

instalația pentru antrenarea cu vapori de apă și se distilează anilina [Fig. 3.1(b)].

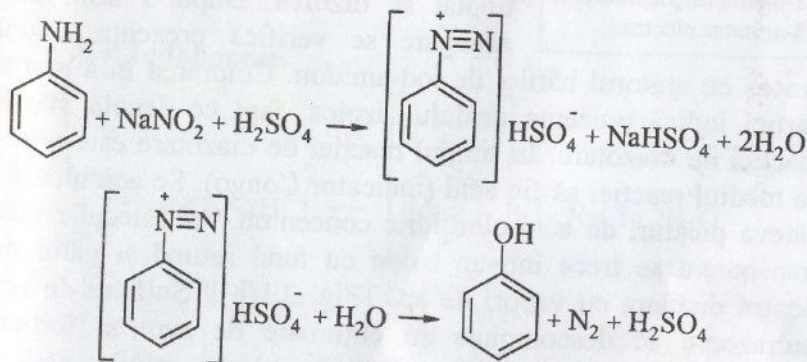
Distilarea se efectuează până la încetarea condensării în refrigerent a picăturilor uleioase de anilină. Anilina este parțial solubilă în apă. De aceea, pentru mărirea eficacității extracției ei din soluția apoasă, la distilatul colectat (~50 ml) se adaugă 10 g de clorură de sodiu mărunțită. Conținutul balonului se agită până la dizolvarea sării de bucătărie, apoi se efectuează extragerea de trei ori cu câte 10 ml de toluen sau dietil-eter. Extractele organice se unesc și se usucă pe hidroxid de potasiu (granule), apoi se înlătură solventul prin distilare simplă și se distilează anilina în intervalul de temperatură 160-185 °C. Randamentul anilinei 4,5 g.

Anilina este un lichid incolor cu miros caracteristic, la acțiunea luminii se întunecă, este toxică, p.f. 184,4 °C.

Întrebări pentru autoevaluare:

1. Numți produșii intermediari, care se formează la reducerea grupei *nitro* în funcție de condițiile reacției (mediul acid sau bazic).
2. Indicați proprietățile chimice ale anilinei (trei reacții chimice).

3.3. Fenol



Reactivi: anilină (proaspăt distilată) - 4,6 ml, nitrit de sodiu - 3,5 g, acid sulfuric concentrat - 5 ml, clorură de calciu anhidră, clorură de sodiu, toluen sau dietil-eter.

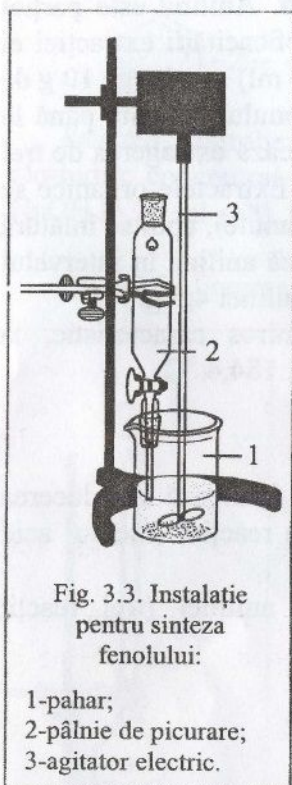


Fig. 3.3. Instalatie pentru sinteza fenolului:

- 1-pahar;
- 2-pâlnie de picurare;
- 3-agitator electric.

Modul de lucru. Într-un pahar de 200 ml, amenajat cu agitator mecanic, se toarnă 25 ml apă, apoi se picură, prin agitare, 5 ml de acid sulfuric concentrat (Fig. 3.3). La soluția fierbinte în porțiuni mici și la agitare energetică se picură 4,6 ml de anilină. Conținutul paharului se lasă să se răcească până la temperatura camerei și se adaugă la agitare în porții 30-35 g de gheață, astfel ca temperatura amestecului să atingă 0 °C. Din soluție sedimentează sulfatul de aniliniu. La amestecul reactant prin agitare energetică se picură o soluție (preventiv răcită la 0-5 °C) formată din 3,5 g nitrit de sodiu și 15 ml apă. Temperatura amestecului reactant în timpul reacției de diazotare nu trebuie să depășească 5 °C (amestecul reactant se răcește cu gheață). Pe măsura adăugării nitritului de sodiu, sulfatul de aniliniu treptat se dizolvă. După 5 min. de la adăugare se verifică prezența acidului azotos cu ajutorul hârtiei de iod-amidon. Colorarea în albastru a hârtiei indică prezența acidului azotos, fapt ce denotă sfârșitul reacției de diazotare. În timpul reacției de diazotare este necesar ca mediul reacției să fie acid (indicator Congo). Se acidulează cu câteva picături de acid clorhidric concentrat. Amestecul reactant transparent se trece într-un balon cu fund rotund și gâtul lung pentru distilare cu vapori de apă [Fig. 3.1(b)]. Sulfatul de fenilhidrazoni se descompune cu eliminare de azot și formarea fenolului. Pentru descompunerea completă, soluția sării de diazoniu se încălzește la baia de apă la 40-50 °C până la încetarea

eliminării azotului. Apoi fenolul se distilează cu vapori de apă. Distilatul obținut se saturează cu clorura de sodiu (20-25 g clorură de sodiu în 100 ml soluție), se trece în pâlnia de decantare și se extrage fenolul cu eter-dietilic (2-3 ori câte 10 ml). Extractul eteric se usucă pe CaCl_2 anhidru; eterul se înlătură prin distilare la baia de apă. Reziduul obținut se distilează cu refrigerent aerian, prin încălzirea balonului Würtz, la becul de gaz. Se colectează fracția cu temperatura de fierbere 177-183 °C. La răcire fenolul cristalizează. Randament 3 g.

