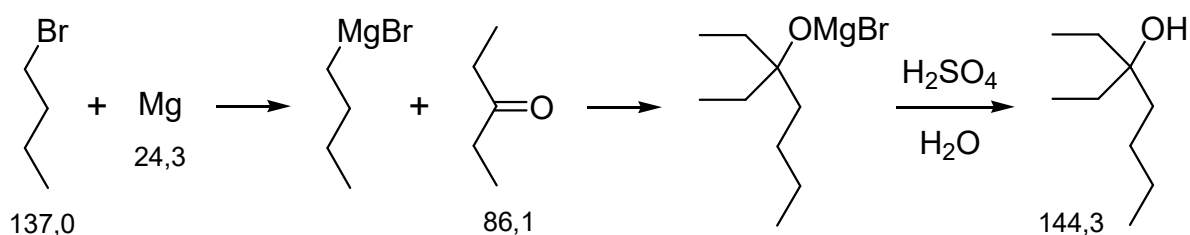


3-ETHYLHEPTAN-3-OL



Chemikálie:

1-brombutan (bezvodý)	0,20 mol ($\rho = 1,28 \text{ g.cm}^{-3}$)
hořčík (hobliny)	0,20 mol
diethylketon (pentan-3-on) (bezvodý)	0,20 mol ($\rho = 0,81 \text{ g.cm}^{-3}$)
diethylether (bezvodý)	120 ml
diethylether (nesušený)	80 ml
jod	1 zrnko
chlorid vápenatý (granulovaný)	
kyselina sírová (konc.)	6 ml
síran hořečnatý (bezvodý)	

Upozornění:

Celá reakce až do fáze rozkladu produktu vodou musí být prováděna za přísně bezvodých podmínek, tj. v aparatuře sestavené ze součástí pečlivě vysušených v sušárně, se suchými reaktanty a rozpouštědlem a za nepřístupu vzdušné vlhkosti!

Pracovní postup:

Reakční aparatura se skládá z magneticky míchané 500 ml kulaté baňky NZ29, Y nástavce s příkapávací nálevkou a zpětným (Dimrothovým) chladičem opatřeným sušicím nástavcem (chlorkalciovou rourkou). Baňku upevníme v takové výšce, aby pod ni bylo později možné umístit vodní lázeň.

Příprava butylmagnesiumbromidu

Reakční baňku obsahující hořčík a zrnko jodu opatrně zahříváme horkovzdušnou pistolí tak, aby jod sublimoval (projeví se vznikem fialových par) a reagoval s povrchem hořčíku. Do baňky s aktivovaným hořčíkem *ochlazené na pokojovou teplotu* přidáme 50 ml suchého diethyletheru. V příkapávací nálevce smícháme 50 ml suchého etheru s 1-brombutanem (z předchozího experimentu). Do reakční baňky potom přidáme asi 20 ml tohoto roztoku. Nerozběhne-li se reakce samovolně do 10 minut (projeví se vznikem bílého zákalu a následným varem etheru), baňku mírně zahřejeme vodní lázní o teplotě 30–35 °C. Jestliže ani poté nedojde k reakci, diskutujeme další možnosti aktivace s asistentem v laboratoři. Je-li var tak prudký, že dochází k zahlcení chladiče nebo průniku par etheru chladičem, reakční baňku mírně ochladíme lázní se studenou vodou. Jakmile začne samovolný var opadávat, začneme z příkapávací nálevky přidávat po kapkách všechen zbylý roztok brombutanu v etheru tak rychle, aby se udržoval živý var

reakční směsi. Po opadnutí spontánního varu reakční směs 30 minut zahříváme k mírnému varu vodní lázni o teplotě 50–60 °C. *Vzhledem k citlivosti činidla na vlhkost je nutné provést jeho následnou reakci s diethylketonem tentýž den.*

Reakce butylmagnesiumbromidu s diethylketonem

V příkapaté nálevce smícháme bezvodý diethylketon se zbylými 20 ml suchého etheru a tuto směs *za míchání* opatrně po kapkách přidáme do roztoku Grignardova činidla (v případě příliš prudké reakce baňku ochlazujeme lázní se studenou vodou). Poté baňku 30 minut zahříváme k mírnému varu lázní o teplotě 50–60 °C. Po vychladnutí reakční směsi přidáme opatrně *za míchání* z příkapaté nálevky po kapkách 20 ml vody (v případě příliš prudké reakce baňku ochlazujeme lázní se studenou vodou). Po ukončení rozkladu hořčnatého alkoholátu do baňky přidáme po kapkách roztok 6 ml konc. kyseliny sírové ve 150 ml vody. V případě, že v baňce zbylo příliš mnoho nezreagovaného hořčíku, odfiltrujeme jej přes malý smotek vaty.^[1] V tomto stadiu je možné ponechat reakční směs přes noc.

