

**Maria BOTNARU**

**Iacob GUȚU**

**Sergiu CALANCEA**

# **SINTEZE ORGANICE**

*(Îndrumar de laborator la chimia organică)*

**Chișinău-2011**

CZU 542.97:547(076.5)

B 72

Maria Botnaru, dr. în chimie, conf. univ., Iacob Guțu, dr. hab. în chimie, prof. univ., Sergiu Calancea, doctorand. Sinteze organice (Îndrumar de laborator la chimia organică) – Chișinău, CEP USM, 2011.

Recomandat de Catedra de Chimie Analitică și Organică

Recenzent: **Ion Corja**, dr. în chimie, conf. univ.

Redactor științific: **Galina Dragalina**, dr. în chimie, conf. univ.

#### DESCRIEREA CIP A CAMEREI NAȚIONALE A CĂRȚII

**Botnaru, Maria**

Sinteze organice : (îndrumar de lab. la chimia organică) / Maria Botnaru, Iacob Guțu, Sergiu Calancea; Univ. de Stat din Moldova, Fac. de Chimie și Tehnologie Chimică, Catedra de Chimie Analitică și Organică. – Ch.: CEP USM, 2011. – 94 p.

50 ex.

ISBN 978-9975-71-135-7

542.97:547(076.5)

B 72

© Maria Botnaru,  
Iacob Guțu,  
Sergiu Calancea, 2011  
© USM, 2011

ISBN 978-9975-71-135-7

**I. Hidrocarburi aromatice**

|         |                                              |    |
|---------|----------------------------------------------|----|
| + ✓ 1.1 | Nitrobenzen .....                            | 7  |
| + ✓ 1.2 | m-Dinitrobenzen .....                        | 8  |
| + ✓ 1.3 | 1-Nitronaftalen .....                        | 9  |
| ✓ 1.4   | o- și p-Nitrotoluen .....                    | 10 |
| ✓ 1.5   | p-Nitroacetanilidă și p-Nitroanilina .....   | 12 |
| ✓ 1.6   | Acid p-toluensulfonic (sarea de sodiu) ..... | 13 |
| ✓ 1.7   | Bromobenzen .....                            | 14 |
| ✓ 1.8   | Difenilmetan .....                           | 15 |
|         | 1.9. p-Bromoacetanilidă .....                | 17 |
|         | 1.10. Acetofenonă .....                      | 19 |

**II. Derivați halogenați, alcooli, fenoli, eteri**

|         |                                              |    |
|---------|----------------------------------------------|----|
| + ✓ 2.1 | Bromoetan (bromura de etil) .....            | 21 |
| + ✓ 2.2 | Bromură de butil (1-bromobutan) .....        | 23 |
| + ✓ 2.3 | Iodoform .....                               | 25 |
| + ✓ 2.4 | Acid fenoxiacetic .....                      | 26 |
|         | 2.5. Anisol (metoxibenzen) .....             | 28 |
|         | 2.6. o- și p-Nitrofenol .....                | 29 |
|         | 2.7. Acid picric (2,4,6-trinitrofenol) ..... | 31 |
| + ✓ 2.8 | 1,4-Dioxan .....                             | 33 |
|         | 2.9. Diizoamil-eter .....                    | 35 |
| + ✓ 1.3 | Dibutil-eter .....                           | 36 |

**III. Compuși organici ai azotului**

|  |                         |    |
|--|-------------------------|----|
|  | 3.1. Azoxibenzen .....  | 38 |
|  | 3.2. Anilina .....      | 40 |
|  | 3.3. Fenol .....        | 41 |
|  | 3.4. Iodobenzen .....   | 43 |
|  | 3.5. m-Nitrofenol ..... | 45 |

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| 3.6. m-Nitroanilină .....          | 46 |
| 3.7. Acid sulfanilic .....         | 47 |
| 3.8. Heliantina .....              | 48 |
| 3.9. 2,4,6-Tribromoanilina .....   | 50 |
| 3.10. Diazoaminobenzen .....       | 51 |
| 3.11. $\beta$ -Naftoloranj .....   | 52 |
| 3.12. Roșu de p-nitroanilină ..... | 54 |

#### IV. Compuși carbonilici

|                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------|----|
| 4.1. Benzilidenacetonă (benzalacetonă) .....                | 56 |
| 4.2. Dibenzilidenacetonă (dibenzalacetonă) .....            | 57 |
| 4.3. Benzalacetofenona (chalcona) .....                     | 58 |
| 4.4. Acid cinamic (acid trans- $\beta$ -fenilacrilic) ..... | 60 |
| 4.5. Benzilidenanilină (benzalanilina) .....                | 62 |
| 4.6. 2-Metil-butan-2-ol .....                               | 63 |
| 4.7. Difenilmetanol (benzhidrol) .....                      | 65 |
| 4.8. 3-Metil-hexan-3-ol .....                               | 67 |
| 4.9. 3-Metil-heptan-3-ol .....                              | 68 |
| 4.10. 1-Fenil-propan-1-ol .....                             | 68 |
| 4.11. Butan-2-ol .....                                      | 69 |
| 4.12. Pinaconhidrat (2,3-dimetil-butan-2,3-diol) .....      | 71 |
| 4.13. p-Benzochinona (ciclohexa-2,5-dien-1,4-dionă) .....   | 72 |
| 4.14. Antrachinona (antracen-9,10-dionă) .....              | 74 |
| 4.15. Alcool benzilic și acid benzoic .....                 | 75 |