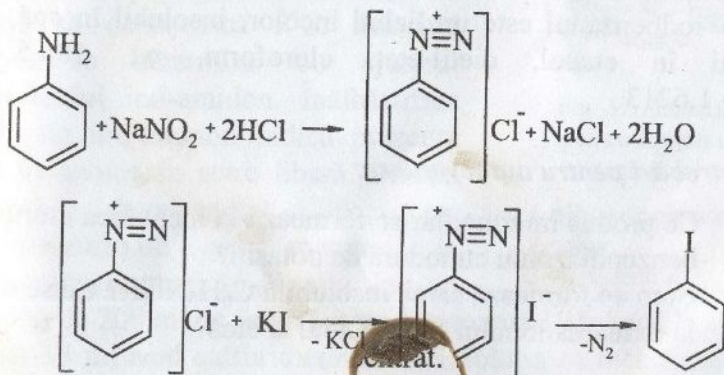
Fenolul este substanță cristalină, incoloră cu p.t. 40,9 °C, p.f. 182,2 °C. Fenolul formează cristalohidrat: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ cu p.t. 17 °C.

Reacția specifică: La 2-3 ml soluție de fenol (1 %) se adaugă câteva picături soluție FeCl_3 (1 %). Apariția unei colorații violetे indică prezența complexului de fenolat de fier $[\text{Fe}(\text{OC}_6\text{H}_5)_6]^{3-}$.

Întrebări pentru autoevaluare:

1. Scrieți mecanismul reacției de eliminare a azotului din sarea de arendiazoniu cu formarea fenolului.
2. De ce la sinteza fenolului se folosește acidul sulfuric, dar nu acidul clorhidric? Ce produs secundar se va forma în cazul folosirii acidului clorhidric?
3. Obțineți din *m*-nitroanilină - *m*-nitrofenol.

3.4. Iodobenzen



Reactivi: anilină (proaspăt distilată) - 2,3 ml, nitrit de sodiu - 2 g, acid clorhidric concentrat 6,5 ml, iodură de potasiu - 5 g, clorură de calciu anhidră, hidroxid de sodiu.

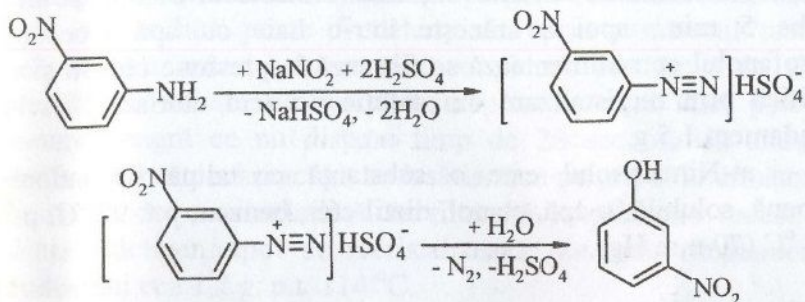
Modul de lucru. Într-un pahar de 100 ml se toarnă 6,5 ml acid clorhidric concentrat, 12 ml apă, apoi se adaugă 2,3 ml de anilină. Conținutul paharului se răcește la baia cu gheață, apoi se picură prin agitare soluția rece formată din 2 g nitrit de sodiu și 10 ml apă. Temperatura amestecului se menține în intervalul 5-10 °C. Sfârșitul reacției de diazotare se determină cu ajutorul indicatorului iod-amidon (înălbăstrirea hârtiei) ce indică prezența acidului azotos în stare liberă. Excesul acidului azotos se înlătură prin adăugare de uree cristalină (până când nu se mai elimină gaze). Soluția de clorură de fenil-diazoniu se toarnă la soluția rece formată din 5 g KI și 10 ml apă ce se găsește într-un balon cu fundul rotund care apoi se va monta la instalația pentru distilare cu vaporii de apă. Amestecul reactant se lasă la temperatura camerei 2 ore, apoi se adaugă soluție concentrată de hidroxid de sodiu până la mediu bazic (pH 9-10), după care iodobenzenul se distilă cu vaporii de apă [Fig. 3.1(b)]. Distilarea se efectuează până la dispariția picăturilor uleioase de iodobenzen în refrigerent. Flegma după distilare se toarnă în pâlnia de decantare, iodobenzenul (stratul de jos) se separă într-un balon conic și se adaugă câteva granule de clorură de calciu anhidră. Iodobenzenul se distilează într-un balon Würtz mic, colectând fracția la temperatura de fierbere 189-190 °C. Randament 3,5 g.

Iodobenzenul este un lichid incolor, insolubil în apă, bine solubil în etanol, dietil-eter, cloroform, p.t. 188,5 °C, $n_D^{18} = 1,6213$.

Întrebări pentru autoevaluare:

1. Ce produs intermediar se formează la încălzirea clorurii de benzendiazoniu cu iodura de potasiu?
2. Cum se formează sarea insolubilă $C_6H_5N^+_2I_3^-$? Ce se obține la oxidarea ionului I^- la acidul azotos?

3.5. m-Nitrofenol (3-Nitrofenol)



Reactivi: m-nitroanilină - 2,5 g, nitrit de sodiu - 1,3 g, acid sulfuric concentrat - 17 ml.

