zamyka się chłodnicą zwrotną i intensywnie mieszając ogrzewa w temperaturze 43-45°C przez 9h. Następnie zawartość kolby filtruje się na gorąco, a osad przemywa czterema 100cm³ porcjami eteru dietylowego. Przesącz i ekstrakty eterowe łączy się, odparowuje rozpuszczalnik a następnie wprowadza porcjami do 250cm³ zlewki zawierającej 100cm³ stężonego kwasu siarkowego intensywnie mieszając i utrzymując temperaturę poniżej 5°C. Następnie warstwę organiczną ekstrahuje się eterem dietylowym, suszy nad bezwodnym chlorkiem wapnia i oddestylowuje eter na

wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 22,7g (53%) 1,5-dinitropentanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [102]

[V/015]

2,4-DINITROPENTAN



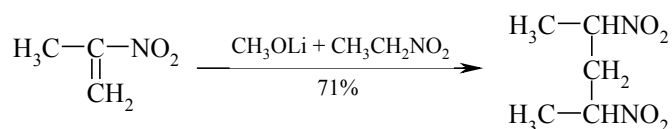
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$

CAS: 101420-95-5

MW: 162,145; t_t [154]: 46-47°C; t_w [154]: 77-82°C/0,05mmHg

^1H NMR (CDCl_3) [154]: 4,61 (m, 2H), 2,40 (dd, 2H), 1,60 (d, 6H)

Otrzymywanie:

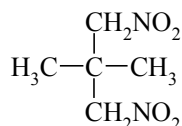


W 400cm³ zlewce chłodzonej za pomocą łaźni lodowej do temperatury poniżej 10°C roztwarza się 1,46g metalicznego litu w 120cm³ absolutnego metanolu. Następnie do zlewki wprowadza się 17,6g nitroetanu. Całość schładza się do temperatury 0-5°C, po czym, utrzymując tą temperaturę wewnątrz zlewki wkrapla w ciągu 20 minut roztwór 4,7g 2-nitroprop-1-enu w 20cm³ metanolu. Po wkropleniu roztworu 2-nitroprop-1-enu uzyskaną masę miesza się jeszcze 5minut, po czym kontynuując mieszanie wprowadza 80cm³ 50% kwasu octowego a następnie wylewa całość do 400cm³ wody. Fazę organiczną ekstrahuje się trzema 100cm³ porcjami chlorku metylenu. Ekstrakty łączy się, przemywa trzema 30cm³ porcjami wody i suszy nad bezwodnym siarczanem sodu. Następnie chlorek metylenu oddestylowuje się na wyparce obrotowej, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 13,8g (71%) 2,4-dinitropentanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [154]

[V/016]

2,2-DIMETYLO-1,3-DINITROPROPAN

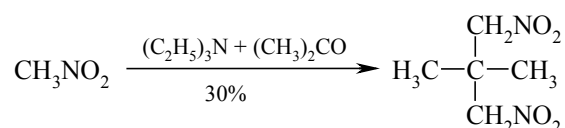


$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$

CAS: 762-98-1

MW: 162,145; t_t [124]: 75-80°C; t_w [124]: 130-132°C/10mmHg

Otrzymywanie:



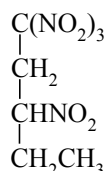
W 250cm³ kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszcza się 61g nitrometanu, 58g acetonu oraz 21,5g trietyloaminy. Całość miesza się 28 dni w temperaturze

pokojujowej, po czym neutralizuje 2-molowym kwasem solnym, filtruje i odparowuje aceton oraz nieprzereagowane pozostałości nitrometanu na wyparce obrotowej. Pozostałość destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 55,5g (30%) 2,2-dimetylo-1,3-dinitropropanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [124]

[V/017]

1,1,1,3-TETRANITROPENTAN

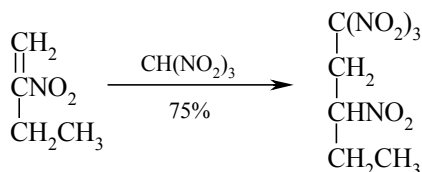


C₅H₈N₄O₈

CAS: 85989-39-5

MW: 252,141; d²⁵ [138]: 1,4656g/cm³; t_i [138]: 24°C

Otrzymywanie:

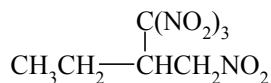


W 250cm³ kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne i wkraplacz umieszcza się roztwór 7g trinitrometanu w 50cm³ metanolu. Następnie, chłodząc zawartość kolby do temperatury -5°C, wkrapla się roztwór 4g 2-nitrobut-1-enu. Całość miesza się jeszcze 5minut, po czym dodaje roztwór 2,5g mocznika w 50cm³ metanolu. Następnie zawartość kolby miesza się godzinę, po czym rozcieńcza 50cm³ zimnej wody. Zestalającą się masę odfiltrowuje się, przemywa wodą, suszy, a następnie krystalizuje z heksanu. Otrzymuje się 7,3g (75%) 1,1,1,4-tetranitropentanu

Źródło przepisu preparatywnego: [138]

[V/018]

1,1,1,3-TETRANITRO-2-ETYLOPROPAN

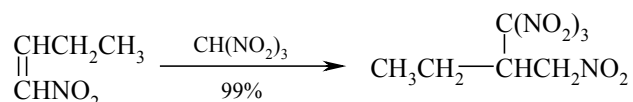


C₅H₈N₄O₈

CAS: 89181-98-6

MW: 252,141; d²⁰ [139]: 1,4727g/cm³; t_w [139]: 114°C/0,05mmHg

Otrzymywanie:



W 250cm³ kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne i wkraplacz umieszcza się roztwór 17 g trinitrometanu w 40cm³ metanolu. Następnie, utrzymując w kolbie temperaturę 20°C dodaje się 9,8g 1-nitrobut-1-enu i 50cm³ wody. Całość ogrzewa się następnie przez 4h w temperaturze 30-40°C, po czym rozcieńcza 50cm³ wody. Tworzącą się warstwę oleistą oddziela się, rozcieńcza eterem dietylowym a następnie

przemywa wodą. Eterowy ekstrakt następnie suszy się nad siarczanem sodu i odparowuje na wyparce obrotowej. Pozostałość krystalizuje się z heksanu. Otrzymuje się 23,7g (99%) 1,1,1,3-tetranitro-2-etylopropanu.

Źródło przepisu preparatywnego: [139]

4. Tablice

Tablica 1. Podstawowe dane fizyczne prostych sprzężonych nitroalkenów i źródła do metod ich syntezy

Nitroalken	t_w [°C(mmHg)]	d^{20} [g/cm ³]	Synteza	
			Wydajność [%]	Lit.
Nitroeten	38-39 (80) [155]	1,1131 [156]	66,5 89	[155] [157]
1-Nitropropen	54 (28) [155]	1,0650 [155]	52 55,5	[80] [155]
2-Nitropropen	58 (90) [155]	1,0559 [158]	56 67 84	[159] [155] [160]
1-Nitrobut-1-en	55 (12) [161]		70 60	[161] [162]
2-Nitrobut-1-en	60,6 (50) [158]	1,0188 [ee]	79	[163]
1-Nitro-2-metyloprop-1-en	63-65 (18) [164]	1,0456 [165]	92	[166]
3-Nitrobut-2-en	80 (20) [167]	1,0374 [168]	82 40	[169] [119]

Tablica 2. Ważniejsze stałe fizyczne wybranych rozpuszczalników stosowanych w syntezie organicznej