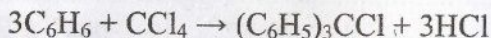
#### V. Acizi carboxilici și derivații lor funcționali

|                                |    |
|--------------------------------|----|
| 5.1. Acetatul de etil .....    | 77 |
| 5.2. Acetatul de butil .....   | 78 |
| 5.3. Acetatul de izoamil ..... | 80 |
| 5.4. Acetatul de benzil .....  | 80 |
| 5.5. Acetanilida .....         | 81 |
| 5.6. Acetamida .....           | 81 |

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| 5.7. Succinimida .....           | 82 |
| 5.8. Acidul izobutiric .....     | 83 |
| 5.9. Acidul piromucic.....       | 84 |
| 5.10. Benzoatul de metil .....   | 85 |
| 5.11. Acidul benzoic .....       | 86 |
| 5.12. Salicilatul de metil ..... | 87 |
| 5.13. Benzoatul de fenil .....   | 88 |
| 5.14. Clorura de benzoil.....    | 88 |
| 5.15. Acidul oxalic.....         | 90 |
| 5.16. Bromura de acetyl.....     | 91 |
| 5.17. Acidul adipic.....         | 91 |
| Bibliografie .....               | 93 |

Hidrocarburile aromatice nu decolorează soluția de brom în  $\text{CCl}_4$  și nici soluția de  $\text{KMnO}_4$ , iar cele aromatice cu catene laterale saturate la încălzire cu soluție acidulată de  $\text{KMnO}_4$  se supun oxidării cu formarea acizilor carboxilici.

Hidrocarburile aromatice dau reacții de culoare cu cloroformul și clorura de aluminiu. Reacționând cu tetraclorura de carbon, în prezență de  $\text{AlCl}_3$  (anhidru), hidrocarburile aromatice dau reacții Friedel-Crafts:

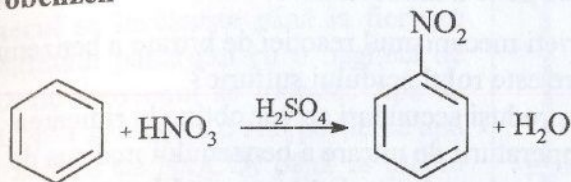


Trifenilclorometanul cu exces de  $\text{AlCl}_3$  formează produși colorați:



**Modul de lucru.** Într-o eprubetă uscată se introduc 0,5 ml sau 0,1 g hidrocarbură aromatică și 2 ml  $\text{CHCl}_3$  sau  $\text{CCl}_4$ . Conținutul eprubetei se agită până la dizolvare. În fiecare eprubetă se adaugă câteva cristale de  $\text{AlCl}_3$ . Apar colorații caracteristice, care cu timpul trec în brun. Benzenul și omologii săi formează o colorație roșie-portocalie; antracenu și fenantrenul - purpurie; derivații halogenați aromatici - roșie-portocalie.

## 1.1. Nitrobenzen



*Reactivi:* acid sulfuric concentrat - 6,5 ml, acid azotic concentrat - 5,5 ml, benzen - 5 ml,  $\text{CaCl}_2$  (anhidră).

**Atenție!** Sinteza se efectuează sub nișă!

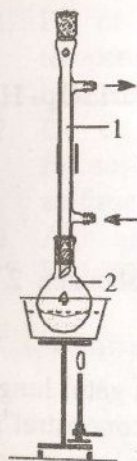


Fig. 1.1.  
Instalație pentru  
obținerea  
nitrobenzenului:

1-refrigerent  
aerian;  
2-balon cu fund  
rotund.

**Modul de lucru.** Într-un balon cu fund rotund și gât larg, cu un volum de 100 ml, se toarnă 6,5 ml acid sulfuric concentrat, apoi, la agitare și răcire cu apă, se adaugă 5,5 ml acid azotic concentrat (Atenție !). La amestecul format răcit se adaugă, cu picătura prin agitare și răcire, 5 ml benzen (temperatura să nu depășească 50-60 °C). La vas se instalează un refrigerent aerian ascendent și amestecul se încălzește 30 min. la 60 °C în baia cu apă (Fig.1.1). Amestecul se lasă să se răcească, apoi se transferă într-o pâlnie de decantare, stratul de jos (amestec de acizi) se înlătură, iar cel de sus (nitrobenzenul) se spală cu apă, apoi cu soluție de 5 % de NaOH și din nou cu apă (nitrobenzenul va fi deja în stratul de jos). Nitrobenzenul se scurge într-un vas conic, se usucă cu câteva granule de  $\text{CaCl}_2$  anhidru și se distilează. Randament 5,5 g. p.f. 207-210 °C

**Notă.** 1. Evitați agitarea energetică a nitrobenzenului cu apă, deoarece are loc formarea unei emulsii stabile dificil separabile.