Modul de lucru. Într-un pahar de 200 cm³ se introduc 2,5 g de m-nitroanilină mărunțită, apoi prin agitare energetică se adaugă soluția rece formată din 4 ml acid sulfuric concentrat și 10 ml apă. La amestecul reactant se adaugă ~10 g de gheață mărunțită. Apoi prin picurătoare, capătul căreia se află la fundul paharului, se adaugă soluția rece formată din 1,3 g nitrit de sodiu și 50 ml apă (Fig. 3.5). În timpul reacției de diazotare temperatura amestecului nu trebuie să depășească 5°C. Sfârșitul reacției se determină cu ajutorul indicatorului iod-amidon. Înălbăstrirea hârtiei de iod-amidon indică prezența acidului azotos în stare liberă. Soluția obținută de sulfat de m-nitrofenildiazoniu se menține la temperatura camerei 15-20 min. Într-un alt balon de 200 ml cu fundul rotund se toarnă 10 ml apă la care se adaugă 15 ml acid sulfuric concentrat. Soluția se încălzește până

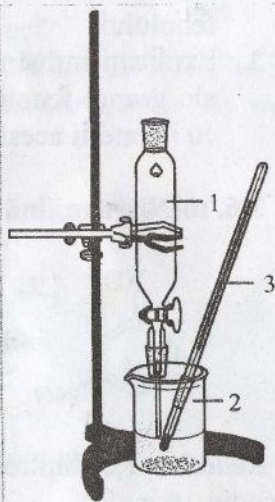


Fig. 3.5. Instalație pentru sinteza m-nitrofenolului:

- 1-pâlnie de picurare;
- 2-pahar;
- 3-termometru.

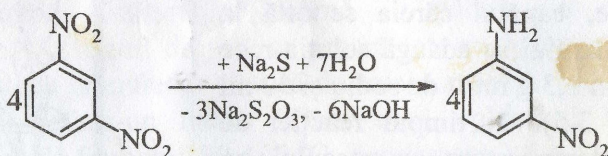
la fierbere, apoi la ea se adaugă soluția de sulfat de m-nitrofenildiazoniu anterior obținută. Amestecul obținut se mai fierbe 5 min., apoi se răcește într-o baie cu apă rece. m-Nitrofenolul ce sedimentează se filtrează la presiune redusă și se purifică prin recristalizare din soluție de acid clorhidric (1:1). Randament 1,5 g.

m-Nitrofenolul este o substanță cristalină de culoare galbenă, solubilă în apă, etanol, dietil-eter, benzen; p.t. 97 °C, p.f. 194 °C (70 mm Hg).

Întrebări pentru autoevaluare:

1. Scrieți mecanismele de reacție pentru cele două etape de sinteză ale m-nitrofenolului.
2. Argumentați necesitatea sintezei indirecte a m-nitrofenolului.
3. Explicați influența grupei *nitro* asupra proprietăților acide ale grupei fenolice. Comparați aciditatea m-nitrofenolului cu izomerii acestuia.

3.6. m-Nitroanilină



Reactivi: 1,3-dinitrobenzen (m-dinitrobenzen) - 2,5 g, sulfură de sodiu - 6 g.

Atenție! Lucrarea se efectuează sub nișă!

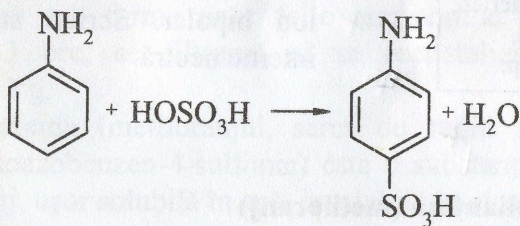
Modul de lucru. Într-un balon de 100 ml înzestrat cu agitator mecanic se toarnă 25 ml apă și se încălzește la baia cu apă până la 85 °C (termometru în balon). Apoi cu precauție, la agitare, se adaugă în porții mici 2,5 g de m-dinitrobenzen mărunțit. La

suspensia obținută se adaugă, prin agitare, 6 g sulfură de sodiu în 5 ml apă. Sfârșitul reacției reducerii parțiale a m-dinitrobenzenului la m-nitroanilină poate fi determinată prin următorul test: o picătură din amestecul reactant se picură pe hârtia de filtru umezită cu soluție de sulfat de cupru. Apariția unei pete de culoare neagră ce nu dispăre timp de 20 sec. indică sfârșitul reacției. Amestecul reactant se lasă la rece pentru ziua următoare. Cristalele de m-nitroanilină se filtrează la presiune redusă pe pâlnia Büchner, apoi se recrystalizează din apă. Randamentul produsului cca 1,2 g, p.t. 114 °C.

Întrebări pentru autoevaluare:

1. Argumentați necesitatea utilizării sulfurii de sodiu în calitate de agent de reducere.
2. De ce m-nitroanilina se obține indirect?
3. Explicați influența grupei *nitro* asupra proprietăților bazice ale grupei *amino*. Comparați bazicitatea izomerului *meta* cu ceilalți izomeri.

3.7. Acid sulfanilic (Acidul 4-aminobenzen sulfonic)



Reactivi: anilină proaspăt distilată 2,3 ml, acid sulfuric concentrat (1,84 g/ml) 4 ml.

Modul de lucru. Într-un balon cu fund rotund se introduc 4 ml acid sulfuric concentrat (1,84 g/ml), apoi se adaugă prin picurare 2,3 ml anilină proaspăt distilată agitând conținutul balonului care se încălzește puternic. Balonul se unește printr-un dop de cauciuc cu un refrigerent aerian (Fig. 3.7). Conținutul

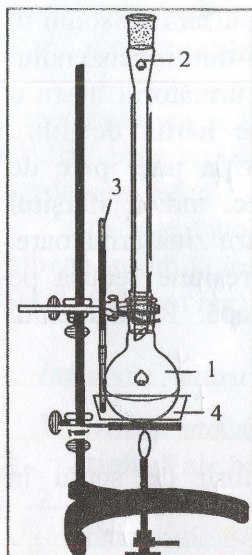


Fig. 3.7. Instalație pentru sinteza acidului sulfanilic:

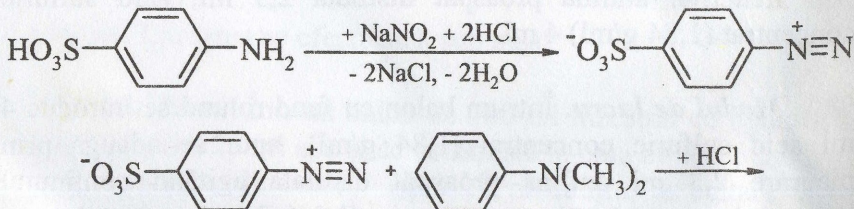
- 1-balon cu fund rotund;
2-refrigerent aerian;
3-termometru,
4-baie de nisip.