Rozpuszczalnik	Przejścia fazowe		Gęstość [g/cm ³]	Polarność		
	t_t [°C]	t_w [°C]		μ [D]	ϵ	E_T [kcal/mol]
Aceton	-95,35	56,24	0,7845	2,70	20,70	42,2
Acetonitryl	-45,7	81,6	0,7767	3,44	36,02	46,0
Alkohol etylowy	-114,1	78,3	0,7850	1,68	24,55	51,9
Alkohol metylowy	-97,49	64,51	0,7867	1,7	32,63	55,4
Alkohol i-propylowy	-89,5	82,4	0,78095	1,66	18,3	48,6
Benzen	5,53	80,1	0,8737	2,77	17,01	34,5
Heksan	-95,3	68,74	0,6548	0,08	1,88	30,9
Chlorek metylenu	-95,1	39,8	1,3168	1,14	8,93	41,4
Chloroform	-63,6	61,2	1,4799	1,15	4,72	39,1
Cykloheksan	6,5	80,7	0,7739	0,0	1,88	31,2
Dichloroetan-1,2	-35,7	83,5	1,2458	1,86	10,36	41,9
Dimetyloformamid	-60,4	153	0,9445	3,8	36,7	43,9
Dimetylosulfotlenek	18,5	189	1,0958	3,96	46,68	45,1
Dioksan-1,3	11,8	101,3	1,0268	0,45	2,209	36,0
Eter dietylowy	-116,3	34,6	0,7076	1,15	4,27	34,7
Kwas octowy	16,7	117,9	1,0437	1,7	6,15	57,2
p-Ksylen	13,3	138,4	0,8567	0,02	2,27	33,2
Metyloetyloketon	-86,54	79,79	0,7996	2,80	18,04	41,3
Nitrobenzen	5,8	210,8	1,1984	4,03	34,82	41,9
Octan etylu	-84	77,1	0,8946	1,88	6,02	38,1
Tetrahydrofuran	-108,5	66,0	0,8842	1,75	7,58	37,4
Toluen	-95	110,6	0,8623	0,31	2,379	33,9

Tablica 3. Ciężary molekularne prostych fragmentów strukturalnych z wybranymi grupami funkcyjnymi

R	Fragment				
	-R	$\equiv\text{C-R}$	$=\text{CH-R}$	$-\text{CH}_2\text{-R}$	$\text{CH}_3\text{-R}$
H	1,0079	13,0186	14,0266	15,0345	16,0425
F	18,9884	30,9991	32,0070	33,0150	34,0229
Cl	35,4527	47,4634	48,4713	49,4793	50,4872
Br	79,9040	91,9147	92,9226	93,9306	94,9385
I	126,9045	138,9152	139,9231	140,9311	141,9390
OH	17,0073	29,0180	30,0260	31,0339	32,0419
CHO	29,0180	41,0287	42,0367	43,0446	44,0526
COOH	45,0174	57,0281	58,0361	59,0440	60,0520
CN	26,0174	38,0281	39,0360	40,0440	41,0519
CF ₃	68,9759	80,9866	81,9945	83,0025	84,0104
CCl ₃	88,3688	100,3795	101,3874	102,3954	103,4033
NH ₂	16,0225	28,0332	29,0411	30,0491	31,0570
NHOH	32,0219	44,0326	45,0405	46,0485	47,0564
NO	30,0061	42,0168	43,0247	44,0327	45,0406

Tablica 4. Roztwory kwasu solnego

Stężenie procentowe HCl [%]	Stężenie molowe HCl [mol/dm ³]	Masa HCl w 100cm ³ roztworu [g/100cm ³]	Gęstość d ₄ ²⁰ [g/cm ³]
1	0,28	1,00	1,0032
2	0,55	2,02	1,0082
4	1,12	4,07	1,0181
6	1,69	6,17	1,0279
8	2,28	8,30	1,0376
10	2,87	10,47	1,0474
12	3,48	12,69	1,0574
14	4,10	14,95	1,0675
16	4,73	17,24	1,0776
18	5,37	19,58	1,0878
20	6,02	21,96	1,0980
22	6,69	24,38	1,1083
24	7,36	26,85	1,1187
26	8,05	29,35	1,1290
28	8,75	31,90	1,1392
30	9,46	34,48	1,1492
32	10,17	37,10	1,1593
34	10,90	39,75	1,1691
36	11,64	42,44	1,1789
38	12,39	45,16	1,1885
40	13,14	47,92	1,1980

Tablica 5. Roztwory kwasu siarkowego

Stężenie procentowe H ₂ SO ₄ [%]	Stężenie molowe H ₂ SO ₄ [mol/dm ³]	Masa H ₂ SO ₄ w 100cm ³ roztworu [g/100cm ³]	Gęstość d ₄ ²⁰ [g/cm ³]
1	0,10	1,01	1,0051
2	0,21	2,02	1,0118
3	0,31	3,06	1,0184
4	0,42	4,10	1,0250
5	0,53	5,16	1,0317
10	1,09	10,66	1,0661
15	1,69	16,53	1,1020
20	2,32	22,79	1,1394
25	3,00	29,46	1,1783
30	3,73	36,56	1,2185
35	4,49	44,03	1,2579
40	5,31	52,11	1,3028
45	6,18	60,64	1,3476
50	7,11	69,76	1,3951
55	8,10	79,49	1,4453
60	9,17	89,90	1,4983
65	10,29	100,96	1,5533
70	11,49	112,74	1,6105
75	12,76	125,19	1,6692
80	14,09	138,18	1,7272
85	15,41	151,18	1,7786
90	16,65	163,30	1,8144
91	16,88	165,57	1,8195
92	17,11	167,81	1,8240
93	17,33	169,99	1,8279
94	17,55	172,13	1,8312
95	17,76	174,20	1,8337
96	17,97	176,21	1,8355
97	18,16	178,13	1,8364
98	18,35	179,94	1,8361
99	18,51	181,59	1,8342
100	18,66	183,05	1,8305

Tablica 6. Roztwory kwasu azotowego

Stężenie procentowe HNO ₃ [%]	Stężenie molowe HNO ₃ [mol/dm ³]	Masa HNO ₃ w 100cm ³ roztworu [g/100cm ³]	Gęstość d ₄ ²⁰ [g/cm ³]
1	0,16	1,00	1,0036
2	0,32	2,02	1,0091
3	0,48	3,04	1,0146
4	0,65	4,08	1,0201
5	0,81	5,13	1,0256
10	1,67	10,54	1,0543
15	2,58	16,26	1,0842
20	3,54	22,30	1,1150
25	4,55	28,67	1,1469
30	5,62	35,40	1,1800
35	6,74	42,49	1,2140
40	7,91	49,85	1,2463
45	9,13	57,52	1,2783
50	10,40	65,50	1,3100
55	11,69	73,66	1,3393
60	13,01	82,00	1,3667
65	14,35	90,43	1,3913
70	15,70	98,94	1,4134
75	17,07	107,53	1,4337
80	18,44	116,17	1,4521
85	19,81	124,83	1,4686
90	21,18	133,43	1,4826
91	21,45	135,14	1,4850
92	21,72	136,83	1,4873
93	21,98	138,50	1,4892
94	22,25	140,17	1,4912
95	22,51	141,85	1,4932
96	22,78	143,54	1,4952
97	23,05	145,25	1,4974
98	23,34	147,08	1,5008
99	23,66	149,05	1,5056
100	24,01	151,29	1,5129