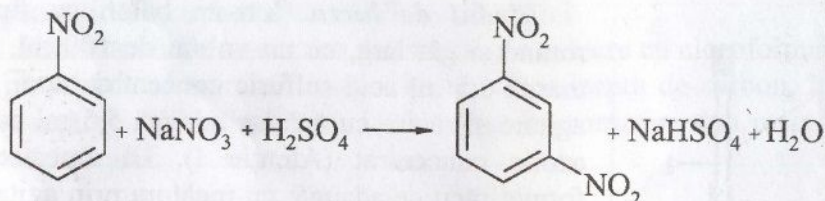
Dacă s-a format emulsie, adăugați câteva picături de alcool.

2. Nitrobenzenul nu se distilează până la sec.

### Întrebări pentru autoevaluare.

1. Scrieți mecanismul reacției de nitrare a benzenului.
2. Care este rolul acidului sulfuric?
3. Ce produși secundari se vor obține la ridicarea temperaturii de nitrare a benzenului mai sus de 50-60 °C?
4. De ce nu se admite distilarea până la sec a nitrobenzenului?
5. De ce nitrobenzenul obținut se spală în pâlnia de decantare cu soluție 5 % de NaOH și nu cu soluție de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>?

### 1.2. m-Dinitrobenzen (1,3-dinitrobenzen)



**Atenție!** Sinteza se efectuează sub nișă!

**Reactivi:** acid sulfuric concentrat 6,2 ml, nitrobenzen 2 ml, nitrat de sodiu 3,1 g, soluție NaHCO<sub>3</sub>, 10 %, etanol.

**Modul de lucru.** Într-un vas cu fundul rotund și gâtul lung, cu volumul de 100 ml, se toarnă 6,2 ml acid sulfuric concentrat și la agitare se adaugă 2 ml de nitrobenzen. În balon se introduce un termometru și amestecul se încălzește la becul de gaz până la 80-90 °C. Apoi în porțiuni mici se introduc 3,1 g nitrat de sodiu astfel ca temperatura să nu depășească 130°C (Fig. 1.2). La dizolvarea sării, se observă o eliminare slabă a oxizilor de azot. m-Dinitrobenzenul format se stratifică sub formă de ulei. Amestecul se încălzește 30 min., până la dizolvarea completă a nitratului de sodiu. După răcire (până la 70 °C) conținutul vasului prin agitare se transferă într-un pahar cu ~ 15 g de gheață. m-Dinitrobenzenul se sedimentează. Soluția apoasă acidă se decantează. La

precipitatul rămas se adaugă 20 ml de apă, apoi amestecul se încălzește până la fierbere agitând conținutul paharului cu o baghetă de sticlă. m-Dinitrobenzenul se topește. Apa se decantează, apoi se adaugă o altă porție de apă (20 ml) și soluție de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  până la mediu bazic. Sedimentul gălbui se separă prin filtrare, se spală pe pâlnia Bücher cu apă și se usucă la aer. m-Dinitrobenzenul obținut se purifică prin recristalizare din etanol. Randament 3,5 g, p.t.  $80,5^\circ\text{C}$ .

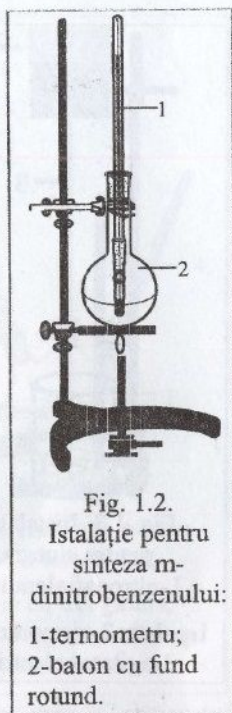
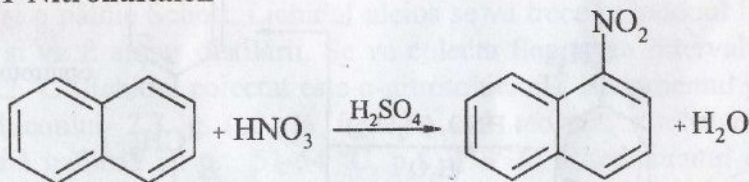


Fig. 1.2.  
Instalație pentru  
sinteza m-  
dinitrobenzenului:  
1-termometru;  
2-balon cu fund  
rotund.

*Întrebări pentru autoevaluare:*

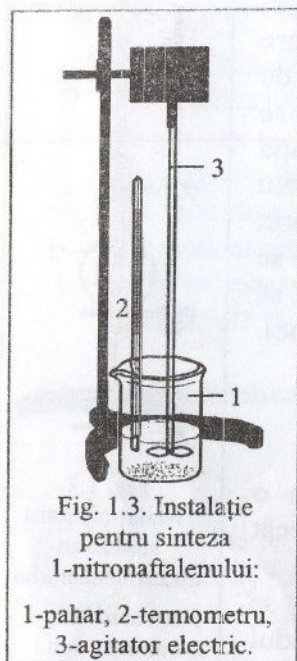
1. De ce nitrobenzenul se nitrează la o temperatură mai înaltă ( $\sim 130^\circ\text{C}$ ) decât benzenul ( $\sim 60^\circ\text{C}$ ) ?
2. De ce la nitrarea nitrobenzenului se folosește nitratul de sodiu și acidul sulfuric ?
3. Alți agenți de nitrate (acetilnitratul). Scrieți reacția de formare a acestuia.

