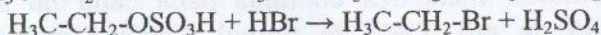
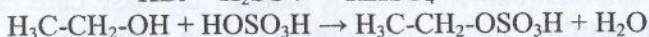
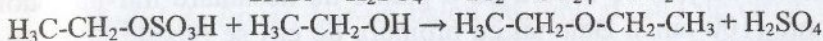


2.1. Bromoetan (bromura de etil)



reacții secundare:



Reactivi: etanol 8 ml, KBr 7,5 g, H_2SO_4 concentrat ($1,84 \text{ g/cm}^3$).

Modul de lucru. Într-un balon Würtz cu volumul 100 cm^3 se

toarnă 8 ml acid sulfuric concentrat, apoi se adaugă repede, la agitare continuă, 8 ml alcool etilic (96 %); are loc o încălzire spontană a amestecului de reacție, de aceea se lasă să se răcească la temperatura camerei, apoi la răcire se adaugă, atent, 5 ml apă rece și, în final, se tratează cu 7,5 g bromură de potasiu fin pulverizată. Se ajustează un termometru, iar tubul lateral se unește cu un refrigerent descendent (Fig. 2.1). Deoarece bromura de etil este volatilă (p.f. 38°C), recipientul se plasează

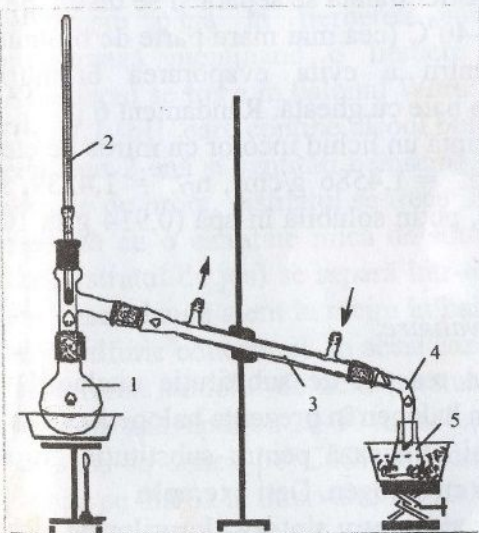


Fig. 2.1. Instalație pentru sinteza bromurii de etil:

1-balon Würtz; 2-termometru; 3-refrigerent descendent; 4-alonjă; 5-recipient.

într-o baie cu gheață. În recipient, de asemenea, se toarnă apă cu

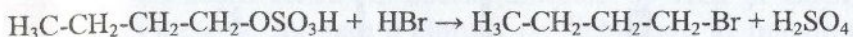
gheață astfel încât vârful alonjei să intre puțin în apă, la aproximativ 1cm. Pentru a asigura o răcire eficientă, prin refrigerent se trece un flux puternic de apă. Amestecul reactant se încălzește pe o baie de nisip. Bromura de etil se distilează și se condensează sub forma unor picături uleioase care cad la fundul recipientului. Încălzirea continuă până când nu se mai distilă bromură de etil. Dacă în timpul distilării amestecul reactant spumegă, încălzirea se efectuează cu precauție. După terminarea reacției (nu se mai distilează picături uleioase) bromura de etil (stratul de jos) se separă cu o pâlnie de decantare într-un balon conic (100 cm^3). Balonul cu bromura de etil se răcește pe o baie cu gheață și sare, apoi se adaugă cu picătura acid sulfuric concentrat până la stratificarea soluției (bromura de etil trece în stratul de sus). Acidul sulfuric extrage etanolul nereacționat și dietil-eterul, produs secundar, acționând în același timp și ca agent de uscare. Bromura de etil astfel tratată se separă și se distilă pe o baie de apă în intervalul $35\text{--}40^\circ\text{C}$ (cea mai mare parte de bromură distilă la $38\text{--}39^\circ\text{C}$). Pentru a evita evaporarea bromurii, recipientul se plasează într-o baie cu gheață. Randament 6 g.

Bromura de etil reprezintă un lichid incolor cu miros de eter, p.f. $38,4^\circ\text{C}$, p.t. -119°C , $d^{20} = 1,4586\text{ g/cm}^3$, $n_D^{20} = 1,4239$, se dizolvă în etanol, dietil-eter, puțin solubilă în apă ($0,914\text{ g}$ în 100 g apă la 20°C).

Întrebări pentru autoevaluare:

1. Scrieți mecanismul reacției de substituție nucleofilă a grupei hidroxil prin halogen în prezența halogenacizilor.
2. Ce reagenți se mai utilizează pentru substituția grupei hidroxil din alcooli cu halogen. Dați exemple.
3. O metodă des utilizată pentru sinteza clorurilor de alchil din alcooli este tratarea alcoolilor cu clorură de tionil. Scrieți schema reacției și argumentați rentabilitatea acesti metode.

2.2. Bromură de butil (1-bromobutan)



Reactivi: alcool butilic - 7,5 ml, KBr - 12,5 g, H_2SO_4 cocentrat - 5,6 ml.

