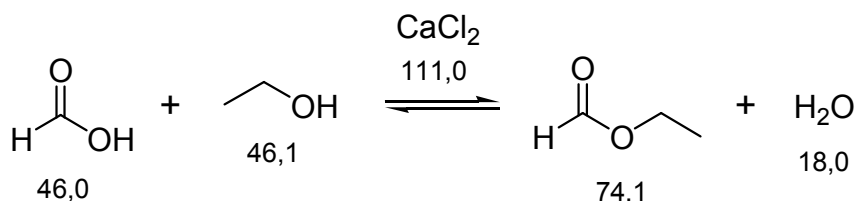


ETHYL-FORMIÁT



Chemikálie:

kyselina mravenčí (85 % nebo 98 % hmot.)	0,50 mol ($\rho = 1,22 \text{ g.cm}^{-3}$)
ethanol	0,60 mol ($\rho = 0,79 \text{ g.cm}^{-3}$)
chlorid vápenatý (bezvodý)	0,08 mol
uhličitan sodný (nasyč. vodný roztok)	15 ml
síran hořečnatý (bezvodý)	

Pracovní postup:

Reakční aparatura se skládá ze 100 ml kulaté baňky NZ14 opatřené sestupným (Claisenovým) chladičem, alonží a jímadlem. Do baňky předložíme ethanol, kyselinu mravenčí a bezvodý chlorid vápenatý a reakční směs zahříváme na elektrickém topném hnízdě tak, aby vznikající ester pomalu oddestiloval. Z počátku zahříváme velmi mírně (max. na stupeň 1), protože směs se reakčním teplem samovolně ohřívá.^[1] V závěru reakce můžeme teplotu zahřívání mírně zvyšovat (stupeň 2–3). Reakci ukončíme, když vznikající ester přestává destilovat (t.v. 52–56 °C) a teplota par v chladiči dosáhne cca 60 °C.

Pak odstavíme topné hnízdlo, surový ester z jímadla přelijeme do dělicí nálevky a protřepeme jej s 15 ml studeného nasyceného roztoku uhličitanu sodného (*POZOR, uvolňuje se CO₂, a proto je třeba děličku při protřepávání ihned odvzdušnit!*) a pak 15 ml studené vody. Formiát tvoří v obou případech horní vrstvu (fázi). Produkt pak vysušíme síranem hořečnatým a přefiltrujeme přes malý smotek vaty do 100 ml destilační baňky NZ14 (**sušení i destilaci provádíme v suchých baňkách/aparatuře!**). Destilujeme z olejové lázně, jímáme frakci v rozmezí 52–56 °C. Čistotu produktu stanovíme pomocí plynové chromatografie (teplota kolony 50 °C).

Ethyl-formiát je příjemně vonící kapalina, b. v. 56 °C.

[1] Intenzivnější zahřívání by vedlo k oddestilování reaktantů společně s produktem, body varu všech sloučenin jsou relativně nízké (HCOOH 100 °C, EtOH 78 °C, HCOOEt 56 °C).