### 1.3. 1-Nitronaftalen



*Reactivi:* naftalen - 1,28 g, acid azotic ( $1,4 \text{ g/cm}^3$ ) - 1,0 g (0,7 ml), acid sulfuric ( $1,84 \text{ g/cm}^3$ ) - 1,3 ml.

**Modul de lucru.** Într-un pahar se introduc prin agitare 7 ml apă, 1,3 ml acid sulfuric și 0,7 ml acid azotic (Fig. 1.3). La amestecul nitrant, încălzit până la  $50^\circ\text{C}$  (termometru în amestec),

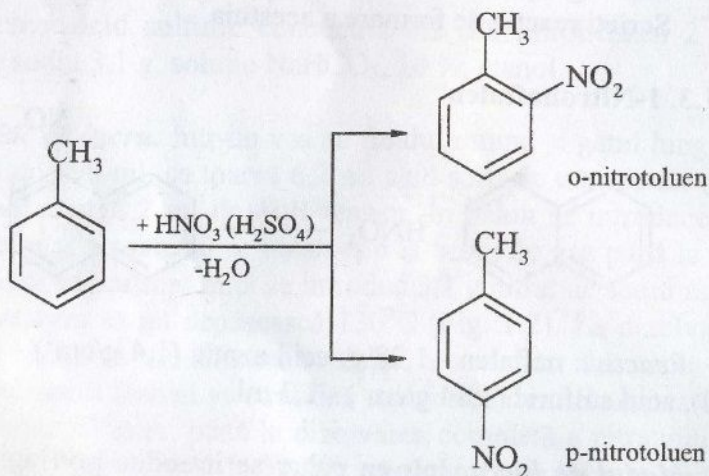


se adaugă în porțiuni naftalen fin mărunțit. Agitarea continuă în timp de o oră la 50 °C și încă o oră la 60 °C. După răcire precipitatul solid se separă prin filtrare și se spală de două ori cu apă fierbinte. În scopul separării substanței nereacționate, amestecul se introduce într-un balon pentru distilare cu vapori de apă [Fig. 3.1(b)].

1-Nitronaftalenul lichid se toarnă peste apa rece cu gheață. După solidificare (granule) se separă prin filtrare și se usucă la aer.

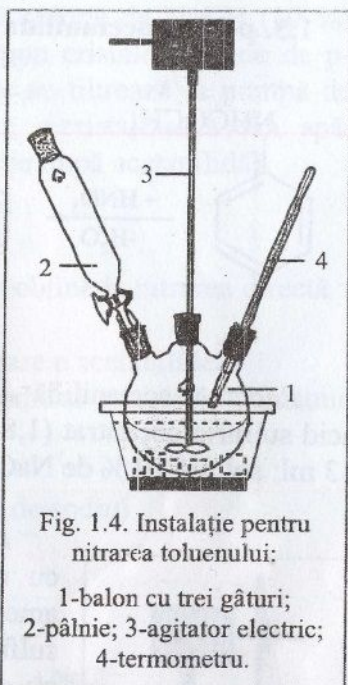
Randament 1,5 g. Produsul se recrystalizează din metanol. Se obțin cristale aciforme cu p.t. 61°C.

#### 1.4. o- și p-Nitrotoluen



*Reactivi:* toluen - 2,5 g (2.9 ml); acid azotic (1,4 g/cm<sup>3</sup>) - 2,5 ml; acid sulfuric concentrat - 2,5 ml.

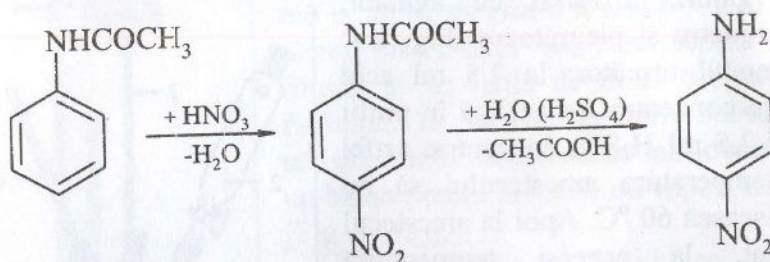
**Modul de lucru.** Amestecul nitrant se prepară într-un balon cu trei gâturi, înzestrat cu agitator, termometru și picurătoare (Fig. 1.4) în modul următor: la 2,5 ml acid azotic concentrat se adaugă în porții mici 2,5 ml  $H_2SO_4$  concentrat astfel ca temperatura amestecului să nu depășească  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Apoi la amestecul nitrant, la aceeași temperatură ( $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), se picură (2,9 ml) toluen. Amestecul reactant se mai agită 30 min., se lasă să se răcească până la temperatura camerei, apoi se trece într-o pâlnie de separare. Stratul de jos (amestecul de acizi) se separă, iar cel de deasupra se spală în pâlnie cu apă de trei ori, după care se usucă cu  $CaCl_2$  anhidru. După 5-10 min. uleiul se separă de clorura de calciu într-un pahar mic. Conținutul paharului se răcește cu gheață mărunțită. Din amestecul uleios se cristalizează p-nitrotoluenul, iar o-nitrotoluenul rămâne în stare lichidă. Pentru filtrarea p-nitrotoluenului se folosește un balon Würtz și o pâlnie Schott. Lichidul uleios se va trece în balonul lui Würtz și va fi supus distilării. Se va colecta flegma în intervalul  $216-222\text{ }^{\circ}\text{C}$  (lichidul colectat este o-nitrotoluenul). Radamentul p-nitrotoluenului 2,3 g (60 % față de cel teoretic), substanță cristalină galbenă cu p.t.  $51-54\text{ }^{\circ}\text{C}$ , p.f.  $238\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Randamentul o-nitrotoluenului 1,7 g (35 % față de cel teoretic).