Modul de lucru. Într-un balon cu fund rotund de circa 100 cm^3 se adaugă 7,5 ml alcool butilic, 12 ml apă, 12,5 g bromură de potasiu fin mărunțită și câteva bucățele de porțelan. Răcind și agitând amestecul, se picură (cu pipeta) 8,5 ml acid sulfuric concentrat. La balonul plasat pe o sită de azbest se ajustează un refrigerent ascendent [fig. 2.2 (a)]. Conținutul balonului se încălzește până la fierberea amestecului, apoi flacăra se micșorează menținând o fierbere moderată timp de 2 ore. Amestecul se trece în balonul Würtz și se distilă bromura de butil [fig. 2.2 (b)] care conține alcool butilic nereacționat, apă, dibutil-eter, but-2-enă și cantități neînsemnate de brom. Pentru a înlătura urmele de brom, distilatul se trece într-o pâlnie de decantare și se tratează cu o cantitate mică de soluție de NaHSO_3 . Bromura de butil (stratul de jos) se separă într-un balon conic uscat (100-150 cm^3), se adaugă atent la răcire în baia cu gheață un volum egal de acid sulfuric concentrat. În acest caz se separă dibutil-eterul. După înlăturarea stratului de acid (stratul de jos), bromura de butil se spală cu apă, apoi cu 20-30 ml soluție NaHCO_3 (10 %) și din nou cu apă; se usucă pe CaCl_2 anhidră și se distilă. Se colectează fracția ce distilă în intervalul 98-100 °C. Randament 5,4 g.

Bromura de butil reprezintă un lichid uleios, solubil în etanol, dietil-eter, acetona, în 100 g apă se dizolvă 0,061 g la 30 °C; p.f. 101,6 °C, p.t. -112,4 °C, $d^{20} = 1,2991 \text{ g/cm}^3$, $n_D^{20} = 1,4398$.

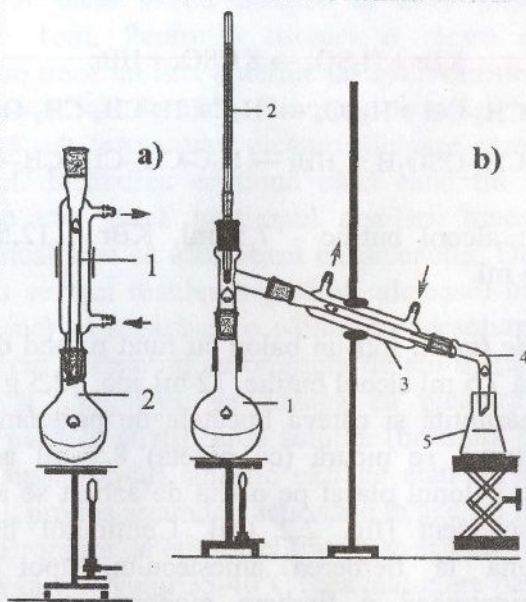


Fig. 2.2. Instalații pentru sinteza
1-bromo-butanului:

a)
1-refrigerent
ascendent;
2-balon cu
fund rotund;

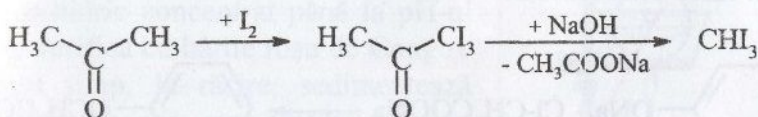
b)
1-balon Würtz;
2-termometru;
3-refrigerent descendent;
4-alonjă; 5-recipient.

Întrebări pentru autoevaluare:

1. Scrieți mecanismul reacției de sinteză a 1-bromobutanului. Indicați rolul acidului sulfuric.
2. Care sunt reacțiile secundare, ce au loc la obținerea 1-bromobutanului prin metoda descrisă mai sus?
3. Pentru substituția grupei hidroxil ($-OH$) din alcool cu halogen se mai folosesc următorii reagenți: PCl_5 , $SOCl_2$, PBr_3 . Scrieți schema reacțiilor respective.
4. Scrieți ecuația reacției dintre un alcool primar și clorura de fosfor (III). Care este produsul acestei reacții?

5. Cum reacționează cu PCl_3 alcoolii secundari și cei terțiari?
6. Cum se obțin iodurile de alchil?
7. La diferențierea alcoolilor primari, secundari și terțiari se utilizează reactivul Lucas (amestec de HCl și ZnCl_2). Viteza de formare a clorurii de alchil este în funcție de stabilitatea carbocationului intermediar. Explicați efectele vizuale ale acestor probe pentru fiecare alcool.

2.3. Iodoform



Reactivi: KI - 4 g, iod cristalin - 2 g, acetonă 5 ml.

Modul de lucru. Într-un pahar de circa 100-150 cm³ se introduc 4 g iodură de potasiu, apoi se toarnă 7,5 ml apă distilată. După dizolvarea sării se adaugă 2 g de iod și 17,5 ml apă distilată. La soluția obținută se adaugă 5 ml acetonă și la agitare se picură soluție NaOH (10 %) până la dispariția culorii brune apărute inițial. Paralel se observă sedimentarea cristalelor galbene de iodoform. După circa 30 min., iodoformul se filtrează prin pâlnia Büchner, se spală pe filtru cu cantități mici de apă și se usucă. Iodoformul poate fi recristalizat din metanol. Randament 0,93 g.

Iodoformul reprezintă o substanță cristalină galbenă cu miros specific, solubil în etanol, dietil-eter, cloroform, p.t. 119 °C.