5. Indeks

4.1. Formuły

CN_4O_8	Tetranitrometan (→ [I/013])
CHN_3O_6	Trinitrometan (→ [I/012])
CH_2NO_2Cl	Chloronitrometan (→ [I/002])
CH_2NO_2Br	Bromonitrometan (→ [I/003])
CH_3NO_2	Nitrometan (→ [I/001])
$C_2N_6O_{12}$	Heksanitroetan (→ [II/035])
$C_2N_4O_8Cl_2$	1,3-Dichloro-1,1,2,2-tetranitroetan (→ [II/034])
$C_2HNO_2F_4$	1,1,1,3-Tetrafluoro-2-nitroetan (→ [II/013])
$C_2H_2NO_2Cl_2Br$	1,1-Dichloro-1-bromo-2-nitroetan (→ [II/012])
$C_2H_2NO_2F_3$	1,1,1-Trifluoro-2-nitroetan (→ [II/009])
$C_2H_2NO_2Cl_3$	1,1,1-Trichloro-2-nitroetan (→ [II/010])
$C_2H_2NO_2Cl_3$	1,1,2-Trichloro-2-nitroetan (→ [II/011])
$C_2H_2N_2O_2$	Nitroacetonitryl (→ [I/006])
$C_2H_2N_2O_4Cl_2$	1,2-Dichloro-2,2-dinitroetan (→ [II/029])
$C_2H_2N_3O_6Cl$	2-Chloro-1,1,1-trinitroetan (→ [II/032])
$C_2H_3NO_2FCl$	1-Fluoro-1-chloro-2-nitroetan (→ [II/005])
$C_2H_3NO_2FBr$	1-Fluoro-1-bromo-2-nitroetan (→ [II/006])
$C_2H_3NO_2Cl_2$	1,1-Dichloro-2-nitroetan (→ [II/007])
$C_2H_3NO_2ClBr$	1-Bromo-1-chloro-2-nitroetan (→ [II/008])
$C_2H_3NO_4$	Kwas nitrooctowy (→ [I/005])
$C_3H_3N_2O_2Cl$	2-Cyano-2-chloro-1-nitroetan (→ [II/019])
$C_2H_3N_2O_5Cl$	2-Chloro-2,2-dinitroetan-1-ol (→ [II/028])
$C_2H_3N_3O_6$	1,1,1-Trinitroetan (→ [II/031])
$C_2H_3N_3O_7$	2,2,2-Trinitroetan-1-ol (→ [II/033])
$C_2H_4NO_2Cl$	1-Chloro-1-nitroetan (→ [II/002])
$C_2H_4NO_2Br$	1-Bromo-1-nitroetan (→ [II/003])
$C_2H_4NO_2I$	1-Jodo-1-nitroetan (→ [II/004])
$C_2H_4NO_3Cl$	1-Chloro-1-nitroetan-2-ol (→ [II/015])
$C_2H_4NO_3Br$	1-Bromo-1-nitroetan-2-ol (→ [II/016])
$C_2H_4N_2O_3$	Kwas metazonowy (→ [I/004])
$C_2H_4N_2O_4$	1,1-Dinitroetan (→ [II/026])
$C_2H_4N_2O_5$	2,2-Dinitroetan-1-ol (→ [II/027])
$C_2H_5NO_2$	Nitroetan (→ [II/001])
$C_2H_5NO_3$	2-Nitroetan-1-ol (→ [II/014])
$C_2H_5N_3O_4$	2-Amino-1,1-dinitroetan (→ [II/030])
$C_3H_4NO_2FCl_2$	2-Fluoro-2,3-dichloro-1-nitropropan (→ [III/009])
$C_3H_4NO_3F_3$	1,1,1-Trifluoro-3-nitropropan-2-ol (→ [III/014])
$C_3H_4NO_3Cl_3$	1,1,1-Trichloro-3-nitropropan-2-ol (→ [III/015])
$C_3H_4NO_3Br_3$	1,1,1-Tribromo-3-nitropropan-2-ol (→ [III/016])
$C_3H_4NO_4Cl$	Kwas 2-chloro-3-nitropropanowy (→ [II/022])

$C_3H_4N_2O_4Cl_2$	1,3-Dichloro-2,2-dinitropropan (→ [III/029])
$C_3H_5NO_2FCl$	2-Fluoro-2-chloro-1-nitropropan (→ [III/008])
$C_3H_5NO_3$	Nitroacetone (→ [I/007])
$C_3H_5NO_3$	2-Nitropropanal (→ [II/020])
$C_3H_5NO_4$	Nitrooctan metylu (→ [I/009])
$C_3H_6NO_2Cl$	1-Chloro-1-nitropropan (→ [III/003])
$C_3H_6NO_2Cl$	2-Chloro-1-nitropropan (→ [III/004])
$C_3H_6NO_2Cl$	1-Chloro-2-nitropropan (→ [III/005])
$C_3H_6NO_2Br$	1-Bromo-1-nitropropan (→ [III/006])
$C_3H_6NO_2Br$	2-Bromo-2-nitropropan (→ [III/007])
$C_3H_6NO_3Cl$	2-Chlorometoksy-1-nitroetan (→ [II/018])
$C_3H_6NO_3Br$	1-Bromo-1-nitropropan-2-ol (→ [III/013])
$C_3H_6N_2O_4$	1,1-Dinitropropan (→ [III/026])
$C_3H_6N_2O_4$	2,2-Dinitropropan (→ [III/027])
$C_3H_6N_2O_4$	1,3-Dinitropropan (→ [III/028])
$C_3H_6N_2O_6$	2,2-Dinitropropano-1,3-diol (→ [III/030])
$C_3H_7NO_2$	1-Nitropropan (→ [III/001])
$C_3H_7NO_2$	2-Nitropropan (→ [III/002])
$C_3H_7NO_3$	1-Nitropropan-2-ol (→ [III/010])
$C_3H_7NO_3$	2-Nitropropan-1-ol (→ [III/011])
$C_3H_7NO_3$	3-Nitropropan-1-ol (→ [III/012])
$C_3H_7NO_4Cl$	2-Chloro-2-nitropropano-1,3-diol (→ [III/018])
$C_3H_7NO_4Br$	2-Bromo-2-nitropropano-1,3-diol (→ [III/019])
$C_3H_8N_2O_2$	2-Amino-1-nitropropan (→ [III/025])
$C_4H_4N_2O_4Br_4$	1,2,3,4-Tetrabromo-1,4-dinitrobutan (→ [IV/027])
$C_4H_5N_3O_7$	4,4,4-Trinitrobutanal (→ [III/031])
$C_4H_6NO_3Cl_3$	1,1,1-Trichloro-3-nitrobutan-2-ol (→ [IV/017])
$C_4H_6NO_4Cl$	Ester metylowy kwasu 2-chloro-3-nitropropanowego (→ [II/024])
$C_4H_6N_2O_4$	2-Cyano-2-nitropropan (→ [III/020])
$C_4H_6N_4O_8$	1,1,1,3-Tetranitrobutan (→ [IV/031])
$C_4H_6N_4O_8$	1,1,1,3-Tetranitro-2-metylopropan (→ [IV/032])
$C_4H_7NO_4$	Nitrooctan etylu (→ [I/010])
$C_4H_7NO_2Cl_2$	1,3-Dichloro-2-metylo-2-nitropropan (→ [IV/011])
$C_4H_7NO_3$	1-Nitro-2-butanon (→ [I/008])
$C_4H_7NO_3$	3-Nitro-2-butanon (→ [II/021])
$C_4H_7N_2O_4Cl$	1-Chloro-2,2-dinitrobutan (→ [IV/026])
$C_4H_7N_3O_7$	1,1,1-Trinitrobutan-4-ol (→ [IV/030])
$C_4H_8NO_2Cl$	2-Chloro-2-nitrobutan (→ [IV/005])
$C_4H_8NO_2Cl$	3-Chloro-2-nitrobutan (→ [IV/006])
$C_4H_8NO_2Cl$	2-Chloro-2-metylo-1-nitropropan (→ [IV/007])
$C_4H_8NO_2Cl$	4-Chloro-1-nitrobutan (→ [IV/008])
$C_4H_8NO_2Br$	2-Bromo-2-nitrobutan (→ [IV/009])
$C_4H_8NO_2I$	4-Jodo-1-nitrobutan (→ [IV/010])
$C_4H_8N_2O_4$	1,4-Dinitrobutan (→ [IV/025])
$C_4H_8N_2O_5$	1,1-Dinitrobutan-4-ol (→ [IV/030])
$C_4H_8N_2O_6$	1,4-Dinitrobutano-2,3-diol (→ [IV/029])