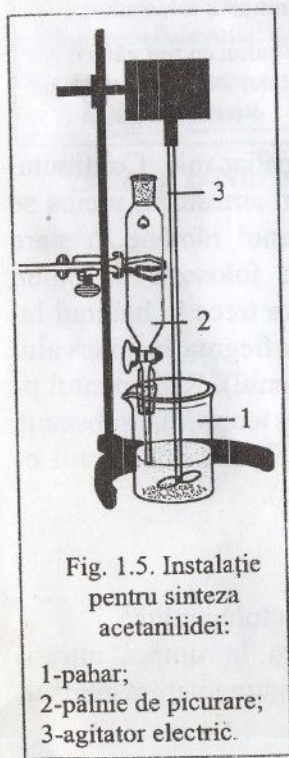
### Întrebări pentru autoevaluare:

1. Scrieți mecanismul reacției de nitrare a toluenului?
2. De ce este important ca temperatura în timpul nitrării toluenului să nu depășească  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ? Argumentați răspunsul.

## 1.5. p-Nitroacetanilida și p-Nitroanilina



**Reactivi:** acetanilidă - 2,5 g; acid azotic concentrat - 1,2 ml; acid sulfuric concentrat (1,84 g/cm<sup>3</sup>) - 7 ml; acid sulfuric (25 %) - 13 ml; soluție 10 % de NaOH.



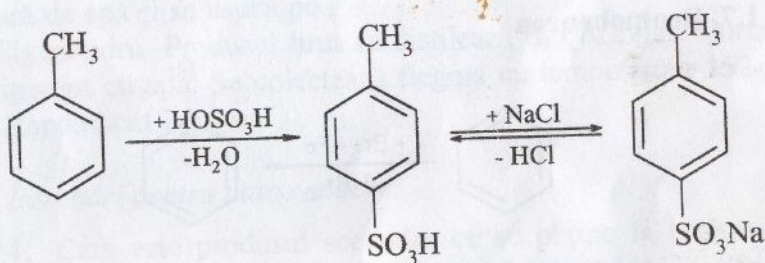
**Modul de lucru.** Într-un pahar, înzestrat cu agitator și termometru (Fig. 1.5), se amestecă 2,5 g acetanilidă și 5 ml acid sulfuric concentrat astfel ca temperatura să nu depășească 40 °C. Conținutul paharului se răcește într-o baie cu gheață până la 5 °C, apoi la acesta se adaugă prin agitare amestecul format din 2 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrat și 1,2 ml HNO<sub>3</sub> concentrat astfel ca temperatura reacției să nu depășească 15 °C. Amestecul reactant se mai agită la această temperatură 45 min., apoi se toarnă într-un pahar cu gheață. Sedimentul format (p-nitroacetanilida) se filtrează la presiune redusă, se spală pe filtru cu apă de câteva ori. p-Nitroacetanilida - substanță solidă amorfă cu p.t. 206-207 °C. p-Nitroacetanilida se introduce într-un balon cu fund rotund înzestrat cu refrigerent cu reflux (Fig. 1.1) și se fierbe cu 13 ml acid sulfuric de 25 % până la dizolvarea completă. Soluția fierbinte se filtrează pe

pâlnia Büchner, iar la filtrat se adaugă soluție de NaOH (10 %) până la mediul bazic. La răcire se depun cristale galbene de p-nitroanilină, p.t. 147-148 °C. Cristalele se filtrează la pompa de apă, se spală pe filtru cu apă și se recrystalizează din apă. Randament 2 g (78 % față de cel teoretic după acetanilidă).

### Întrebări pentru autoevaluare:

1. Explicați de ce p-nitroanilina nu se obține la nitrarea directă a anilinei?
2. Scrieți mecanismul reacției de nitrare a acetanilidei.
3. De ce la nitrarea acetanilidei produsul majoritar constituie izomerul *para*?

### 1.6. Acidul p-toluensulfonic (sarea de sodiu)



**Reactivi:** toluen - 8 ml, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrat - 4,8 ml, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 4 g, NaCl - 10 g.