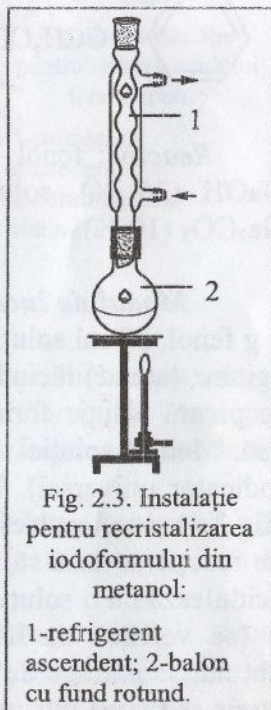


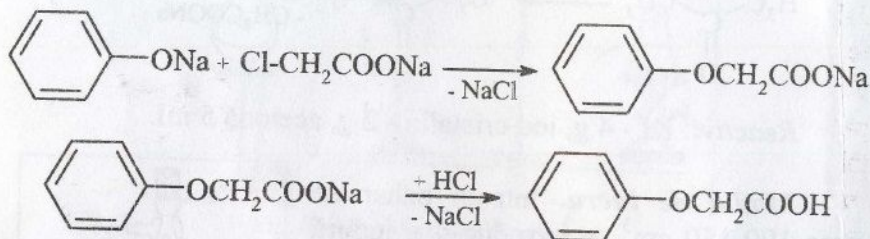
Fig. 2.3. Instalație pentru recristalizarea iodoformului din metanol:

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

Întrebări pentru autoevaluare:

1. Reacția de obținere a iodoformului se numește „proba haloformă”. De ce?
2. Care compuși carbonilici (aldehide sau cetone) dau „proba haloformă”?
3. La tratarea etanolului cu clor în mediu alcalin se formează cloroform. Scrieți schema reacției și structura produșilor intermediari.

2.4. Acid fenoxiacetic



Reactivi: fenol - 3 g, acid monocloracetic - 7.3 g, soluție NaOH (25 %), soluție HCl (10 %), HCl concentrat, soluție Na₂CO₃ (10 %).

Modul de lucru. Într-un balon cu fund rotund se introduc 3 g fenol, 30 ml soluție de NaOH (25 %). La soluția formată, prin agitare, (atent!) răcind conținutul balonului într-o baie cu apă rece, se picură soluție formată din 7,2 g acid monocloracetic și 7 ml apă. Mediul soluției trece în mediu acid (se verifică cu hârtie de indicator universal). La balon se ajustează un refrigerent cu apă (fig 2.4) și se încălzește pe o baie de apă timp de 1 oră. Amestecul de reacție se lasă să se răcească la temperatura camerei, apoi se acidulează cu o soluție de acid clorhidric (10 %), până la pH-ul 3-5 (se verifică cu hârtie roșu de Congo). Acidul fenoxiacetic obținut se extrage de două ori cu câte 10 ml dietil-eter. Extractul eteric se toarnă într-un pahar și se neutralizează cu 40 ml soluție

Na_2CO_3 (10 %) care se adaugă în porții mici la agitare (se elimină CO_2). Mediul soluției e necesar să fie bazic (se verifică cu hârtie de indicator universal). Acidul fenoxiacetic sub formă de sare de sodiu trece în stratul apos. Când nu se mai degajă oxid de carbon (IV), straturile se separă prin decantare în două pahare. La soluția apoasă care conține sarea de sodiu a acidului fenoxiacetic se adaugă agitând acid clorhidric concentrat până la pH-ul 3-5 (se verifică cu hârtie roșu de Congo). În scurt timp, la răcire, sedimentează acidul fenoxiacetic, care se filtrează prin pâlnia Büchner, se spală pe filtru cu 3-4 ml apă distilată rece și se usucă la temperatura camerei, p.t. 97-98 °C, randament 1,2 g. Se purifică prin recristalizare din apă. În 100 g apă la 10 °C se dizolvă 1,2 g acid fenoxiacetic.

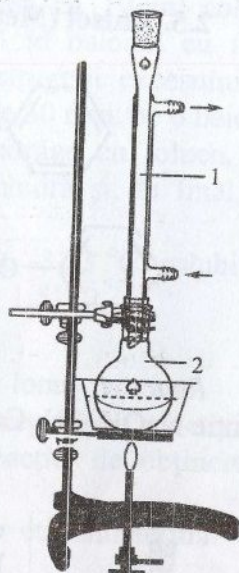


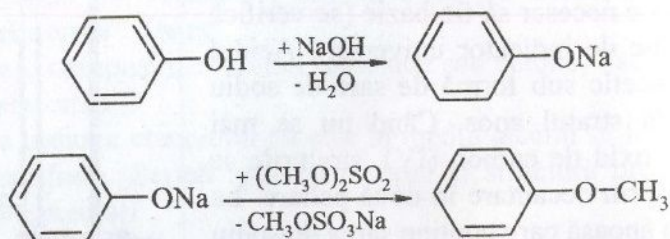
Fig. 2.4. Instalație pentru sinteza acidului fenoxiacetic:

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

Întrebări pentru autoevaluare:

1. Aranjați în ordinea creșterii reactivității chimice următorii agenți de alchilare: clorura de metil, clorura de izopropil, clorura de benzil, clorura de etil, clorura de terț-butil. Argumentați răspunsul.
2. Ce hidrocarburi se vor forma la alchilarea benzenului cu clorură de propil în prezența AlCl_3 (catalizatorul duce la izomerizarea radicalului propil)?
3. Ce produși se vor forma la încălzirea amestecului de alcool etilic și propilic cu acid sulfuric concentrat? Scrieți schemele reacțiilor respective.