$C_4H_9NO_2$	1-Nitrobutan (→ [IV/001])
$C_4H_9NO_2$	2-Nitrobutan (→ [IV/002])
$C_4H_9NO_2$	2-Metylo-2-nitropropan (→ [IV/003])
$C_4H_9NO_2$	2-Metylo-1-nitropropan (→ [IV/004])
$C_4H_9NO_3$	1-Nitrobutan-2-ol (→ [IV/012])
$C_4H_9NO_3$	2-Nitrobutan-1-ol (→ [IV/013])
$C_4H_9NO_3$	3-Nitrobutan-2-ol (→ [IV/014])
$C_4H_9NO_3$	2-Metylo-2-nitropropan-1-ol (→ [IV/015])
$C_4H_9NO_3$	2-Metylo-1-nitropropan-2-ol (→ [IV/016])
$C_4H_9NO_4$	2-Metylo-2-nitropropano-1,3-diol (→ [IV/018])
$C_4H_9NO_5$	2-Hydroksymetylo-2-nitropropano-1,3-diol (→ [IV/19])
$C_4H_{10}N_2O_2$	3-Amino-2-nitrobutan (→ [IV/023])
$C_4H_{10}N_2O_2$	2-Amino-2-metylo-1-nitropropan (→ [IV/024])
$C_5H_8N_4O_8$	1,1,1,3-Tetranitropentan (→ [V/017])
$C_5H_8N_4O_8$	1,1,1,3-Tetranitro-2-etylopropan (→ [V/018])
$C_5H_9NO_3$	3-Nitro-2-pentanon (→ [III/021])
$C_5H_9NO_4$	Ester etylowy kwasu 2-nitropropanowego (→ [II/024])
$C_5H_9NO_5$	1-Nitro-1-karbometoksypropan-2-ol (→ [III/024])
$C_5H_{10}NO_2Br$	2-Bromo-2-nitropentan (→ [V/006])
$C_5H_{10}N_2O_4$	1,5-Dinitropentan (→ [V/014])
$C_5H_{10}N_2O_4$	2,4-Dinitropentan (→ [V/015])
$C_5H_{10}N_2O_4$	2,2-Dimetylo-1,3-dinitropropan (→ [V/016])
$C_5H_{11}NO_2$	1-Nitropentan (→ [V/001])
$C_5H_{11}NO_2$	2-Nitropentan (→ [V/002])
$C_5H_{11}NO_2$	3-Nitropentan (→ [V/003])
$C_5H_{11}NO_2$	3-Metylo-1-nitrobutan (→ [V/004])
$C_5H_{11}NO_2$	2,2-Dimetylo-1-nitropropan (→ [V/005])
$C_5H_{11}NO_3$	1-Nitropentan-2-ol (→ [V/007])
$C_5H_{11}NO_3$	2-Nitropentan-3-ol (→ [V/008])
$C_5H_{11}NO_3$	3-Nitropentan-2-ol (→ [V/009])
$C_5H_{11}NO_3$	3-Metylo-1-nitrobutan-2-ol (→ [V/010])
$C_5H_{11}NO_3$	2-Metylo-2-nitrobutan-3-ol (→ [V/011])
$C_5H_{11}NO_4$	3-Nitropentano-2,4-diol (→ [V/012])
$C_6H_9NO_6$	Nitrobursztynian dimetylu (→ [III/025])
$C_6H_{11}NO_3$	3-Nitro-2-heksanon (→ [IV/020])
$C_6H_{11}NO_4$	Ester etylowy kwasu 2-nitrobutanowego (→ [III/022])
$C_6H_{11}NO_4$	Ester etylowy kwasu 4-nitrobutanowego (→ [III/023])
$C_8H_{15}NO_4$	Ester etylowy kwasu 2-nitroheksanowego (→ [V/013])
$C_7H_{11}NO_6$	Nitromalonian dietylu (→ [I/011])
$C_7H_{13}NO_4$	Ester etylowy kwasu 2-nitropentanowego (→ [IV/021])
$C_7H_{13}NO_4$	Ester etylowy kwasu 3-metylo-4-nitrobutanowego (→ [IV/022])
$C_8H_9NO_3$	1-Fenyl-1-nitroetan-2-ol (→ [II/017])

C₉H₁₁NO₄

2-Fenyl-2-nitropropano-1,3-diol (→ [III/017])

4.2. Grupy funkcyjne

Mononitrozwiązki

Nitrometan (→ [I/001])

Chloronitrometan (→ [I/002])

Bromonitrometan (→ [I/003])

Kwas metazonowy (→ [I/004])

Kwas nitrooctowy (→ [I/005])

Nitroacetonitryl (→ [I/006])

Nitroaceton (→ [I/007])

1-Nitro-2-butanon (→ [I/008])

Nitrooctan metylu (→ [I/009])

Nitrooctan etylu (→ [I/010])

Nitromalonian dietylu (→ [I/011])

Nitroetan (→ [II/001])

1-Chloro-1-nitroetan (→ [II/002])

1-Bromo-1-nitroetan (→ [II/003])

1-Jodo-1-nitroetan (→ [II/004])

1-Fluoro-1-chloro-2-nitroetan (→ [II/005])

1-Fluoro-1-bromo-2-nitroetan (→ [II/006])

1,1-Dichloro-2-nitroetan (→ [II/007])

1-Bromo-1-chloro-2-nitroetan (→ [II/008])

1,1,1-Trifluoro-2-nitroetan (→ [II/009])

1,1,1-Trichloro-2-nitroetan (→ [II/010])

1,1,2-Trichloro-2-nitroetan (→ [II/011])

1,1-Dichloro-1-bromo-2-nitroetan (→ [II/012])

1,1,1,3-Tetrafluoro-2-nitroetan (→ [II/013])

2-Nitroetan-1-ol (→ [II/014])

1-Chloro-1-nitroetan-2-ol (→ [II/015])

1-Bromo-1-nitroetan-2-ol (→ [II/016])

1-Fenyl-1-nitroetan-2-ol (→ [II/017])

2-Chlorometoksy-1-nitroetan (→ [II/018])

2-Cyjano-2-chloro-1-nitroetan (→ [II/019])

2-Nitropropanal (→ [II/020])

3-Nitro-2-butanon (→ [II/021])

Kwas 2-chloro-3-nitropropanowy (→ [II/022])

Ester etylowy kwasu 2-nitropropanowego (→ [II/023])

Ester metylowy kwasu 2-chloro-3-nitropropanowego (→ [II/024])

Nitrobursztynian dimetylu (→ [II/025])

1-Nitropropan (→ [III/001])

2-Nitropropan (→ [III/002])

1-Chloro-1-nitropropan (→ [III/003])
2-Chloro-1-nitropropan (→ [III/004])
1-Chloro-2-nitropropan (→ [III/005])
1-Bromo-1-nitropropan (→ [III/006])
2-Bromo-2-nitropropan (→ [III/007])
2-Fluoro-2-chloro-1-nitropropan (→ [III/008])
2-Fluoro-2,3-dichloro-1-nitropropan (→ [III/009])
1-Nitropropan-2-ol (→ [III/010])
2-Nitropropan-1-ol (→ [III/011])
3-Nitropropan-1-ol (→ [III/012])
1-Bromo-1-nitropropan-2-ol (→ [III/013])
1,1,1-Trifluoro-3-nitropropan-2-ol (→ [III/014])
1,1,1-Trichloro-3-nitropropan-2-ol (→ [III/015])
1,1,1-Tribromo-3-nitropropan-2-ol (→ [III/016])
2-Fenyl-2-nitropropano-1,3-diol (→ [III/017])
2-Chloro-2-nitropropano-1,3-diol (→ [III/018])
2-Bromo-2-nitropropano-1,3-diol (→ [III/019])
2-Cyano-2-nitropropan (→ [III/020])
3-Nitro-2-pentanon (→ [III/021])
Ester etylowy kwasu 2-nitrobutanowego (→ [III/022])
Ester etylowy kwasu 4-nitrobutanowego (→ [III/023])
1-Nitro-1-karbometoksypropan-2-ol (→ [III/024])
2-Amino-1-nitropropan (→ [III/025])

1-Nitrobutan (→ [IV/001])
2-Nitrobutan (→ [IV/002])
2-Metylo-2-nitropropan (→ [IV/003])
2-Metylo-1-nitropropan (→ [IV/004])
2-Chloro-2-nitrobutan (→ [IV/005])
3-Chloro-2-nitrobutan (→ [IV/006])
2-Chloro-2-metylo-1-nitropropan (→ [IV/007])
4-Chloro-1-nitrobutan (→ [IV/008])
2-Bromo-2-nitrobutan (→ [IV/009])
4-Jodo-1-nitrobutan (→ [IV/010])
1,3-Dichloro-2-metylo-2-nitropropan (→ [IV/011])
1-Nitrobutan-2-ol (→ [IV/012])
2-Nitrobutan-1-ol (→ [IV/013])
3-Nitrobutan-2-ol (→ [IV/014])
2-Metylo-2-nitropropan-1-ol (→ [IV/015])
2-Metylo-1-nitropropan-2-ol (→ [IV/016])
1,1,1-Trichloro-3-nitrobutan-2-ol (→ [IV/017])
2-Metylo-2-nitropropano-1,3-diol (→ [IV/018])
2-Hydroksymetylo-2-nitropropano-1,3-diol (→ [IV/019])
3-Nitro-2-heksanon (→ [IV/020])
Ester etylowy kwasu 2-nitropentanowego (→ [IV/021])
Ester etylowy kwasu 3-metylo-4-nitrobutanowego (→ [IV/022])
3-Amino-2-nitrobutan (→ [IV/023])