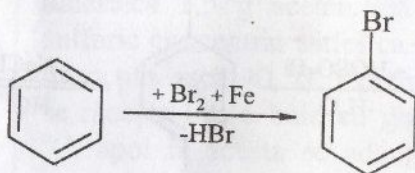
**Modul de lucru.** Într-un balon cu fund rotund, înzestrat cu refrigerent cu reflux cu apă (Fig. 1.1), se introduc 8 ml toluen și atent se picură 4,8 ml acid sulfuric concentrat. Amestecul reactant se fierbe timp de 1 oră, agitându-l periodic. Fierberea trebuie să fie lentă. Sfârșitul reacției se poate determina după dispariția stratului de toluen și a condensatului din refrigerent. Amestecul reactant se toarnă într-un pahar cu 35 ml apă, apoi se clătește balonul cu apă (dacă amestecul cristalizează, paharul se încălzește puțin). Soluția acidă din pahar se neutralizează cu 4 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (se

adaugă atent în porții mici!), apoi se introduc 10 g NaCl. Amestecul se încălzește până la fierbere (dacă clorura de sodiu nu se dizolvă, se mai adaugă puțină apă). Conținutul paharului se răcește cu gheață. Din soluție cristalizează sarea de sodiu a acidului p-toluensulfonic, care se separă prin filtrare pe pâlnia Büchner. Randamentul sării cu urme de clorură de sodiu ~ 5 g.

*Întrebări pentru autoevaluare:*

1. Ce reacții secundare au loc la obținerea acidului p-toluensulfonic?
2. Ce reacție secundară poate avea loc la fierberea energetică a amestecului reactant format din toluen și acid sulfuric concentrat?
3. De ce toluenul se sulfonează mai ușor decât benzenul?

### 1.7. Bromobenzen

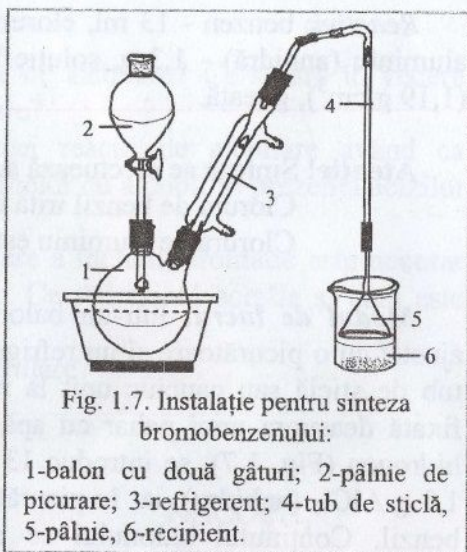


*Reactivi:* benzen (uscăt pe  $\text{CaCl}_2$ ) - 10 ml; brom - 5 ml; pilitură de fier - 0.5 g, NaOH,  $\text{CaCl}_2$  anhidru.

**Atenție!** Sinteza se efectuează sub nișă.

**Modul de lucru.** Într-un balon cu două găuri, înzestrat cu picurătoare și un tub de sticlă la capăt cu o pâlnie simplă, fixată deasupra unui pahar cu apă (Fig. 1.7), se introduc 0,5 g pilitură de fier și 10 ml benzen. Prin picurătoare se picură bromul (5 ml). Reacția începe la adăugarea primelor picături de brom (începutul reacției se observă după eliminarea bromurii de hidrogen). Bromul se picură astfel ca fierberea amestecului reactant să fie uniformă, dar nu foarte intensivă. După adăugarea bromului, amestecul

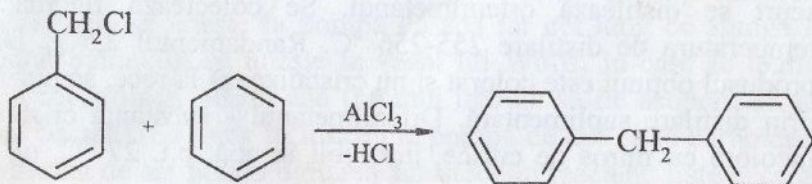
reactant se încălzește la baia de apă la temperatura de 60-70°C (termometru în baie) încă 30 min. Amestecul reactant se trece în pâlnia de decantare (fără pilitura de fier), se spală cu apă, apoi cu soluție 10 % NaOH și din nou cu apă. Amestecul se trece într-un balon cu fund rotund și se ajustează la dispozitivul pentru distilare cu vapori de apă [Fig. 3.1(b)]. Bromobenzenul obținut se separă de apă și se usucă pe  $\text{CaCl}_2$  anhidru. Produsul brut se distilează din balonul Würtz cu refrigerent cu apă. Se colectează flegma cu temperatura 152-158 °C. Randament 7 g.



*Întrebări pentru autoevaluare:*

1. Care este produsul secundar ce se obține la bromurarea benzenului, dacă temperatura reacției depășește 70-80 °C?
2. Cum poate fi observat produsul secundar ce se formează?
3. Scrieți mecanismul reacției de bromurare a benzenului. Care este rolul piliturii de fier?

## 1.8. Difenilmetan



*Reactivi:* benzen - 13 ml, clorură de benzil - 3 ml, clorură de aluminiu (anhidă) - 1,3 g, soluție NaOH (5 %), HCl concentrat ( $1,19 \text{ g/cm}^3$ ), gheață.

**Atenție!** Sinteza se efectuează sub nișă,

Clorura de benzil irită căile respiratorii.

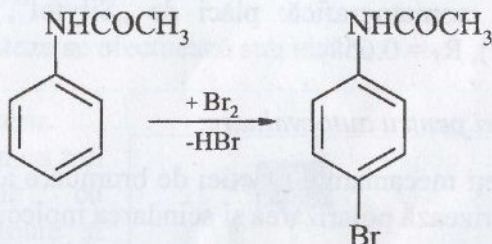
Clorura de aluminiu este foarte hidroscoptică.