2.5. Anisol (Metoxibenzen)



Reactivi: fenol - 3,7 g, sulfat de dimetil - 7,3 g (6.5 ml); soluție NaOH, 2N; CaCl₂ anhidru; eter dietilic.

Atenție! Lucrarea se efectuează sub nișă!

Modul de lucru. Într-un balon se dizolvă atent 3,7 g fenol în 10 ml soluție NaOH, 2N și 10 ml de apă. La soluția obținută se adaugă 6,5 ml sulfat de dimetil (**Atenție!** sulfatul de metil este toxic) în trei porțiuni. În primă etapă se toarnă o treime din cantitatea totală și se agită continuu. Deoarece procesul de metilare este exotermic, are loc o încălzire spontană a amestecului de reacție (temperatura amestecului reactant nu trebuie să depășească 40°C) de aceea balonul se introduce într-o baie cu apă rece. După 5 min. se adaugă, la agitare, încă o treime de reagent și, în scurt timp, se introduce cantitatea rămasă. Pentru a micșora presiunea din vas, în timpul agitării e necesar din când în când să se scoată dopul. Soluția se separă în două straturi (anisolul se află în stratul superior). În momentul în care mediul din stratul apos nu mai este bazic (se verifică cu hârtie de indicator universal) amestecul se toarnă într-un balon cu fund rotund la care se ajustează un refrigerent

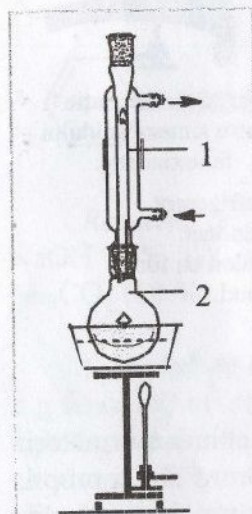


Fig. 2.5. Instalație pentru sinteza metoxibenzenului:

1-refrigerent ascendent,
2-balon cu fund rotund

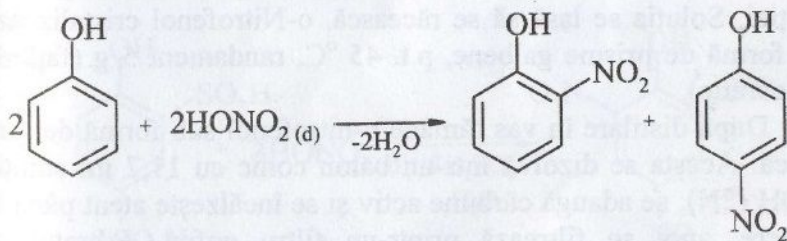
ascendent (Fig. 2.5). Primul balon se spală cu 10 ml soluție alcalină (NaOH, 2N), care apoi se toarnă în balonul cu fund rotund. În scopul terminării reacției și distrugerii excesului de dimetilsulfat, amestecul reactant se încălzește 30 min. pe o baie de apă fierbândă. După răcire, anisolul se extrage cu toluen, iar extractul se usucă cu granule de CaCl_2 anhidră și, în final, se distilă. Randament 2,3 g.

Anisol (metoxibenzen), p.f. 155°C , p.t. $-37,3^\circ\text{C}$; solubil în etanol, dietil-eter, benzen, $d^{20} = 0,995$, $n_D^{20} = 1,5170$.

Întrebări pentru autoevaluare:

1. Indicați metoda generală de preparare a eterilor (A. Wiliamson). Scrieți schema reacției de obținere a etilfenileterului.
2. Ce produși se obțin la tratarea etilfenileterului cu hidracizi tari (HI)?
3. Eterii fenilalilici la încălzire în lipsa catalizatorului suferă o transpoziție intramoleculară în poziția orto. Scrieți ecuația și mecanismul regurării Claisen.

2.6. o- și p-Nitrofenol



Reactivi: NaNO_3 - 4 g, $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{c})}$ - 2.7 g, fenol - 2.5 g, soluție NaOH, 2N, soluție NaOH (20 %), HCl (1-2 %), alcool etilic.

Modul de lucru. Inițial se obține acidul azotic în concentrație necesară: la 4 g nitrat de sodiu ce se conține într-un balon conic (200 cm^3) se toarnă 10 ml apă. La această soluție se

adaugă, prin agitare, 2,7 ml acid sulfuric concentrat (în altă variantă se poate folosi direct soluție diluată de acid azotic, $d=1,11$). Soluția de fenol se prepară în alt balon conic, prin dizolvarea la încălzire ușoară a 2.5 g fenol în 1 ml de apă. Soluția obținută se toarnă în pâlnia de decantare fixată de stativ. Soluția fenolică se picură atent prin agitare la soluția de acid azotic răcită în prealabil până la temperatura de 20 °C. În timp ce se adaugă, se urmărește ca temperatura amestecului reactant să nu depășească 20-25 °C. După adăugarea soluției fenolice, balonul se plasează pentru 2 ore într-o baie cu apă și din timp în timp se agită. Soluția acidă se toarnă într-un pahar cu apă rece, se decantează, iar uleiul se spală de două ori cu apă și se distilă cu vaporii de apă [Fig. 3.1(b)]. Astfel se separă din amestec o-nitrofenolul. Dacă în timpul distilării o-nitrofenolul cristalizează în refrigerent, pentru ceva timp se sistează fluxul de apă, astfel încât vaporii fierbinți ce vor urma să dizolve o-nitro-fenolul cristalizat. Distilarea continuă până la momentul când începe să se distile doar apa din amestec. o-Nitrofenolul se filtrează prin pâlnia Büchner, apoi se usucă.