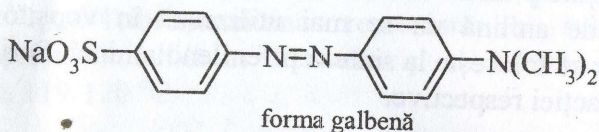
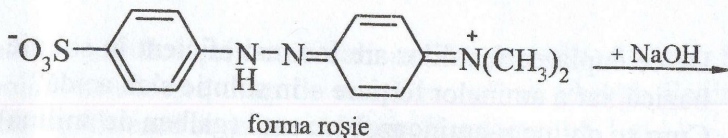
balonului se încălzește la baia de nisip la 170-180 °C timp de 2-3 ore. Sfârșitul reacției se verifică în modul următor: la proba luată din amestecul reactant se adaugă soluție NaOH (lipsa picăturilor de ulei indică sfârșitul reacției). Conținutul balonului se lasă puțin să se răcească, apoi se toarnă, prin agitare, într-un pahar cu 100 ml apă rece. Ca rezultat se sedimentează cristalele de acid sulfanilic. Cristalele se filtrează la presiune redusă, se spală pe filtru cu apă rece. Dacă substanța nu este incoloră, se supune purificării prin recristalizare din apă cu adaos de cărbune activat. Randament 2,7 g.

Întrebări pentru autoevaluare:

1. Scrieți mecanismul reacției de obținere a acidului sulfanilic. Explicați formarea unui singur izomer.
2. În soluție acidul sulfanilic prezintă un ion bipolar. Scrieți structura sării interne neutră.

3.8. Heliantina (metiloranj)





Reactivi: dimetil-anilină (proaspăt distilată) - 0,6 ml, acid sulfanilic - 1 g, nitrit de sodiu - 0,4 g, soluție de acid clorhidric 1M și 2M; soluție de hidroxid de sodiu 2M.

Modul de lucru. Într-un pahar de 50 ml se dizolvă 0,6 ml dimetil-anilină în 10 ml soluție de acid clorhidric 1M (soluția 1). În alt pahar se dizolvă 1 g de acid sulfanilic în 2,5 ml soluție de hidroxid de sodiu 2M. Se adaugă o soluție formată din 0,4 g nitrit de sodiu și 5 ml apă. Amestecul reactant se răcește cu gheață și prin agitare se adaugă cu picătura la 2,5 ml soluție 2M HCl și se lasă 20 min. Apoi soluția sării de diazoniu (soluția 2) se toarnă la soluția dimetil-anilinei în acid clorhidric (soluția 1). Prin agitare, la amestecul obținut se adaugă soluție de hidroxid de sodiu 2M până la un mediu puternic bazic. Sarea de sodiu a colorantului se sedimentează sub forma unor foițe oranj-brune. Amestecul se menține 2-3 ore, se filtrează și se recristalizează din apă. Randament 2 g.

Heliantina (metiloranjul, sarea de sodiu a acidului 4'-dimetilaminoazobenzen-4-sulfonic) este o substanță cristalină de culoare oranj, ușor solubilă în apă, insolubilă în alcool.

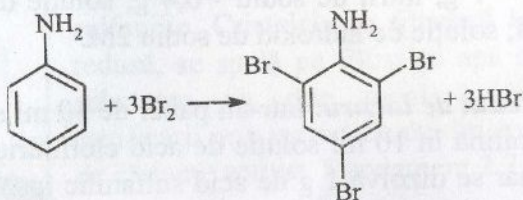
Heliantina este un indicator acido-bazic. În mediu bazic heliantina este de culoare galbenă, în mediu neutru - oranj, în mediu acid - roșie.

Întrebări pentru autoevaluare:

1. Reacția de obținere a coloranților azoici (reacție de cuplare) este o reacție de substituție electrofilă (SE). Scrieți mecanismul reacției de obținere a heliantinei.

2. De ce cuplarea fenolilor are loc mai eficient în soluție slab bazică, iar a aminelor terțiare – în soluție slab acidă?
3. Cum se obține p-aminoazobenzenul (galben de anilină)?
4. Galbenul de anilină nu se mai utilizează în vopsitoria textilă, dar se folosește la sinteza p-fenilendiaminei. Scrieți schema reacției respective.

3.9. 2,4,6-Tribromoanilina



Reactivi: anilină 0,8 ml, brom 1,6 ml, bromură de potasiu 3 g, acid clorhidric concentrat, soluție de NaOH (10 %), etanol.

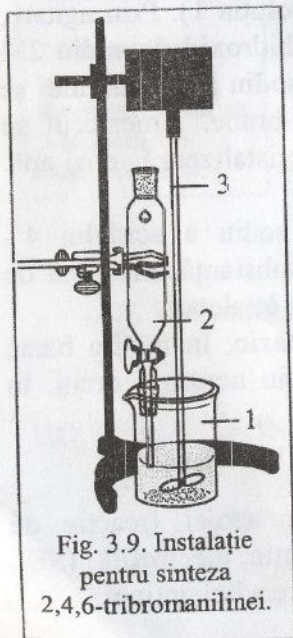


Fig. 3.9. Instalație pentru sinteza 2,4,6-tribromoanilinei.