**Modul de lucru.** Într-un balon de 100 ml cu două gâturi, ajustat cu o picurătoare și un refrigerent ascendent conectat cu un tub de sticlă sau cauciuc unit la rândul său cu o pâlnie simplă fixată deasupra unui pahar cu apă pentru absorbirea clorurii de hidrogen (Fig. 1.7), se introduc 13 ml benzen uscat (fără apă) și 1,3 g  $\text{AlCl}_3$  (anhidru), iar în picurătoare se toarnă 3 ml clorură de benzil. Conținutul balonului se răcește pe o baie de gheață mărunțită, apoi în amestecul reactant se picură clorura de benzil. Reacția decurge energic cu eliminarea clorurii de hidrogen. La sfârșitul reacției (nu se mai elimină HCl), amestecul reactant se agită periodic încă 10 min. în baia cu gheață. Din amestec se separă un lichid uleios de culoare roșie. În balon se adaugă 10-15 g de gheață mărunțită și acid clorhidric concentrat până la un mediu acid (se verifică cu indicator universal). Amestecul se trece într-o pâlnie de decantare, stratul de sus se separă (difenilmetanul este dizolvat în benzen). Soluția benzenică se spală în pâlnie cu soluție de NaOH (5 %), apoi cu apă până la un mediu neutru a apelor de spălare. Soluția benzenică se usucă pe  $\text{CaCl}_2$  (anhidru), apoi prin filtrare simplă se înlătură clorura de calciu, iar soluția benzenică se supune distilării din balonul Würtz. Mai întâi se înlătură benzenul (refrigerent cu apă), apoi cu refrigerent aerian scurt se distilează difenilmetanul. Se colectează flegma cu temperatura de distilare  $255\text{-}256^\circ\text{C}$ . Randamentul 2,5 g. Dacă produsul obținut este colorat și nu cristalizează la rece, se purifică prin distilare suplimentară. Difenilmetanul - substanță cristalină incoloră cu miros de citrice, insolubil în apă, p.t.  $27^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1.5788$ .

### Întrebări pentru autoevaluare:

1. Ce reprezintă o reacție de alchilare? Ce se are în vedere prin N-, O- și C-alchilare?
2. Scrieți mecanismul unei reacții de alchilare având ca exemplu alchilarea aminelor cu alcooli în prezența acizilor minerali.
3. În reacțiile de C-alchilare a inelului aromatic este necesar prezența catalizatorilor. Ce reprezintă aceștia și care este rolul lor?
4. Care sunt agenții de alchilare?

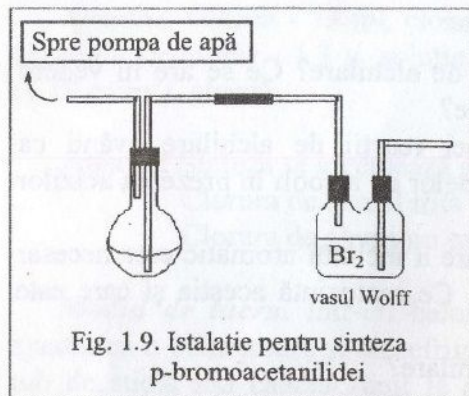
### 1.9. p-Bromoacetanilidă



**Reactivi:** acetanilidă - 1,3 g, brom - 2,0 g (0.75 ml), alcool etilic.

**Atenție!** Sinteza se efectuează sub nișă!

**Modul de lucru.** Într-un balon cu volumul de 500 ml cu fund rotund se introduc 1,3 g acetanilidă fin mărunțită și 150 ml apă. Se ajustează un dop cu două găuri prin care se introduc două tuburi de sticlă îndoiate ce formează un unghi drept (Fig. 1.9). Tubul de sticlă scurt se unește la pompa de apă iar cel lung ce ajunge la fundul balonului se unește la vasul lui Wolff, în care se toarnă 0.75 ml brom și 10 ml apă (bromul trebuie să fie acoperit cu un strat de apă). Se pune în funcțiune pompa de apă și se barbotează un curent de aer pentru agitarea amestecului reactant. Este necesar să se urmărească ca vaporii de brom să nu ajungă în pompa de



apă, dar să reacționeze cu acetanilida. Acetanilida cristalină în timpul bromurării trece într-un precipitat amorf de culoare galbenă-portocalie. Precipitatul se filtrează pe pâlnia Büchner, se spală de câteva ori cu apă și se supune recristalizării din alcool etilic. Randamentul

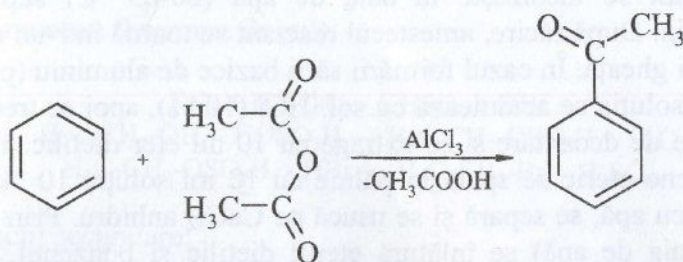
1,5 g. p-Bromoacetanilida cristalizează sub forma unor ace albe cu p.t. 167-168 °C.