După necesitate, o-nitrofenolul poate fi recrystalizat din metanol în modul următor: o-nitrofenolul se dizolvă la încălzire în metanol și se adaugă apă fierbinte până la tulburarea soluției, apoi se adaugă cu picătura metanol fierbinte până la limpezirea soluției. Soluția se lasă să se răcească. o-Nitrofenol cristalizează sub formă de prisme galbene, p.t. 45 °C, randament 5 g (față de cel teoretic).

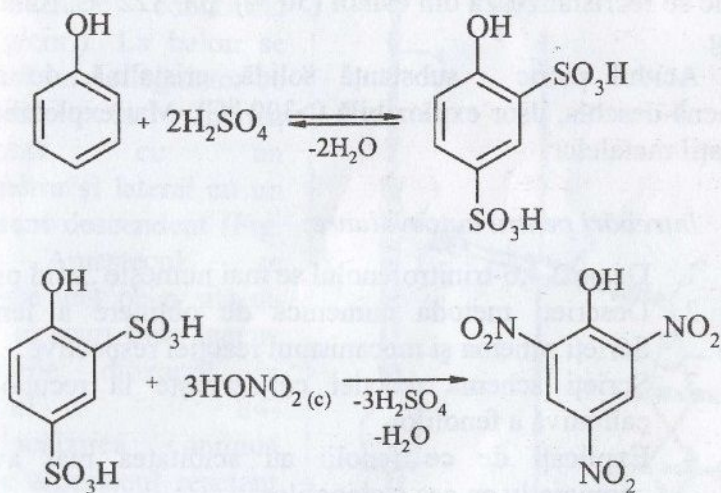
După distilare în vas rămâne p-nitrofenol sub formă de sare sodică. Acesta se dizolvă într-un balon conic cu 11,7 ml soluție NaOH (2N), se adaugă cărbune activ și se încălzește atent până la fierbere, apoi se filtrează printr-un filtru gofrat. Filtratul se evaporă într-o ceașcă de porțelan pe o baie de apă până la aproximativ 5,0 ml. Se lasă să se răcească. p-Nitrofenolatul de sodiu cristalizat se spală la filtrare cu mici cantități soluție de NaOH (20 %). Sarea se trece într-un pahar cu soluție de HCl (10 %) și se încălzește. Sedimentează un ulei care la răcire se solidifică. După filtrare produsul poate fi recrystalizat din soluție

diluată de HCl (1-2 %). Randament 0,2-0,3 g. p-Nitrofenolul reprezintă cristale aciforme incolore, p.t. 114 °C.

Întrebări pentru autoevaluare:

1. Scrieți mecanismul reacției de nitrare pentru fenol. Cum decurge nitrarea fenolului în absența ionului de nitroniu (HNO_3 diluat)?
2. De ce orto-nitrofenolul poate fi separat de p-nitrofenol prin distilare cu vapori de apă? Argumentați răspunsul.
3. Scrieți formulele de structură a produșilor secundari ce se formează la nitrarea fenolului în cazul nerespectării concentrației acidului azotic utilizat la nitrare.

2.7. Acid picric (2,4,6-Trinitrofenol)



Reactivi: H_2SO_4 - 4 ml, HNO_3 - 2,5 ml, fenol - 1,20 g, etanol 20-30 ml.

Atenție! Lucrarea se efectuează sub nișă!

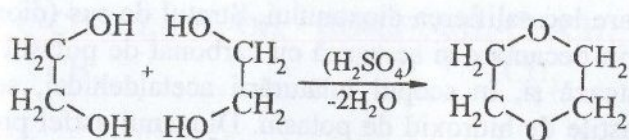
Modul de lucru. Într-un balon conic de 100 ml se introduc 4 ml acid sulfuric concentrat și 1,20 g fenol. Amestecul se încălzește 1 oră pe baia de apă fierbândă (Fig. 1.1). Astfel se obține acidul 2,4-fenoldisulfonic, intermediar în sinteza acidului picric. În următoarea etapă conținutul balonului se răcește cu gheață și sare până la 0 °C, apoi la această soluție se picură prin agitare un amestec rece format din 2,5 ml HNO₃ concentrat și 1,8 ml H₂SO₄. Amestecul devine roșietic. *Atenție! se degajă vapori toxici!* Amestecul reactant se lasă peste noapte la temperatura camerei. În final amestecul se încălzește pe baia de apă 30 °C timp de 1,5-2 ore. La răcire se obține o masă cristalină densă la care se adaugă atent 15 ml apă. Precipitatul format se filtrează prin pâlnia Büchner și se spală de 2-3 ori cu apă rece. Acidul picric se recrystalizează din etanol (50 %), p.t. 122 °C. Randament 2,6 g.

Acidul picric - substanță solidă, cristalină, de culoare galbenă-deschis, ușor explozibilă (>300 °C). Mai explozibili sunt picrații metalelor.