Modul de lucru. Într-un pahar de 200 ml (1) se toarnă 25 ml apă, 0,8 ml acid clorhidric concentrat și 0,8 ml anilină. Într-un balon conic se introduc agitând continuu 18 ml apă, 3 g bromură de potasiu și 1,6 ml brom. Soluția străvezie obținută se toarnă într-o pâlnie pentru picurare (2) fixată deasupra paharului (Fig. 3.9). Soluția se picură timp de 30 minute în amestecul reactant, care se agită energic (agitator electric - 3). Reacția de halogenare are loc la temperatura camerei. În rezultatul reacției culoarea bromului dispare și sedimentează 2,4,6-tribromoanilina. Sedimentul se filtrează prin pâlnia Büchner, se spală pe filtru cu soluție de NaOH de 10 %, apoi cu o cantitate mare de apă. Tribromoanilina

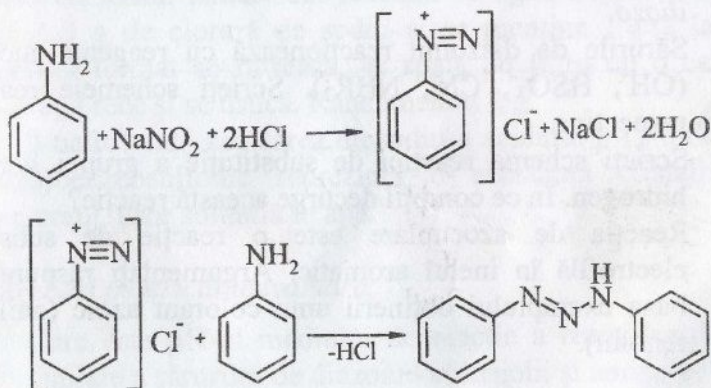
umedă se purifică prin recristalizare din etanol (~30 ml). Soluția alcoolică se răcește timp de o oră în apă cu gheață. Sedimentul format se filtrează și se usucă la aer. Randament 2,3 g.

2,4,6-Tribromoanilina reprezintă o substanță cristalină incoloră, solubilă în dietil-eter și cloroform, insolubilă în apă, p.t. 119-120 °C.

Întrebări pentru autoevaluare:

1. Care este influența grupei amino asupra densității electronice din inelul benzenic?
2. Scrieți mecanismul reacției de bromurare. Ce produși se formează la bromurarea anilinei în raport de 1:1?

3.10. Diazoaminobenzen



Reactivi: anilină - 2,3 ml, nitrit de sodiu - 0,88 g, acid clorhidric (1:5) - 15 ml, acetat de sodiu - 6,3 g, etanol.

Modul de lucru. Într-un pahar de 100 ml se dizolvă 2,3 ml anilină în 15 ml HCl (1:5). La sarea obținută se adaugă 5-10 g de gheață și, prin agitare, se adaugă soluția formată din 0,88 g nitrit de sodiu și 2-3 ml apă. Temperatura amestecului reactant nu trebuie să depășească 5 °C. Sfârșitul reacției se determină cu indicatorul iod-amidon. Amestecul se lasă 15 min. la rece, apoi se

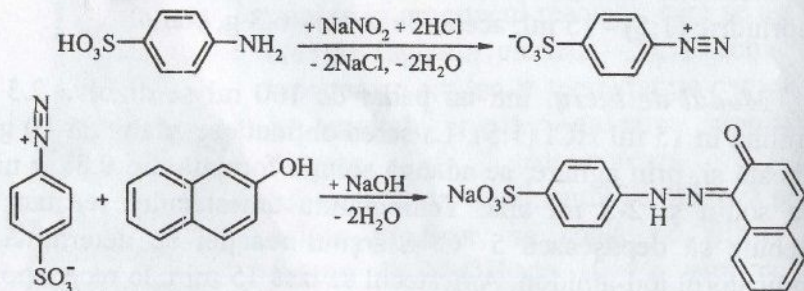
adaugă soluția formată din 6,3 g acetat de sodiu și 15 ml apă. Sedimentul format – diazoaminobenzenul - se filtrează pe pâlnia Büchner, se spală pe filtru cu apă și se recrystalizează din etanol. Randament 2,3 g.

Diazoaminobenzenul reprezintă o substanță cristalină de culoare oranj, insolubilă în apă, solubilă la încălzire în etanol, p.t. 98 °C.

Întrebări pentru autoevaluare:

1. La acțiunea acizilor tari diazoaminobenzenul suferă o transpoziție moleculară, trecând în p-aminoazobenzen (galben de anilină). Scrieți schema reacției respective.
2. Care sunt proprietățile chimice ale sărurilor de diazoniu? Dați exemple de reacții cu eliminare și conservare a grupei *diazo*.
3. Sărurile de diazoniu reacționează cu reagenți nucleofili (OH^- , HSO_3^- , CN^- , NHR_2). Scrieți schemele reacțiilor respective.
4. Scrieți schema reacției de substituție a grupei *diazo* cu hidrogen. În ce condiții decurge această reacție?
5. Reacția de azocuplare este o reacție de substituție electrofilă în inelul aromatic. Argumentați răspunsul pe baza exemplului obținerii unui colorant azoic (anilina și fenolul).

3.4. β -Naftoloranj



Reactivi: acid sulfanilic - 1,25 g, nitrit de sodiu - 0,5 g, β -naftol - 1 g, hidroxid de sodiu (2M), acid clorhidric (2M), NaCl (solid).