2-Amino-2-metylo-1-nitropropan (→ [IV/024])

1-Nitropentan (→ [V/001])

2-Nitropentan (→ [V/002])

3-Nitropentan (→ [V/003])

3-Metylo-1-nitrobutan (→ [V/004])

2,2-Dimetylo-1-nitropropan (→ [V/005])

2-Bromo-2-nitropentan (→ [V/006])

1-Nitropentan-2-ol (→ [V/007])

2-Nitropentan-3-ol (→ [V/008])

3-Nitropentan-2-ol (→ [V/009])

3-Metylo-1-nitrobutan-2-ol (→ [V/010])

2-Metylo-2-nitrobutan-3-ol (→ [V/011])

3-Nitropentano-2,4-diol (→ [V/012])

Ester etylowy kwasu 2-nitroheksanowego (→ [V/013])

Dinitrowiązki

1,1-Dinitroetan (→ [II/026])

2,2-Dinitroetan-1-ol (→ [II/027])

2-Chloro-2,2-dinitroetan-1-ol (→ [II/028])

1,2-Dichloro-2,2-dinitroetan (→ [II/029])

2-Amino-1,1-dinitroetan (→ [II/030])

1,1-Dinitropropan (→ [III/026])

2,2-Dinitropropan (→ [III/027])

1,3-Dinitropropan (→ [III/028])

1,3-Dichloro-2,2-dinitropropan (→ [III/029])

2,2-Dinitropropano-1,3-diol (→ [III/030])

1,4-Dinitrobutan (→ [IV/025])

1-Chloro-2,2-dinitrobutan (→ [IV/026])

1,2,3,4-Tetrabromo-1,4-dinitrobutan (→ [IV/027])

1,1-Dinitrobutan-4-ol (→ [IV/028])

1,4-Dinitrobutano-2,3-diol (→ [IV/029])

1,5-Dinitropentan (→ [V/014])

2,4-Dinitropentan (→ [V/015])

2,2-Dimetylo-1,3-dinitropropan (→ [V/016])

Trinitrowiązki

Trinitrometan (→ [I/012])

1,1,1-Trinitroetan (→ [II/031])

2-Chloro-1,1,1-trinitroetan (→ [II/032])

2,2,2-Trinitroetan-1-ol (→ [II/033])

4,4,4-Trinitrobutanal (→ [III/31])

1,1,1-Trinitrobutan-4-ol (→ [IV/030])

Polinitrowiązki

Tetranitrometan (→ [I/013])
1,3-Dichloro-1,1,2,2-tetranitroetan (→ [II/034])
Heksanitroetan (→ [II/035])
1,1,1,3-Tetranitrobutan (→ [IV/031])
1,1,1,3-Tetranitro-2-metylopropan (→ [IV/032])
1,1,1,3-Tetranitropentan (→ [V/017])
1,1,1,3-Tetranitro-2-etylopropan (→ [V/018])

Fluoronitrowiązki

1-Fluoro-1-chloro-2-nitroetan (→ [II/005])
1-Fluoro-1-bromo-2-nitroetan (→ [II/006])
1,1,1-Trifluoro-2-nitroetan (→ [II/009])
1,1,1,3-Tetrafluoro-2-nitroetan (→ [II/013])

2-Fluoro-2-chloro-1-nitropropan (→ [III/008])
2-Fluoro-2,3-dichloro-1-nitropropan (→ [III/009])
1,1,1-Trifluoro-3-nitropropan-2-ol (→ [III/014])

Chloronitrowiązki

Chloronitrometan (→ [I/002])

1-Chloro-1-nitroetan (→ [II/002])
1-Fluoro-1-chloro-2-nitroetan (→ [II/005])
1,1-Dichloro-2-nitroetan (→ [II/007])
1-Bromo-1-chloro-2-nitroetan (→ [II/008])
1,1,1-Trichloro-2-nitroetan (→ [II/010])
1,1,2-Trichloro-2-nitroetan (→ [II/011])
1,1-Dichloro-1-bromo-2-nitroetan (→ [II/012])
1-Chloro-1-nitroetan-2-ol (→ [II/015])
2-Chlorometoksy-1-nitroetan (→ [II/018])
2-Cyjano-2-chloro-1-nitroetan (→ [II/019])
Kwas 2-chloro-3-nitropropanowy (→ [II/022])
Ester metylowy kwasu 2-chloro-3-nitropropanowego (→ [II/024])
2-Chloro-2,2-dinitroetan-1-ol (→ [II/028])
1,2-Dichloro-2,2-dinitroetan (→ [II/029])
2-Chloro-1,1,1-trinitroetan (→ [II/032])
1,3-Dichloro-1,1,2,2-tetranitroetan (→ [II/034])

1-Chloro-1-nitropropan (→ [III/003])

2-Chloro-1-nitropropan (→ [III/004])
1-Chloro-2-nitropropan (→ [III/005])
2-Fluoro-2-chloro-1-nitropropan (→ [III/008])
2-Fluoro-2,3-dichloro-1-nitropropan (→ [III/009])
1,1,1-Trichloro-3-nitropropan-2-ol (→ [III/015])
2-Chloro-2-nitropropano-1,3-diol (→ [III/018])
1,3-Dichloro-2,2-dinitropropan (→ [III/029])

2-Chloro-2-nitrobutan (→ [IV/005])
3-Chloro-2-nitrobutan (→ [IV/006])
2-Chloro-2-metylo-1-nitropropan (→ [IV/007])
4-Chloro-1-nitrobutan (→ [IV/008])
1,3-Dichloro-2-metylo-2-nitropropan (→ [IV/011])
1,1,1-Trichloro-3-nitrobutan-2-ol (→ [IV/017])
1-Chloro-2,2-dinitrobutan (→ [IV/026])

Bromonitrozwiązki

Bromonitrometan (→ [I/003])

1-Bromo-1-nitroetan (→ [II/003])
1-Fluoro-1-bromo-2-nitroetan (→ [II/006])
1-Bromo-1-chloro-2-nitroetan (→ [II/008])
1,1-Dichloro-1-bromo-2-nitroetan (→ [II/012])
1-Bromo-1-nitroetan-2-ol (→ [II/016])

1-Bromo-1-nitropropan (→ [III/006])
2-Bromo-2-nitropropan (→ [III/007])
1-Bromo-1-nitropropan-2-ol (→ [III/013])
1,1,1-Tribromo-3-nitropropan-2-ol (→ [III/016])
2-Bromo-2-nitropropano-1,3-diol (→ [III/019])

2-Bromo-2-nitrobutan (→ [IV/009])
1,2,3,4-Tetrabromo-1,4-dinitrobutan (→ [IV/027])

2-Bromo-2-nitropentan (→ [V/006])

Jodonitrozwiązki

1-Jodo-1-nitroetan (→ [II/004])
4-Jodo-1-nitrobutan (→ [IV/010])

Nitroalkohole monowodorotlenowe

- 2-Nitroetan-1-ol (→ [II/014])
- 1-Chloro-1-nitroetan-2-ol (→ [II/015])
- 1-Bromo-1-nitroetan-2-ol (→ [II/016])
- 1-Fenyl-1-nitroetan-2-ol (→ [II/017])
- 2,2-Dinitroetan-1-ol (→ [II/027])
- 2-Chloro-2,2-dinitroetan-1-ol (→ [II/028])
- 2,2,2-Trinitroetan-1-ol (→ [II/033])
- 1-Nitropropan-2-ol (→ [III/010])
- 2-Nitropropan-1-ol (→ [III/011])
- 3-Nitropropan-1-ol (→ [III/012])
- 1-Bromo-1-nitropropan-2-ol (→ [III/013])
- 1,1,1-Trifluoro-3-nitropropan-2-ol (→ [III/014])
- 1,1,1-Trichloro-3-nitropropan-2-ol (→ [III/015])
- 1,1,1-Tribromo-3-nitropropan-2-ol (→ [III/016])
- 1-Nitro-1-karbometoksypropan-2-ol (→ [III/024])
- 1-Nitrobutan-2-ol (→ [IV/012])
- 2-Nitrobutan-1-ol (→ [IV/013])
- 3-Nitrobutan-2-ol (→ [IV/014])
- 2-Metylo-2-nitropropan-1-ol (→ [IV/015])
- 2-Metylo-1-nitropropan-2-ol (→ [IV/016])
- 1,1,1-Trichloro-3-nitrobutan-2-ol (→ [IV/017])
- 1,1-Dinitrobutan-4-ol (→ [IV/028])
- 1-Nitropentan-2-ol (→ [V/007])
- 2-Nitropentan-3-ol (→ [V/008])
- 3-Nitropentan-2-ol (→ [V/009])
- 3-Metylo-1-nitrobutan-2-ol (→ [V/010])
- 2-Metylo-2-nitrobutan-3-ol (→ [V/011])