Întrebări pentru autoevaluare:

1. De ce 2,4,6-trinitrofenolul se mai numește „acid picric”?
2. Descrieți metoda cumenică de obținere a fenolului. Scrieți schema și mecanismul reacției respective.
3. Scrieți schema reacției ce servește la recunoașterea calitativă a fenolilor.
4. Explicați de ce fenolii au aciditatea mai avansată comparativ cu cea a alcoolilor.
5. Se știe că ionolul (4-metil-2,4-diterțbutilfenol) se utilizează ca antioxidant pentru stabilizarea cauciucurilor și a maselor plastice. Care este structura ionului și cum interacționează el cu oxigenul?

2.8. 1,4-Dioxan



Reactivi: etilenglicol – 6 ml, H_2SO_4 concentrat – 0,3 ml, K_2CO_3 solid, KOH solid.

Atenție! Lucrarea se efectuează sub nișă!

Modul de lucru. Într-un balon cu fund rotund de circa 100 cm^3 se toarnă 6 ml etilenglicol și 0,3 ml acid sulfuric concentrat ($1,84 \text{ g/cm}^3$). La balon se ajustează un deflegmator ce comunică în partea superioară cu un termometru și lateral cu un refrigerent descendent (Fig. 2.8). Amestecul se încălzește lent pe o sită de azbest. În scurt timp începe să distile dioxanul în intervalul $84-102^\circ\text{C}$. Încălzirea continuă până ce amestecul reactant începe să se înnegrească și să spumege, semnale ale unor reacții secundare precum deshidratarea intramoleculară a etilenglicolului cu formarea acetaldehidei și degajarea

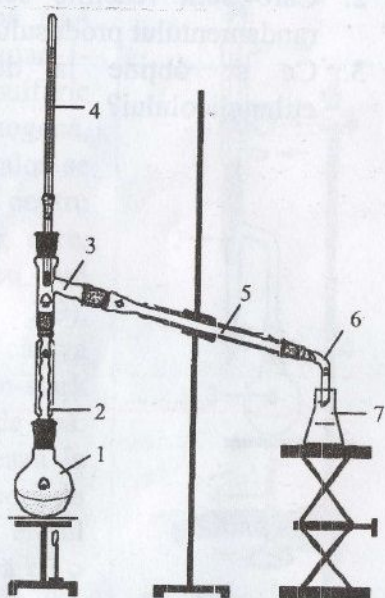


Fig. 2.8. Instalație pentru sinteza 1,4-dioxanului:

- 1-balon cu fund rotund; 2-deflegmator;
- 3-dispozitiv Würtz; 4-termometru;
- 3-refrigerent aerian; 4-alonjă; 5-recipient.

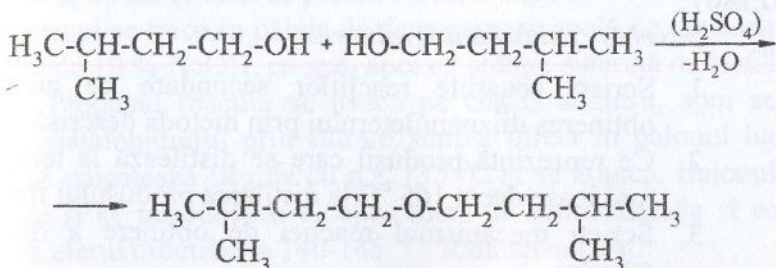
oxidului de sulf (VI) rezultat al unor procese redox. Distilatul se tratează cu carbonat de potasiu cristalin până la stratificarea soluției, are loc salifierea dioxanului. Stratul de sus (dioxanul) se separă prin decantare și se usucă cu carbonat de potasiu anhidru; se decantează și, în scopul înlăturării acetaldehidei, se adaugă câteva pastile de hidroxid de potasiu. Dioxanul astfel preparat se distilă colectând fracția între 100-103 °C. Randament 2,4 g.

Dioxanul reprezintă un lichid incolor solubil în apă, etanol, dietil-eter, p.t. 11,7 °C, p.f. 101,3 °C, $d^{20} = 1,03375$, $n_D^{20} = 1,42241$.

Întrebări pentru autoevaluare:

1. Scrieți mecanismul reacției de formare a dioxanului.
2. Care sunt reacțiile secundare ce duc la micșorarea randamentului produsului final?
3. Ce se obține la deshidratarea intramoleculară a etilenglicolului?

2.9. Diizoamil-eter



Reactivi: Alcool izoamilic - 12,4 ml, H_2SO_4 - 0,4 ml, K_2CO_3 anhidru.

Modul de lucru. Într-un balon cu fund rotund (200 cm³) se toarnă 12,4 ml alcool izoamilic (3-metil-butan-1-ol) proaspăt distilat, 0,4 ml acid sulfuric concentrat și, pentru fierbere omogenă, câteva bucățele de porțelan. La balon se ajustează un dispozitiv pentru colectarea apei, numit *din-stark*, care, la rândul său, comunică cu un refrigerent ascendent (Fig. 2.9). Amestecul reactant se încălzește câteva ore până când în dispozitivul *din-stark* se colectează aproximativ 1 ml de apă. După răcire, balonul se conectează la instalația pentru distilare cu vaporii de apă [Fig. 3.2(b)]. Din distilat, eterul izoamilic (lichid uleios) se separă cu o pâlnie de decantare, se usucă cu carbonat de potasiu anhidru, apoi se toarnă în balonul Würtz prevăzut cu refrigerent aerian. Se colectează fracția ce fierbe în intervalul de temperatură 168-172 °C. Randament 5 g.