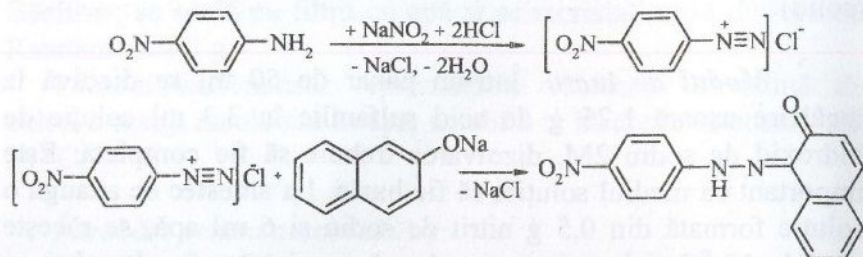
Modul de lucru. Într-un pahar de 50 ml se dizolvă la încălzire ușoară 1,25 g de acid sulfanilic în 3,3 ml soluție de hidroxid de sodiu 2M, dizolvarea trebuie să fie completă. Este important ca mediul soluției să fie bazic. La amestec se adaugă o soluție formată din 0,5 g nitrit de sodiu și 6 ml apă, se răcește până la 10 °C și la agitare se adaugă cu picătura în alt pahar ce conține 6 ml soluție de acid clorhidric de 2M. După 30 min. de agitare, la răcire precipită un sediment alb de clorură de p-sulfobenzendiazoniu. Suspensia obținută, prin agitare, se adaugă la soluția alcalină formată din 1 g β -naftol și 12 ml soluție 2M de hidroxid de sodiu. Amestecul reactant se agită 30 min., apoi se adaugă 6,3 g de clorură de sodiu și se menține 1 oră la rece. Sedimentul format se filtrează, se spală pe filtru cu o cantitate mică de apă rece și se usucă. Randamentul 2 g.

β -naftoloranj sau sarea de sodiu a acidului p-(2-hidroxi-1-naftilazo)benzensulfonic reprezintă o substanță cristalină de culoare oranj, ușor solubilă în apă.

Întrebări pentru autoevaluare:

1. Care este pH-ul mediului de reacție a reacțiilor de azo-cuplare a sărurilor de diazoniu cu fenolii și aminele?
2. Dați definiția reacției de azocuplare. Care este mecanismul acestei reacții?
3. Care este influența naturii substituentului asupra reactivității ionului de diazoniu? Dați exemple.

3.12. Roșu de p-nitroanilină



Reactivi: p-nitroanilină - 0,5 g, β-naftol - 0,5 g, nitrit de sodiu 0,3 g, acetat de sodiu - 1,0 g, acid clorhidric 6M, hidroxid de sodiu, soluție 8M, clorură de sodiu, soluție 20 %.

Modul de lucru. Într-un pahar de 50 ml se dizolvă 0,5 g p-nitroanilină în 4,5 ml apă fierbinte, acidulată cu 0,8 ml soluție HCl 6M. Soluția se răcește și se mai adaugă 0,8 ml soluție de HCl 6M și 2,5-5 ml apă. Conținutul paharului se răcește într-o baie cu gheață și la 0 °C se efectuează diazotarea picurând la agitare soluția formată din 0,3 g nitrit de sodiu și 2 ml apă. Dacă din soluție se precipită un produs solid galben, atunci se adaugă soluție de acid clorhidric până la solubilizarea lui completă. Sfârșitul reacției de diazotare se determină cu ajutorul indicatorului iod-amidon. Înălbăstrirea hârtiei de iod-amidon indică prezența acidului azotos fapt ce denotă sfârșitul reacției de diazotare.

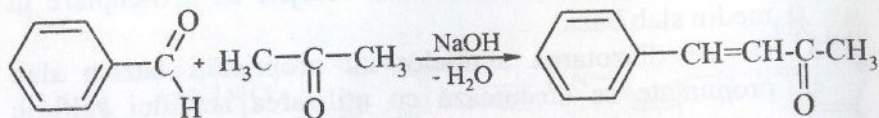
După 30 min. la amestecul reactant se adaugă soluția formată din 1 g acetat de sodiu și 3,5 ml apă.

Într-un alt pahar de 50 ml se prepară o soluție formată din 0,5 g β-naftol și 2 ml soluție 8M hidroxid de sodiu la care se mai adaugă 30 ml apă fierbinte. Soluția obținută se răcește și prin agitare se adaugă la soluția de sare de fenildiazoniu preparată anterior, după care se lasă la temperatura camerei 30 min. Sedimentul format se filtrează, se spală pe filtru cu soluție de NaCl de 20 %, apoi cu apă și se usucă. Randament 1g. Roșu de p-nitroanilină este bine solubil în apă.

Întrebări pentru autoevaluare:

1. Scrieți mecanismul reacției de azo-cuplare a p-nitroanilinei cu β -naftolul.
2. Explicați necesitatea efecutării reacției de azo-cuplare în mediu slab bazic.
3. De ce diazotarea aminelor cu proprietăți bazice slab pronunțate se efecutează cu utilizarea acidului sulfuric concentrat și a nitritului de sodiu?
4. Ce reprezintă produsul solid galben ce se formează la diazotarea p-nitroanilinei dacă este insuficiență de acid mineral? Scrieți schema reacției secundare respective.

4.1. Benzilidenacetona (benzalacetonă)



Atenție! Benzalacetonă nimerind pe piele provoacă arsuri!

Reactivi: benzaldehidă - 2 ml, acetonă - 4 ml, soluție NaOH 10 %, HCl, benzen 8 ml, CaCl₂ anhidru.