Nitroalkohole wielowodorotlenowe

- 2-Fenyl-2-nitropropano-1,3-diol (→ [III/017])
- 2-Chloro-2-nitropropano-1,3-diol (→ [III/018])
- 2-Bromo-2-nitropropano-1,3-diol (→ [III/019])
- 2,2-Dinitropropano-1,3-diol (→ [III/030])
- 2-Metylo-2-nitropropano-1,3-diol (→ [IV/018])
- 2-Hydroksymetylo-2-nitropropano-1,3-diol (→ [IV/019])
- 1,4-Dinitrobutano-2,3-diol (→ [IV/029])
- 3-Nitropentano-2,4-diol (→ [V/012])

Związki nitrokarbonylowe

- Kwas nitrooctowy (→ [I/005])
- Nitroaceton (→ [I/007])
- 1-Nitro-2-butanon (→ [I/008])

Nitrooctan metylu (→ [I/009])
Nitrooctan etylu (→ [I/010])
Nitromalonian dietylu (→ [I/011])

2-Nitropropanal (→ [II/020])
3-Nitro-2-butanon (→ [II/021])
Kwas 2-chloro-3-nitropropanowy (→ [II/022])
Ester etylowy kwasu 2-nitropropanowego (→ [II/023])
Ester metylowy kwasu 2-chloro-3-nitropropanowego (→ [II/024])
Nitrobursztynian dimetylu (→ [II/025])

3-Nitro-2-pentanon (→ [III/021])
Ester etylowy kwasu 2-nitrobutanowego (→ [III/022])
Ester etylowy kwasu 4-nitrobutanowego (→ [III/023])
1-Nitro-1-karbometoksypropan-2-ol (→ [III/024])

3-Nitro-2-heksanon (→ [IV/020])
Ester etylowy kwasu 2-nitropentanowego (→ [IV/021])
Ester etylowy kwasu 3-metylo-4-nitrobutanowego (→ [IV/022])

Ester etylowy kwasu 2-nitroheksanowego (→ [V/013])

Aminonitrozwiązki

2-Amino-1,1-dinitroetan (→ [II/030])
2-Amino-1-nitropropan (→ [III/025])
3-Amino-2-nitrobutan (→ [IV/023])
2-Amino-2-metylo-1-nitropropan (→ [IV/024])

Cyjanonitrozwiązki

Nitroacetonitryl (→ [I/006])
2-Cyano-2-chloro-1-nitroetan (→ [II/019])
2-Cyano-2-nitropropan (→ [III/020])

5. Piśmiennictwo cytowane

- [1] E.I. Matrosov, A.G. Kozahenko, M.I. Kobachnik, *Izv. Akad. Nauk SSSR (Khimiya)*, 313 (1976)
- [2] Yu. Bagryanskaya, Yu.V. Gatilov, *Zh. Strukt. Khim.*, **24**, 158 (1983)
- [3] F.C. Whitmore, M.G. Whitmore, *Org. Synth. Coll.*, **1**, 401 (1941)
- [4] R. Jasiński, *niepublikowane wyniki badań własnych* (2006-2013)
- [5] Z. Eckstein, T. Urbański, *Roczniki Chemii*, **26**, 571 (1952)
- [6] I.V. Martynov, R.Kh. Bikkineev, V.I. Uvarov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR (Khimiya)*, 941 (1986)
- [7] Q. Shen, J.W. Brown, J.A. Malona, J.C. Cochranm, A.D. Richardson, *J. Phys. Chem.*, **110**, 7491 (2006)
- [8] C.D. Hurd, M.E. Nilson, *J. Org. Chem.*, **20**, 927 (1955)
- [9] M.L. Sherill, *J. Am. Chem. Soc.*, **24**, 2753 (1924)
- [10] G. Madhusudhan, V. Balraju, T. Rajesh, B.V. Narayana, R.N. Reddy, *Indian J. Chem.*, **48B**, 569 (2009)
- [11] R. Scholl, *Ber.*, **29**, 1822 (1896)
- [12] V.E. Matthews, D.G. Kubler, *J. Org. Chem.*, **25**, 266, (1960)
- [13] W.L.F. Armarego, *J. Chem. Soc. C*, 986 (1969)
- [14] S.F. Vanier, G. Larouche, R.P. Wurz, A.B. Charette, *Org. Lett.*, **12**, 672 (2010)
- [15] W. Steinkopf, *J. Prakt. Chem.*, **81**, 193 (1910)
- [16] V.P. Kislyi, A.L. Laikhter, B.L. Ugrak, V.V. Semenov, *Russ. Chem. Bull.*, **43**, 70 (1994)
- [17] R. Jasiński, M. Kwiatkowska, A. Barański, *Czasopismo Techn. PK (Chemia)*, 41 (2006)
- [18] Sagitullina, L.V. Glizdinskaya, R.S. Sagatulin, *Chem. Heterocyclic Compd.*, **41**, 739 (2005).
- [19] H.H. Nguyen, M.J. Kurth, *Org. Lett.*, **15**, 362 (2013)
- [20] C.D. Hurd, M.E. Milson, *J. Org. Chem.*, **20**, 927 (1955)
- [21] M.E. Jung, D.D. Grove, S.I. Khan, *J. Org. Chem.*, **52**, 4570 (1987)
- [22] I.V. Martynov, Yu.L. Kruglyak, w: *Problems of Organic Synthesis*, Nauka, Moscow-Leningrad (1965)
- [23] S. Zen, M. Koyama, S. Koto, *Org. Synt. Coll.*, **6**, 797 (1988)
- [24] H. Feuer, H.B. Hass, K.S. Warren, *J. Am. Chem. Soc.*, **71** (1949)
- [25] W.D. Emmons, A.S. Pagano, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4557 (1955)
- [26] S. Sifniades, *J. Org. Chem.*, **40**, 3562 (1975)
- [27] J.P. Lorand, J. Urban, J. Overs, Q.A. Ahmed, *J. Org. Chem.*, **34**, 4176 (1969)
- [28] S.S. Novikov, *Doklady Ak. Nauk. SSSR (Khimiya)*, **141**, 875 (1961)
- [29] H. Schödel, R. Dienelt and H. Bock, *Acta Crystall. C.*, **50**, 1790 (1994)
- [30] I.L. Knunyants, L.S. German, I.N. Rozhkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR (Khimiya)*, 1062 (1966)
- [31] J.B. Ledgard, *The preparatory manual of explosives*, Washington (2007)
- [32] M.B. Frankel, F.C. Gunderloy, D.O. Woolery, *US Patent 4.122.124* (1978)
- [33] G.L. Lewis, C.P. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 3067 (1939)
- [34] M. Luthy, K. Shenk, P. Renaud, *Chem. Eur. J.*, **16**, 10171 (2010)
- [35] B. Berger, *Compt. Rend.*, **151**, 814 (1910)
- [36] P. Liang, *Org. Synth. Coll.*, **3**, 803 (1955)
- [37] H. McCombie, *J. Chem. Soc.*, 24 (1944)
- [38] N. Kornblum, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1497 (1956)
- [39] A.L. Fridman, V.P. Ivshin, T.N. Ivshina, S.S. Novikov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR (Khimiya)*, 2617 (1969)