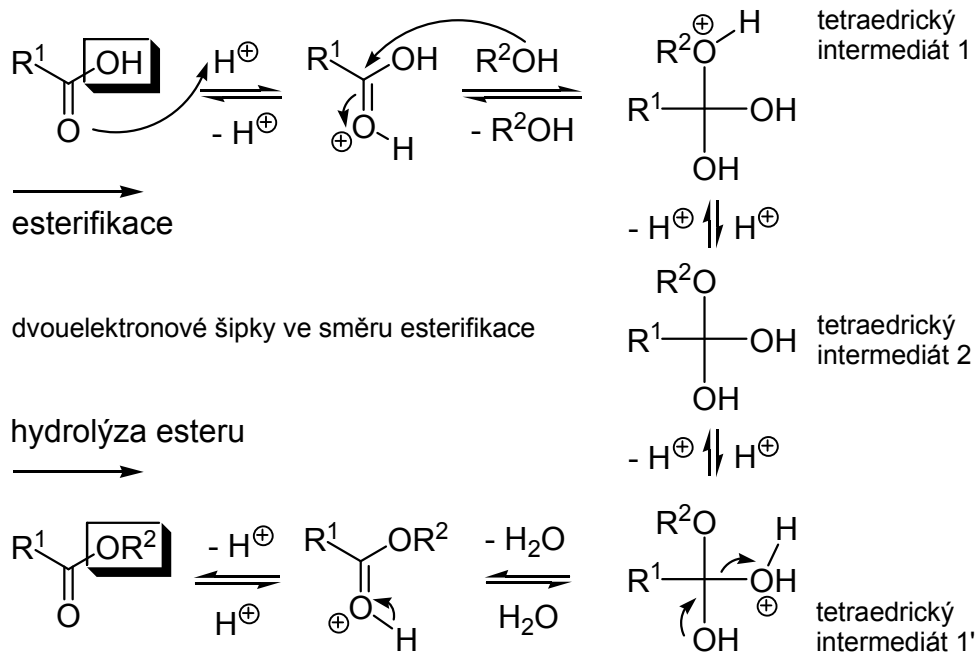
Orientační časový rozvrh:

příprava aparatury a provedení reakce 2 h; izolace produktu 0,5 h; sušení a závěrečná destilace 1 h; **celkem 3,5 h**

KOMENTÁŘ:

Syntéza ethyl-formiátu je příkladem tzv. Fischerovy esterifikace karboxylové kyseliny alkoholem za přítomnosti kyselého katalyzátoru. Všechny kroky této *acylové nukleofilní substituce* S_NAc jsou vratné, jako celek je tedy tato reakce *vratná* (McMurry str. 781–2) a její zpětná reakce představuje *kyselou hydrolyzu esteru* (McMurry str. 793) – srovnajte s nevratností S_NAc při přípravě acetanilidu.

Alkohol (ve zpětném směru voda) je slabý nukleofil a jeho adice na karbonylovou skupinu kyseliny (ve zpětném směru esteru) je možná až po její vratné protonaci kyselým katalyzátorem. Vzniká tetraedrický intermediát 1 nesoucí formální kladný náboj na atomu O pocházejícím z alkoholu (ve zpětném směru z vody), takže právě připojená skupina je zároveň dobře odstupující skupinou a krok je vratný. Společný pro oba směry je neprotonovaný tetraedrický intermediát 2, jehož protonace může probíhat na kterémkoliv z jeho atomů O. Jak je patrné z reakčního mechanismu, proton je na začátku použit a na konci uvolněn, jeho role je tedy katalytická. V našem případě je kyselá katalýza zprostředkována samotnou kyselinou mravenčí ($pK_a = 4$).



Vzhledem k rovnovážnému charakteru esterifikační reakce je pro dosažení dostatečného výtěžku nutné odstraňovat jeden z produktů, aby byla minimalizována zpětná reakce (pro tento přístup se obvykle používá ne zcela správný termín *posouvání rovnováhy*). Vznikající vodu je možné odstranit absorpcí do účinného sušidla přidaného přímo do reakční směsi (např. molekulová síta) nebo azeotropickou destilací se vhodným rozpouštědlem (např. toluen). Ethyl-formiát ale patří mezi nemnoho esterů s bodem varu nižším než voda (56 °C) a při jeho přípravě je proto výhodnější z reakční směsi odstraňovat destilací právě tento produkt. (Část vody v reakční směsi také může být vázána původně bezvodým chloridem vápenatým – vzniká $\text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x = 2$ až 6.)

Destilát (surový produkt) obsahuje menší množství nezreagovaných výchozích látek. Kyselina mravenčí je neutralizována uhličitánem sodným a vzniklá sůl spolu s ethanolem přechází při extrakci do vodné fáze.