Reakční směs nalijeme do dělicí nálevky, spodní vodnou vrstvu (fázi) oddělíme a horní organickou vrstvu uschováme. Vodnou vrstvu nalijeme zpět do dělicí nálevky a extrahujeme 2 x 40 ml nesusušeného diethyletheru (po každé extrakci obě vrstvy oddělíme!). Spojené (tři) organické vrstvy vysušíme síranem hořčnatým a přefiltrujeme přes skládaný filtr do 500 ml kulaté baňky (**sušení i destilaci provádíme v suchých baňkách/aparatuře!**). Ether následně odstraníme pomocí rotační vakuové odparky při laboratorní teplotě.

Surový produkt převedeme do 100 ml kulaté baňky NZ14 opatřené mikrochladičem (magnetické míchání, olejová lázeň) a frakčně destilujeme za sníženého tlaku (10–20 mmHg, měřeno manometrem připojeným k destilační aparatuře, bod varu za daného tlaku predikujeme pomocí nomogramu). U všech frakcí zaznamenáme pozorované rozmezí teploty varu a tlak. Čistotu produktu ověříme pomocí plynové chromatografie (teplota kolony 150 °C).

3-Ethylheptan-3-ol je bezbarvá kapalina charakteristické vůně, b. v. cca 195 °C/760 mmHg.

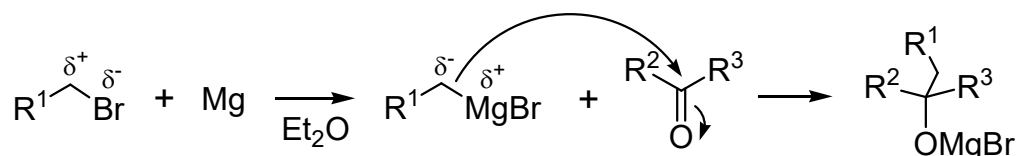
[1] Přebytečný hořčík reaguje s kyselinou sírovou za uvolňování vodíku, tento proces však nebrání provedení filtrace.

Orientační časový rozvrh:

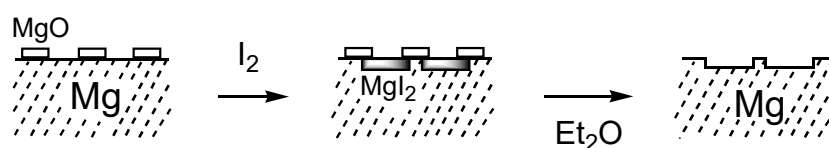
vysušení a příprava aparatury 1 h; příprava a reakce Grignardova činidla 3 h; rozklad reakční směsi, extrakce, sušení, filtrace 2 h; oddestilování diethyletheru, frakční destilace 2 h; celkem 8 h

KOMENTÁŘ:

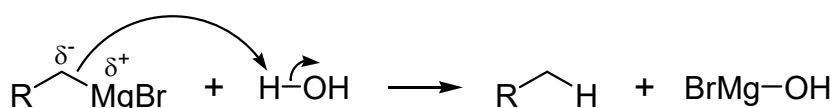
Syntéza 3-ethylheptan-3-olu je příkladem přípravy terciárních alkoholů reakcí alkylmagnesiumhalogenidu (Grignardova činidla) s ketonem. Zatímco atom C vázaný na atom Br tvoří *elektrofilní* centrum 1-brombutanu (elektronegativita $\chi_{\text{Br}} > \chi_{\text{C}}$), tentýž atom C se po vazbě na atom Mg stává *nukleofilním* centrem butylmagnesiumbromidu ($\chi_{\text{C}} > \chi_{\text{Mg}}$). Po této změně polarity pak může dojít k nevratné *nukleofilní adici* A_N alkylového řetězce na karbonylovou skupinu ketonu za vzniku hořečnatého alkoholátu (McMurry kap. 19.8).



Reakce brombutanu s hořčíkem se provádí v etherovém rozpouštědle (v tomto případě v diethyletheru), které dobře rozpouští vznikající butylmagnesiumbromid. Tato reakce probíhá v *heterogenním prostředí* – roztok brombutanu v etheru působí na *povrch* hořčíku (*pevné fáze*) – a její rychlost závisí na velikosti a *čistotě* povrchu hořčíku, který bývá částečně pasivován oxidem/hydroxidem hořečnatým. Naleptáním povrchu hořčíku parami jodu vzniká jodid hořečnatý, který je rozpustný v etheru – dochází k odstranění vnější vrstvy a k vytvoření nového, reaktivnějšího povrchu.



Protože organohořečnaté sloučeniny jsou extrémně bazické, je při práci s nimi nutné zachovat přísně bezvodé podmínky, aby nedocházelo k jejich neutralizaci vodou.



Po provedení reakce Grignardova činidla s ketonem se provádí tzv. *vodné zpracování*, jehož cílem je hydrolyzovat jak případný nezreagovaný organokov (viz předchozí reakce), tak především vznikající hořečnatý alkoholát. Produktem je roztok alkoholu v etheru a sraženina bromidu-hydroxidu hořečnatého, která se kyselinou sírovou převede na hořečnaté soli rozpustné ve vodě. Výsledkem je dvoufázový systém etherové a vodné vrstvy, které je třeba oddělit a zbylou část produktu z vodné vrstvy získat extrakcí do čistého etheru. Spojené etherové fáze jsou pak vysušeny, a ether a nakonec i produkt jsou oddestilovány.