- [40] A.S. Erickson, N. Kornblum, *J. Org. Chem.*, **42**, 3764 (1977)
- [41] A.I. Ilovaisky, V.M. Merkulova, Yu.N. Ogibin, G.I. Nikishin, *Izv. Ak. Nauk SSSR (Khimya)*, 1539 (2005)
- [42] D.R. Levering, *US Patent 3.096.378* (1963)
- [43] I.L. Knunyants, L.S. German, I.N. Rozhkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR (Khimya)*, 1946 (1963)
- [44] A.G. Talybov, I.G. Mursakulov, M.M. Guseinov, V.A. Smit, *Izv. Akad. Nauk. SSSR (Khimya)*, 654 (1982)
- [45] G.B. Bachman, T.J. Logan, K.R. Hill, N.W. Standish, *J. Org. Chem.*, **25**, 1312 (1960)
- [46] R. Verbruggen, H.G. Viehe, *Chimia*, **29**, 350 (1975)
- [47] G.B. Bachman, T.J. Logan, K.R. Hill, N.W. Standish, *J. Org. Chem.*, **25**, 1312 (1960)
- [48] W. Steinkopf, M. Kühnel, *Chem. Ber.*, **75**, 1323 (1942)
- [49] I. Aoki, T. Tabuchi, I. Minamida, *US Patent 5.364.989* (1994).
- [50] A.S. Sopova, V.V. Perekalin, V.M. Lebednova, O.I. Yurchenko, *Zh. Obsch. Khim.*, **34**, 1185 (1964)
- [51] W.E. Noland, P.J. Hartman, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3227 (1954)
- [52] Z. Eckstein, P. Gluziński, W. Sobótka, T. Urbański, *J. Chem. Soc.*, 1370 (1961)
- [53] A.S. Sopova, V.V. Perekalin, V.M. Lebednova, O.I. Yurchenko, *Zh. Org. Khim.*, **34**, 1185 (1964)
- [54] L. Leseticky, V. Fidler, M. Prochazka, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **38**, 459 (1971).
- [55] J. Durden, A.P. Kurtz, *US Patent 3.956.500* (1976)
- [56] H. Shechter, F. Conrad, L. Daulton, R.B. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, (1952)
- [57] A.D. Nikolayeva, R.N. Ziyadinov, R.G. Karimov, *SU Patent 408.545* (1976)
- [58] H. Griesser, R. Öhrlein, W. Schwab, R. Ehrler, and V. Jäger, *Org. Synth. Coll.*, **10**, 577 (2004)
- [59] T.A. Elmaaty, L.W. Castle, *Molecules*, **10**, 1458 (2005)
- [60] G.B. Bachman, T. Hokama, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4882 (1959)
- [61] N. Kornblum, K. Blackwood, J.W. Powers, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2507 (1957)
- [62] D.F. Gonzalez, J.P. Brand, J. Waser, *Chem. Eur. J.*, **16**, 9457 (2010)
- [63] S. Zen, E. Kaji, *Org. Synth. Coll.*, **6**, 503 (1988)
- [64] R.B. Kaplan, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3535 (1961)
- [65] M.H. Gold, E.E. Hamel, K. Klager, *J. Org. Chem.*, **22**, 1665 (1957)
- [66] F.G. Borgardt, A.K. Seeler, P. Noble, *J. Org. Chem.*, **31**, 2806 (1966)
- [67] M.J. Kamlet, J.C. Dacons, *J. Org. Chem.*, **26**, 3005 (1961)
- [68] S.A. Shavelev, L.I. Dalinger, V.M. Vinogradov, A.A. Fainzil'berg, *Izv. Akad. Nauk SSSR (Khimya)*, 1816 (1990)
- [69] S.S. Novikov, G.A. Shvekhgeimer, *Izv. Akad. Nauk SSSR (Khimya)*, 2026 (1960)
- [70] M. Göbel, T.M. Klapötke, *Acta Crystal. C.*, **63**, 562 (2007)
- [71] M. Winnholz, *Merck Index, 9th edition*, Merck & Co, NY (1979)
- [72] V.S. Pramodchandra, M. M. Sharma, *Org. Prep. Proced. Int.*, **20**, 598 (1988)
- [73] Y. Uosaki, H. Matsumura, S. Wakasa, T. Moriyoshi, *J. Chem. Thermod.*, **22**, 313 (1990)
- [74] E.E. Toops, *J. Phys. Chem.*, **60**, 304 (1956)
- [75] J.E. Fernandez, J.E. Fowler, *J. Org. Chem.*, **29**, 402 (1964)
- [76] F. Leinisch, J. Jiang, L.J. Deterding, R. P. Mason, *Molecules*, **16**, 8428 (2011)
- [77] C.C. Price, C.A. Sears, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3275 (1953)
- [78] W. Theilacker, G. Wendtland, *Liebigs Ann. Chem.*, **570**, 33 (1950)
- [79] C. Iffland, X. Crinerm, J. Lotpeich, B. Papanastassianound, S.M. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4044 (1953)
- [80] D. Lucet, S. Sabelle, O. Kostelitz, T. Le Gall, Ch. Mioskowski, *Eur. J. Org. Chem.*, 2583 (1999)

- [81] P., Staub *Helv. Chim. Acta*, **5**, 888 (1922).
- [82] B.M. Hass, H.B. Vanderbilt, *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 34 (1940)
- [83] I.W. Harvey, E.D. Phillips, *Tetrahedron*, **53**, 6493 (1997)
- [83] H. Feuer, R. Miller, *J. Org. Chem.*, **26**, 1348 (1961)
- [84] S. Kambe, H. Yasuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 1444 (1968)
- [85] Z. Eckstein, P. Gluziński, W. Sobótka, T. Urbański. *J. Chem. Soc.*, 1370 (1961)
- [86] E.T. McBee, D.J. Cook, O.R. Pierce, *US Patent 2.997.505* (1961)
- [87] Y-M. Shao, W-B. Yang, T-H. Kuo, K-Ch Tsai, Ch-H Lin, A-S Yang, P-H Liang, Ch-H. Wong, *Bioorg. Med. Chem.*, **16**, 4652 (2008)
- [88] M. Compton, H. Higgins, L. MacBeth, J. Osborn, H. Burkett, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3229 (1949).
- [89] F.D. Chattaway, P. Witherington, *J. Chem. Soc.*, 1178 (1935)
- [90] B.S. Fedorov, N.I. Golovina, V.V. Arakcheeva, R.F. Trofimova, L.O. Atovmyan, *Izv. Akad. Nauk SSSR (Khimya)*, 1217 (1996)
- [91] Z. Matacz, H. Piotrowska, T. Urbański, *Polish. J. Chem.*, **53**, 187 (1979)
- [92] J. Cologne. J.M. Puchol, *Bull. Soc. Chim. France*, 597 (1962)
- [93] C. Quinet, L. Sampoux, I.E. Markó, *Eur. J. Org. Chem.*, 1806 (2009)
- [94] S. Rajkumar, K. Shankland, G.D. Brown, A.J.A. Cobb, *Chem. Sci.*, **3**, 584 (2012)
- [95] I.S. Ivanova, Yu.V. Konnova, S.S. Novikov, *Izv. Ak. Nauk SSSR (Khimya)*, 1677 (1962)
- [96] P.K. Kancharla, Y.S. Reddy, S. Dharuman, Y.D. Vankar, *J. Org. Chem.*, **76**, 5832 (2011)
- [97] R.I. Heath, J.D. Rose, *J. Chem. Soc.*, 1486 (1947)
- [98] D.E. Holcomb, C.L. Dorsey, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2788 (1949)
- [99] J.P. Kispersky, H.B. Hass, D.E. Holcomb, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 516 (1949)
- [100] H. Feuer, G. Leston, *Org. Synth. Coll.*, **4**, 368 (1963)
- [101] F.G. Bordwell, *J. Org. Chem.* **43**, 3101 (1978)
- [102] L.V. Okhlobystina, A.Z. Fainzil'berg, S.S. Novikov, *Izv. Ak. Nauk. SSSR (Khimya)*, 517 (1962).
- [103] J. Casanova, *Fr. Patent 1.296.309* (1962)
- [104] A. Thompson, A. Racoveanu, S. Skyler, *US Patent 2011.0319.643* (2011)
- [105] D.L. Ross, C.L. Coon, M.E. Hill, R.L. Simon, *J. Chem. Eng. Data*, **13**, 437 (1968)
- [106] S. Porcedda, D. Falconieri, B. Marongiu, A. Piras, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **99**, 1015 (2010)
- [107] E.E. Toops, *J. Phys. Chem.*, **60**, 304 (1956)
- [108] O. P. Shitov, L. M. Leont'eva, S. L. Ioffe, B. N. Khasanov, V. M. Novikov, A. U. Stepanyants and V. A. Tartakovskii, *Izv. Ak. Nauk. SSSR (Khimya)*, 2782 (1974)
- [108] N. Kornblum, H.E. Ungnade, *Org. Synth. Coll.*, **4**, 724 (1963)
- [109] G.D. Buckley, *J. Chem. Soc.*, 1494 (1947)
- [109] N. Kornblum, *Org. React.* **12**, 101 (1962)
- [110] M.F. Asaro, I. Nakayama, R.B. Wilson, *J. Org. Chem.* **57**, 778 (1992)
- [111] L. Zboiński, A. Saar, M. Wojciechowska, *J. Solution Chem.*, **12**, 519 (1983)
- [112] A. Calder, A.R. Forrester, S. P. Hepburn, *Org. Synth. Coll.*, **6**, 803 (1988)
- [113] T. Nagano, H. Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 1605 (2000)
- [114] A. Khazaei, M.A. Zolfigol, E. Kolvari, N. Koukabi, M. Gilandoust, *Org. Prep. Proc Int.*, **44**, 375 (2012)
- [115] S. Atto, A. Potter, H. Singh, J. Tedder, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, 139 (1981)
- [116] R.W. Fitch, G.D. Sturgeon, S.R. Patel, T.F. Spande, H.M. Garraffo, J.W. Daly, R.H. Blaauw, *J. Nat. Prod.*, **72**, 243 (2009)
- [117] S.S. Novikov, V.M. Belikov, L.V. Epishina, *Izv. Akad. Nauk SSSR (Khimya)*, 1111 (1962)