Analiză cromatografică: plăci de „Silyfol”, eluent benzen-acetonă (4:1),  $R_f = 0.65$ .

### Întrebări pentru autoevaluare:

1. Scrieți mecanismul reacției de bromurare a acetanilidei. Ce favorizează polarizarea și scindarea moleculei de brom?
2. Ce catalizatori se folosesc în reacțiile de halogenare în nucleu? Care este rolul acizilor Lewis?
3. Dibromura de dioxan este un agent de halogenare des aplicat în sintezele organice. Argumentați prin exemple aplicarea acestuia.
4. De ce aminele aromatice și fenolii pot fi supuși halogenării în solvenți polari (apă, acid acetic, nitrometan, nitrobenzen, acetonitril etc.) și în absența acizilor Lewis?
5. De ce nu pot fi obținuți derivați aromatici iodurați și fluorurați direct prin iodurare sau fluorurare? Cum se obțin aceștia?

## 1.10. Acetofenonă



**Reactivi:** benzen (uscat) - 20 ml, anhidridă acetică - 5 ml, clorură de aluminiu (anhidră) - 16 g, soluție HCl (10 %), soluție NaOH (5 %), eter dietilic, CaCl<sub>2</sub> (anhidru).

**Atenție!** Sinteza se efectuează sub nișă!

### Modul de lucru.

Într-un balon cu trei gâturi, ajustat cu agitator, picurătoare și refrigerent unit cu tub pentru evacuarea clorurii de hidrogen (Fig. 1.10), se introduc 20 ml benzen și 16 g AlCl<sub>3</sub> (anhidru). Conținutul balonului se supune răcirii, instalând balonul într-o baie cu gheață mărunțită. Prin picurătoare se adaugă la agitare puternică 5 ml anhidridă acetică (timp de 30 min.). Reacția este exotermă și decurge cu eliminare de

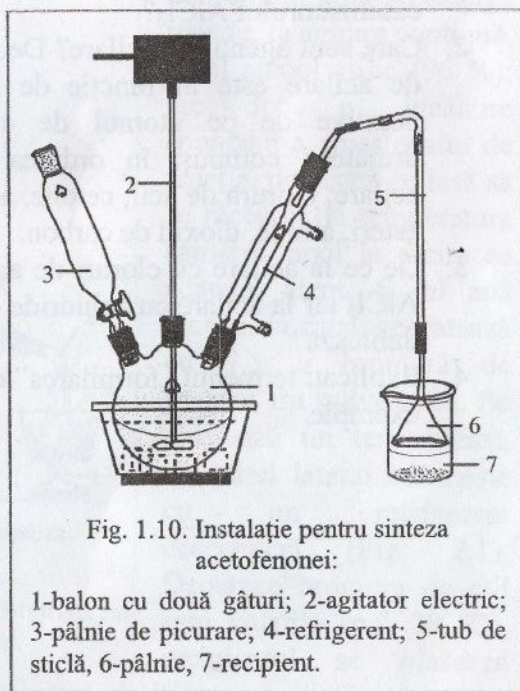


Fig. 1.10. Instalație pentru sinteza acetofenonei:

1-balon cu două gâturi; 2-agitator electric; 3-pâlnie de picurare; 4-refrigerent; 5-tub de sticlă, 6-pâlnie, 7-recipient.

clorură de hidrogen. După adăugarea anhidridei acetice amestecul reactant se încălzește la baia de apă (80-85 °C) suplimentar 45 min. După răcire, amestecul reactant se toarnă într-un pahar cu apă și gheață. În cazul formării sării bazice de aluminiu (precipitat alb), soluția se acidulează cu sol. HCl (10 %), apoi se trece într-o pâlnie de decantare și se extrage cu 10 ml eter dietilic. Extractul benzeno-eteric se spală în pâlnie cu 10 ml soluție 10 % NaOH, apoi cu apă, se separă și se usucă pe  $\text{CaCl}_2$  anhidru. Prin distilare (la baia de apă) se înlătură eterul dietilic și benzenul, apoi cu refrigerent aerian se distilează acetofenona, colectând flegma cu temperatura de fierbere 199-203 °C. Randament 4 g.

Acetofenona este un lichid incolor uleios cu nuanță gălbuie, insolubil în apă ( $d_4^{20} = 1.028 \text{ g/cm}^3$ ,  $n_D^{20} = 1.0534$ ).

### *Întrebări pentru autoevaluare:*

1. Scrieți mecanismul reacției de acilare. Care este rolul catalizatorului  $\text{AlCl}_3$ ?
2. Care sunt agenții de acilare? Deoarece activitatea agenților de acilare este în funcție de mărimea sarcinii parțiale pozitive de pe atomul de carbon carbonilic, arajați următorii compuși în ordinea diminuării activității de acilare: clorură de acil, cetone, acizi carboxilici, anhidride, esteri, amide, dioxid de carbon.
3. De ce la acilare cu cloruri de acil se ia aproape 1 mol de  $\text{AlCl}_3$  iar la acilare cu anhidride cantitatea de catalizator se dublează?
4. Explicați termenul „formilarea” compușilor aromatici. Dați exemple.