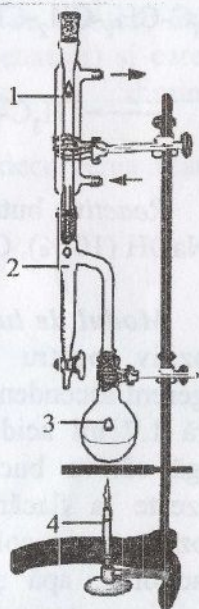


Fig. 2.9. Instalație pentru sinteza diizoamil-eterului:

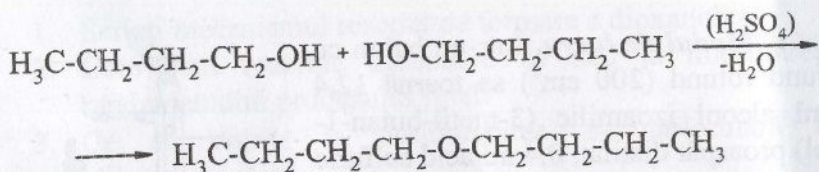
- 1-refrigerent;
- 2-dispozitiv Din-Stark;
- 3-balon;
- 4-bec de gaz.

Esterul izoamilic este un lichid incolor, p.f. 172 °C, $d^{15} = 0,7807$.

Întrebări pentru autoevaluare:

1. Scrieți ecuațiile reacțiilor secundare ce au loc la obținerea diizoamileterului prin metoda descrisă mai sus.
2. Ce reprezintă produșii care se distilează la temperaturi mai joase decât 165 °C la distilarea produsului final?
3. Scrieți mecanismul reacției de obținere a diizoamileterului.

2.10. Dibutil-eter



Reactivi: butan-1-ol - 13 ml, H_2SO_4 (1.84 g/cm³) - 1,7 ml, sol. NaOH (10 %), CaCl_2 anhidru, NaCl.

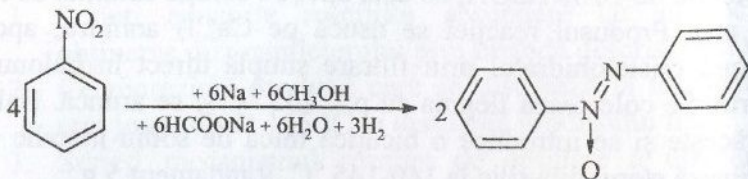
Modul de lucru. Într-un balon cu fund rotund, ajustat cu dispozitiv pentru colectarea apei (dipozitiv Din-Stark) și refrigerent ascendent, se introduc 13 ml butan-1-ol și la agitare se picură 1.7 ml acid sulfuric concentrat (Fig. 2.9). În balon se adaugă câteva bucățele de porțelan. Conținutul balonului se încălzește la flacăra arzătorului (flacăra mică). Din balon în dispozitiv se colectează amestecul format din alcoolul nereacționat, apă și eter dibutlic. Distilatul (amestecul) din dispozitiv se trece în cilindru gradat, stratul de sus (alcoolul și eterul format) se trec atent în balonul cu amestecul reactant, iar apa se colectează în cilindru. Acest procedeu se repetă până se colectează cantitatea de apă calculată conform ecuației reacției. Este important ca amestecul reactant din balon să nu fie supraîncălzit, în caz contrar conținutul balonului se carbonizează.

La sfârșitul reacției (aproximativ 3 ore), conținutul balonului se răcește cu apă rece și la el se picură 10 ml soluție 10 % de NaOH. Tot amestecul se trece în pâlnia de decantare, se spală de două ori cu soluție de 10 % NaOH, cu apă, apoi cu soluție saturată de NaCl (10 ml). Produsul reacției se usucă pe CaCl_2 anhidru, apoi se înlătură cristalohidratul prin filtrare simplă direct în balonul lui Würtz. Se colectează flegma cu p.f. 135°C și se aruncă. Balonul se răcește și se introduce o bicățică mică de sodiu metalic și se distilează eterul dibutlic la $140\text{--}145^\circ\text{C}$. Randament 5 g.

Întrebări pentru autoevaluare:

1. Scrieți mecanismul reacției de obținere a dibutileterului.
2. Care este rolul acidului sulfuric concentrat?
3. Scrieți ecuațiile reacțiilor secundare ce însoțesc reacțiile de substituție nucleofilă (obținerea eterilor) și care sunt produșii secundari ce conduc la diminuarea randamentului dibutileterului?
4. Care sunt factorii ce favorizează decurgerea reacțiilor secundare?

3.1. Azoxibenzen



Reagenți: nitrobenzen proaspăt distilat - 3,1 ml, sodiu metallic - 2,5 g, metanol - 25 ml.

Instalații: instalație pentru distilarea simplă amenajată cu refrigerent aerian; instalație pentru distilare cu vapori de apă amenajată cu un balon cu fundul rotund și gâtul lung.

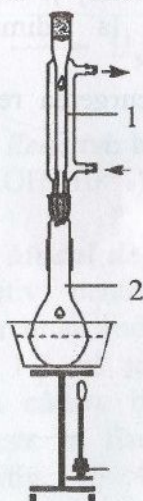


Fig. 3.1(a). Instalație pentru reducerea nitrobenzenului:

1-refrigerent ascendent;
2-balon cu fundul rotund.