- [118] A. Bhattacharya, G.L. Parmar, V.C. Purohit, N.C. Patel, *US Patent 0138 509* (2004)
- [119] T. Nakano, Y. Yagi, M. Miyahara, A. Kaminura, M. Kawatsura, T. Itoh, *Molecules*, **16**, 6747 (2011)
- [120] Ch.A. Kingsbury, A.E. Sopchik, G. Underwood, S. Rajan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.*, 867 (1982)
- [121] A. Guy, M-X. Sion, A. Benattar, *US Patent 4.241.226* (1980)
- [122] Levy, Scaife, Wilder-Smith, *J. Chem. Soc.*, 57 (1948)
- [123] J.F. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2480 (1957)
- [124] A. Lambert, A. Lowe, *J. Chem. Soc.*, 1517 (1947)
- [125] F. Hostettler, E.F. Cox, *US Patent 3.422.118* (1969)
- [126] F. Hruska, T. Shraefer, C.A. Reilly, *Canad. J. Chem.*, **42**, 697 (1964)
- [127] I.A. Tomlinson, G.N. Robinson, A.A. Peera, *European Patent 2.468.713* (2012)
- [128] T. Urbański, B. Chylińska, *Roczniki Chemii*, **31**, 695 (1957)
- [129] B.M. Vanderbilt, T. Haute, *US Patent 2.132.330* (1938)
- [130] L.T. Eremenko, G.V. Oreshko, G.V. Lagodzinskaya, V.A. Zabrodin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR (Khimiya)*, 634 (1990)
- [131] R. Biernacki, T. Urbański, *Bull. Acad. Pol. Sci (Chim.)*, **13**, 349 (1965)
- [132] N.J. Leonard, D.L. Felley, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1758 (1949)
- [133] V. Dore, *Chim. Therap.*, **8**, 188 (1973)
- [134] J.A. Durden, D.L. Heywood, A.A. Sousa, H.W. Spurr, *J. Agr. Food Chem.*, **18**, 50 (1970)
- [135] S.A. Shevelev, V.I. Erashko, A.A. Fainzil'berg, *Izv. Akad. Nauk SSSR (Khimya)*, **25**, 2725 (1976)
- [136] S.S. Novikov, I.S. Korsakova, K.K. Babievskii, *Izv. Ak. Nauk SSSR (Khimiya)*, 944 (1959)
- [137] M.H. Gold, G.B. Linden, *US Patent 3.020.318* (1962)
- [138] S.S. Novikov, I.S. Korsakova, K.K. Babievskii, *Izv. Ak. Nauk SSSR (Khimiya)*, 1764 (1959)
- [139] S.S. Novikov, K.K. Babievskii, S.A. Shevalev, I.S. Ivanova, A.A. Failzil'berg, *Izv. Ak. Nauk SSSR (Khimiya)*, 1853 (1962)
- [140] C.W. Plummer, N.L. Drake, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2720 (1954)
- [141] D.M. Traught, G.D. Green, R. Swedo, R.I. James, I.A. Tomlinson, *U.S. Patent, 039901* (2009)
- [142] D.L. Haire, E.G. Janzen, *Canad. J. Chem.*, **60**, 1516 (1982)
- [143] C. Tarnus, J.R. Rerny, H. d'Orchymont, *Bioorg. Med. Chem.*, **4**, 1287 (1996)
- [144] M. Asada, T. Obitsu, T. Nagase, M. Tanaka, Y. Yamaura, H. Takizawa, K. Yoshikawa, K. Sato, M. Narita, S. Ohuchida, H. Nakai, M. Toda, *Bioorg. Med. Chem.*, **18**, 80 (2010)
- [145] A.P. Howe, H.B. Hass, *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 252 (1946)
- [146] G.D. Buckley, E. Ellery, *J. Chem. Soc.*, 1497 (1947)
- [147] P.P. Bora, G. Bez., *Eur. J. Org. Chem.*, 2922 (2013)
- [148] H.H. Baer, S-H. Lee-Chiu, D.C. Shields, *Can. J. Chem.*, **51**, 2828 (1973)
- [149] D. Nightingale, J.R. Janes., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 352 (1944)
- [150] M. Liu, S. Ma, Z. Tian, H. Wu, L. Wu, X. Xu, Y. Huang, Y. Wang, *Tetrahedron: Assymetry*, **24**, 736 (2013)
- [151] D. Crich, K. Ranganathan, S. Rumthao, M. Shirai, *J. Org. Chem.*, **68**, 2034 (2003)
- [152] A.I. Tal'vik, V.G. Timotkheus, Kh.P. Timotkheus, *Reakts. Sposobn. Org. Soedin.*, **4**, 478 (1967).
- [153] R. Ballini, L. Barboni, G. Giarlo, *J. Org. Chem.*, **69**, 6907 (2004)
- [154] P.A. Wade, W.P. Dailey, P.J. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5452 (1987)
- [155] G.D Buckley, C.W. Scaife, *J. Chem. Soc.*, 1472 (1947)

- [156] H. Hopff, M. Capaul, *Helvetica. Chim. Acta*, **43**, 1898 (1960)
[157] H.E. Zimmerman, P. Wang, *J. Org. Chem.*, **67** 9216 (2002)
[158] H.B Hass, A.G. Sussie, R.L. Heider, *J. Org. Chem.*, **15**, 8 (1949)
[159] L. Wang, D. Menche, *J. Org. Chem.*, **77**, 10811 (2012)
[160] dopisac blomquista !!
[161] E. Schmidt, G. Rutz, *Ber.*, **61**, 2142 (1928)
[162] T.E. Stevens, W.D Emmons, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6008 (1957)
[163] D.H. Lloyd, D.E. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 4294 (1986)
[164] T. Ohada, A. Itai, T. Ohta, K. Shudo, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7036 (1987)
[165] H. Schechter, J.W. Sheperd, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3617 (1954)
[166] V.M. Berezovskii, V.B. Spiro, B.M Sheiman, *Chem. Heterocyclic Compd.*, **4**, 85 (1968)
[167] J. Melton, J.E. McMurry, *J. Org. Chem.*, **40**, 2138 (1975)
[168] K.F. Lampe, T.J. Mende, A.P. Mills, *J. Chem. Eng. Data*, **7**, 85 (1962)
[169] P. Knochel, D. Seebach, *Synthesis*, 1017 (1982)