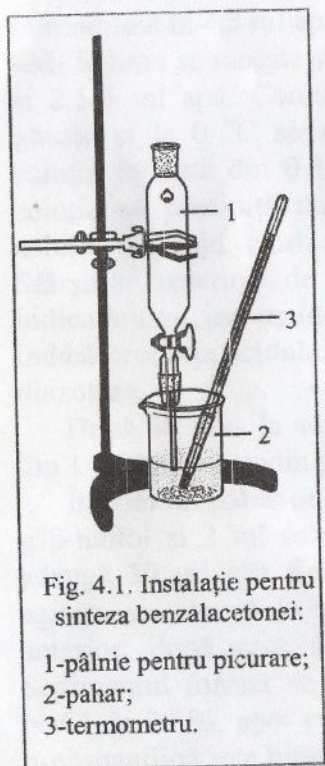


Fig. 4.1. Instalație pentru sinteza benzalacetonei:

- 1-pâlnie pentru picurare;
- 2-pahar;
- 3-termometru.

Modul de lucru. Într-un pahar de 50 ml se toarnă 4 ml acetonă, apoi la agitare - 2 ml benzaldehidă și 2 ml apă. Paharul se plasează într-o baie cu apă și, prin agitare, se picură lent 0,5 ml soluție 10 % hidroxid de sodiu astfel încât temperatura să nu depășească 25-30 °C (Fig. 4.1). Amestecul reactant se agită la temperatura camerei timp de 2 ore, apoi se adaugă acid clorhidric diluat până la mediu acid (se verifică cu hârtie de indicator universal). Soluția acidă se trece în pâlnia de decantare și se separă stratul uleios de cel apos. Stratul apos se tratează cu 5 ml benzen. Extractul benzenic se adaugă la lichidul uleios anterior separat, apoi se spală într-o pâlnie de decantare cu 5 ml apă distilată. Stratul benzenic se usucă cu CaCl₂ anhidru, apoi se trece într-un balon Würtz și se distilă benzenul pe o baie de apă. Benzalacetonă rămasă se distilează

la presiune redusă sau la presiune normală. Prima fracție, de 1-2 ml, de culoare verde, se înlătură și se continuă distilarea colectându-se un podus de culoare galbenă-pal la intervalul de temperatură 250-260 °C sau la 148-160 °C (25 mmHg). În timp, benzalacetonă solidifică. Randament 2 g.

Benzalacetonă reprezintă o substanță cristalină incoloră, solubilă în etanol, dietil-eter, cloroform, benzen și insolubilă în apă; p.t. 40-42 °C, p.f. 260-262 °C, $d^{15}_4 = 1,0377$ g/ml, $n_D^{45} = 1,5836$.

Întrebări pentru autoevaluare:

1. Scrieți mecanismul reacției de condensare. Precizați componenta carbonilică și metilenică. De ce acetona se ia în exces?

2. În ce condiții decurg reacțiile de condensare a compușilor carbonilici?

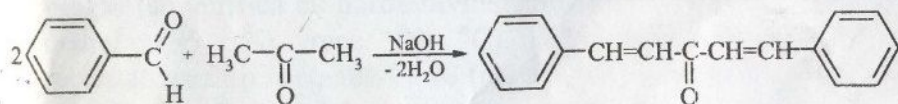
3. Care este mecanismul formării reagentului nucleofil (anionului) în cataliza bazică?

4. Care este rolul acidului în reacțiile de condensare a compușilor carbonilici în cataliză acidă?

5. Explicați formarea 4-metil-pent-3-en-2-onei în calitate de produs secundar în reacția de obținere a benzalacetonei. Cum poate fi evitată formarea ei?

6. Indicați denumirea sistematică a benzalacetonei.

4.2. Dibenzilidenacetona (dibenzalacetonă)



Reactivi: benzaldehidă - 2,5 ml, acetona - 0,93 ml, etilacetat - 2,5 g NaOH solid și 20 ml etanol.

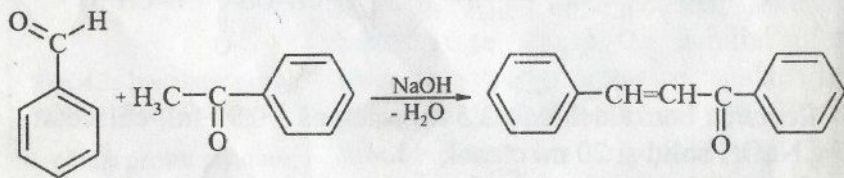
Modul de lucru. Într-un pahar de 100 ml se toarnă o soluție formată din 2,5 g hidroxid de sodiu, 25 ml apă distilată și 20 ml etanol. Paharul se plasează într-o baie cu apă și la agitare, menținând temperatura în intervalul 20-25 °C, se adaugă o jumătate din amestecul format din 2,5 ml benzaldehidă și 0,93 ml acetona. După 2-3 min., se observă începutul sedimentării produsului. Dacă benzaldehida este în exces, se formează un produs lipicios. Ridicarea temperaturii mai sus de 30 °C, poate determina desfășurarea unor reacții secundare. După 15 min., se adaugă, agitând energic, amestecul rămas de acetona și benzaldehidă. Vasul în care s-a aflat amestecul se clătește cu o cantitate minimă de etanol și se adaugă la masa reactantă. Se continuă agitarea 20-30 min. Produsul format se filtrează prin pâlnia Büchner, se spală pe filtru cu apă și se usucă la aer. Dibenzalacetona se recrystalizează din etilacetat. Randament 2,3 g.

Dibenzalacetona reprezintă o substanță cristalină de culoare galbenă, solubilă în acetona, cloroform; puțin solubilă în etanol, dietil-eter și insolubilă în apă; p.t. 111-112 °C.