Modul de lucru. Inițial nitrobenzenul se distilă utilizând o instalație pentru distilare simplă cu refrigerent aerian.

Într-un balon cu fundul rotund, care ulterior va fi folosit la instalația cu vapori de apă, se introduc 25 ml metanol și se unește cu un refrigerent ascendent. Sodiul metallic mai întâi se usucă cu hârtie de filtru (pentru a înlătura gazul lampant sub care se păstrează), se curăță stratul de oxid și se cântărește, se taie în bucăți mici și se adaugă în balonul cu metanol prin partea de sus a refrigerentului, astfel ca amestecul să fiarbă uniform. După ce sodiul reacționează complet, în balonul cu metilat de sodiu se introduc 3,1 ml de nitrobenzen, proaspăt distilat.

Amestecul reactant se fierbe 3 ore la baia de apă agitând balonul

periodic [Fig. 3.1(a)].

După aceasta balonul cu amestecul reactant se unește la instalația pentru distilare cu vapori de apă [Fig. 3.1(b)] pentru înlăturarea nitrobenzenului nereacționat și a excesului de alcool. Reziduul din balon (3) se toarnă într-un pahar care se răcește cu gheață. Cristalele formate se separă prin filtrare la presiune redusă, se spală pe filtru cu apă și se usucă la aer.

Produsul obținut se recrystalizează din metanol (8 ml).
Randamentul reacției 2,5-3 g.

Azoxibenzenul este o substanță cristalină de culoare gălbuie, insolubilă în apă, solubilă în alcool, dietil-eter, p.t. 36 °C.

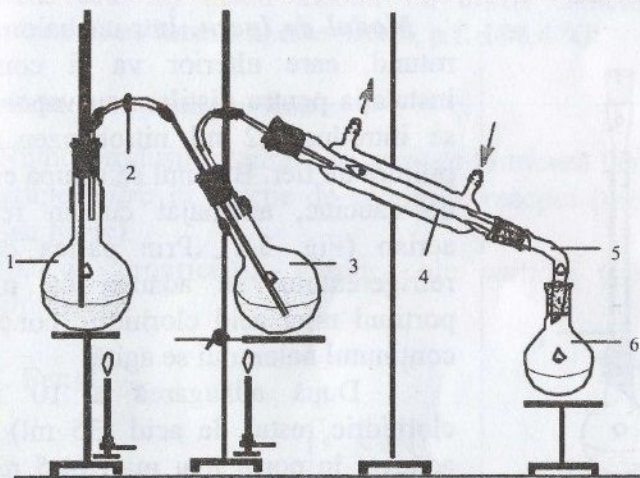
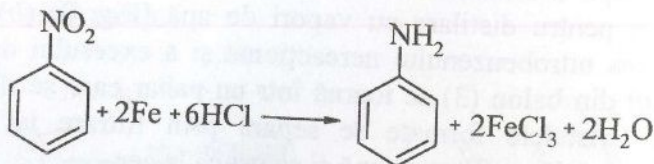


Fig. 3.1(b). Instalație pentru distilare cu vapori de apă:

1-generator de vapori de apă; 2-clemă; 3-balon ce conține amestec de substanțe; 4-refrigerent descendent; 5-alonjă; 6-recipient.

3.2. Anilină



Reactivi: nitrobenzen 5,2 ml, Fe (pilitură) - 10 g, acid clorhidric concentrat - 45 ml, soluție de hidroxid de sodiu (15 g NaOH în 20 ml apă), toluen.

Atenție! Lucrarea se efectuează sub nișă!

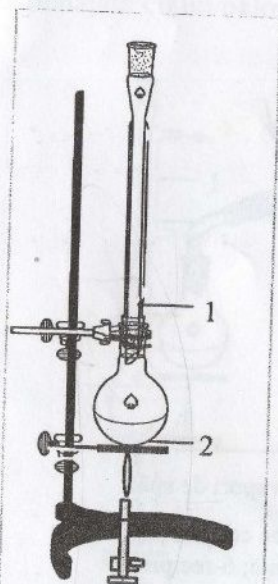


Fig. 3.2. Instalație pentru sinteza anilinei:

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

Modul de lucru. Într-un balon cu fund rotund, care ulterior va fi conectat la instalația pentru distilare cu vapori de apă, se introduc 5,2 ml nitrobenzen și 10 g pilitură de fier. Balonul se astupă cu un dop de cauciuc, amenajat cu un refrigerent aerian (Fig. 3.2). Prin partea de sus a refrigerentului se adaugă cu pipeta în porțiuni mici acid clorhidric concentrat și conținutul balonului se agită.

După adăugarea a 10 ml acid clorhidric, restul de acid (35 ml) poate fi adăugat în porții mai mari (4-5 ml). Dacă reacția decurge violent, balonul se răcește cu apă. Apoi amestecul reactant se încălzește 30 min. la baia de apă fierbândă, agitând periodic balonul. Sfârșitul reacției se determină prin dispariția mirosului de nitrobenzen. La amestecul reactant din balon, cu prudență, se adaugă soluția de NaOH (15 g hidroxid de sodiu dizolvat în 20 ml apă) până la formarea unui mediu bazic (pH 8-9). Balonul se conectează la