Întrebări pentru autoevaluare:

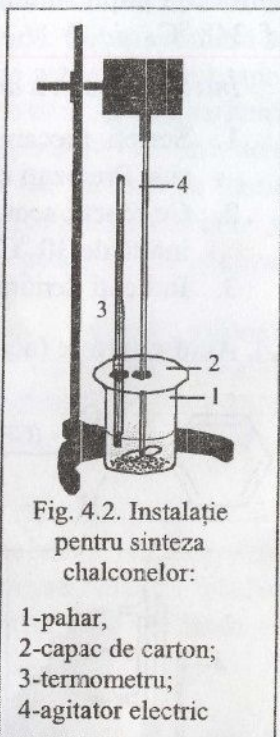
1. Scrieți mecanismul reacției de condensare descrise mai sus. Precizați componenta carbonilică și metilenică.
2. Explicați rolul hiroxidului de sodiu în reacția de condensare.
3. Indicați denumirea sistematică a dibenzalacetonei.

4.3. Benzalacetofenona (chalcona)



Reactivi: benzaldehidă - 2,5 ml, acetofenonă - 2,4 ml, apă distilată - 10 ml, NaOH (solid) 1,1 g, etanol (96 %) 15 ml.

Modul de lucru. Într-un pahar cu volumul de 100-150 ml se toarnă o soluție formată din 1,1 g hidroxid de sodiu, 10 ml apă și 6,5 ml etanol. Paharul se plasează într-o baie cu gheață și se acoperă cu un carton prevăzut cu orificii pentru termometru și agitator (Fig. 4.2). Când temperatura soluției alcaline atinge 5 °C, se adaugă, la agitare puternică, 2,4 ml acetofenonă și 2,5 ml aldehidă benzoică. Amestecul reactant se agită energic 2-3 ore până la formarea unei mase consistente, menținând temperatura în intervalul 15-27 °C. Temperatura optimă este de 26 °C. La o temperatură <15 °C, produsul se separă sub formă de ulei care ulterior se solidifică greu. Ridicarea temperaturii cu mai mult de 30°C declanșează reacții secundare, în consecință randamentul chalconei scade. Amestecul reactant se răcește timp de 2-3



ore într-o baie cu gheață și sare sau se lasă peste noapte în frigider. Cristalele de benzilidenacetofenonă se filtrează prin pâlnia Büchner, se spală pe filtru cu apă distilată până la un mediu neutru (se verifică cu hârtie de indicator universal), apoi cu 3 ml etanol (95 %) rece (0 °C). Benzilidenacetofenona se recrystalizează din etanol 95 % (pentru 1 g de chalconă 5 ml de alcool). Randament 4,3 g.

Recrystalizare. Este important ca la dizolvare temperatura soluției etanolice să nu depășească 50 °C, în caz contrar are loc separarea produsului sub formă de ulei. Soluția etanolică se lasă să se răcească la temperatura camerei, apoi se plasează într-o baie cu gheață. Cristalele obținute se filtrează prin pâlnia Büchner.

Benzilidenacetofenona - substanță cristalină de culoare galbenă-pal, solubilă în benzen, dietil-eter, sulfură de carbon, cloroform, puțin solubilă în etanol, insolubilă în apă; p.t. 55-57 °C, p.f. 348 °C.

Întrebări pentru autoevaluare:

1. Scrieți mecanismul reacției de condensare descrise mai sus. Precizați componenta carbonilică și metilenică.
2. Ce reacții secundare se pot desfășura la o temperatură mai înaltă de 30 °C?
3. Indicați denumirea sistematică a benzilidenacetofenonei.

4.4. Acid cinamic (acid trans-β-fenilacrilic)

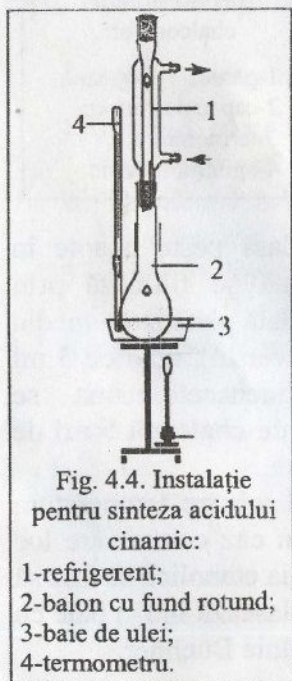
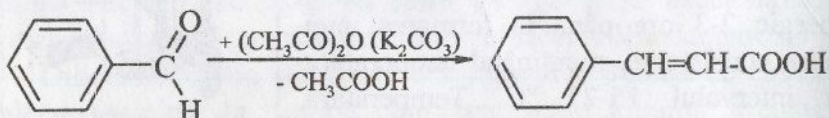


Fig. 4.4. Instalație pentru sinteza acidului cinamic:

- 1-refrigerent;
- 2-balon cu fund rotund;
- 3-baie de ulei;
- 4-termometru.

Reactivi: benzaldehidă - 5 ml, anhidridă acetică - 7,5 ml, carbonat de potasiu anhidru, 3,5 g soluție NaOH (2N), HCl concentrat, cărbune activ, soluție NaHSO₃, soluție Br₂/CHCl₃, soluție KMnO₄ (2 %).

Modul de lucru. Într-un balon cu fund rotund (100 ml) se introduc 5 ml benzaldehidă, se adaugă 7,5 ml anhidridă acetică, 3,5 g carbonat de potasiu anhidru mărunțit și câteva granule de porțelan. Amestecul de reacție se refluxează timp de 2 ore pe o baie de ulei sau de nisip la temperatura de 180 °C (Fig. 4.4). După terminarea reacției, se lasă să se răcească până la temperatura de 100 °C, apoi se neutralizează cu 70 ml soluție hidroxid