

Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem

Přírodovědecká fakulta



PREPARATIVNÍ ORGANICKÁ CHEMIE
a
LABORATOŘE Z ORGANICKÉ CHEMIE I

Ing. Jana Šauliová, CSc.



2007



TENTO TITUL JE SPOLUFINANCOVÁN EVROPSKÝM SOCIÁLNÍM FONDEM A STÁTNÍM ROZPOČTEM ČESKÉ REPUBLIKY PROJEKT Č.: CZ.04.1.03/3.2.15.2/0235, Zkvalitnění vzdělávání a odborné přípravy studentů přírodních oborů na PřF UJEP

Tyto studijní opory jsou určeny posluchačům všech studijních oborů katedry chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity J. E. Purkyně v Ústí nad Labem.

1. Pokyny pro účastníky laboratorních cvičení

1.1. Příprava na laboratorní cvičení.

Před každou laboratorní prací je nutná poctivá a důkladná příprava. Jejím cílem je:

- porozumění průběhu a mechanismu reakce,
- pochopení principu prováděných fyzikálních operací,
- pochopení funkce všech reaktantů a pomocných látek,
- znalost vlastností vstupujících a vznikajících sloučenin (především vlastností významných z hlediska bezpečnosti práce),
- teoretické seznámení s příslušnou laboratorní technikou,
- zvládnutí potřebných výpočtů,
- znalost zásad bezpečnosti práce v laboratoři a případné první pomoci .

K dosažení tohoto cíle je zapotřebí pečlivě prostudovat laboratorní předpis a chybějící informace nastudovat z příslušné literatury.

Uvedené požadavky na přípravu budou předmětem diskusí před započítím nebo během práce a především při odevzdání produktu a ukončení práce (případně mohou být ověřeny i písemně).

Při laboratorních cvičeních z organické chemie je nutno počítat s většími riziky, která vyplývají z toxicity, hořlavosti a menší stability většiny organických sloučenin používaných v laboratoři.

Každý je povinen se seznámit s laboratorním řádem a se zásadami bezpečnosti práce v laboratoři a první pomoci při případných úrazech. Jejich znalost bude ověřena týden před nástupem do laboratoří testem.

Na základě svých zkušeností bych chtěla některé z těchto zásad zvlášť zdůraznit:

- v laboratoři nikdy nepracujte sami,
- sestavenou aparaturu si nechte zkontrolovat a během reakce nebo ohřevu ji mějte

- stále pod kontrolou,
- nikdy nezahřívajte zcela uzavřenou aparaturu,
- nenechávejte hořet kahan bez dozoru,
- nepracujte s hořlavinami v blízkosti ohně (nalévání, jímání destilátu), ani nestavte v blízkosti ohně láhve s hořlavinami,
- hořlaviny zahřívajte pozvolna, pouze pod zpětným chladičem buď elektrickým ohřevem nebo ve vhodné lázni (pozor na přehřátí !),
- s organickými kapalinami nepracujte v kádinkách (velká odpařovací plocha),
- odpadní látky, které mohou přijít do výlevky, vylévejte přímo do odtokového kanálku a důkladně spláchněte vodou, ostatní dávejte do příslušných nádob (označení odpadní rozpouštědla, toxické odpady...),
- s těkavými a toxickými látkami pracujte v digestoři,
- aparaturu rozebírejte až po částečném ochlazení,
- při zahřívání kapalin používejte vždy porézní varný kamínek, přerušíte-li na určitou dobu var, přidejte nový,
- při práci za sníženého tlaku se nesmí používat nádoby s plochým dnem, pokud k tomu nejsou přímo určeny,
- laboratorní sklo vždy kontrolujte není-li porušené (dělicí nálevku jestli nepodtéká),
- při zasouvání trubiček nebo teploměru snižte tření glycerolem a zasouvejte otáčením, nejen tlakem; sklo přidržíte v blízkosti otvoru, do kterého jej zasouváte,
- při požáru vypněte kahany i elektrické spotřebiče a haste zabráněním přístupu vzduchu přiměřeným způsobem (přikrytím nádoby azbestovou sítkou, dostatečně velkým hadrem, který si každý nosí, pískem, hasicím přístrojem),
- rozlité a rozsypané látky ihned likvidujte (při rozlití hořlavin vypněte kahany a elektrické spotřebiče, nechte vsáknout, neroztírat, větrat).

MYSLETE VŽDY NA TO, CO DĚLÁTE, S ČÍM DĚLÁTE A PROČ TO DĚLÁTE

1.2. Vedení laboratorních záznamů

– Každý student si vede laboratorní deník (vhodný je např. pevně vázaný sešit A5), do kterého si průběžně zapisuje především všechny odchylky od literárního předpisu a všechna pozorování (změnu teploty, barvy, vznik sraženin, nemísitelných kapalin, emulzí, únik plynů atd.). Uvede přesně množství reaktantů a pomocných látek, podmínky reakce, reakční doby, doby stání, sušení, zahřívání a způsob, případně i postup izolace produktu, pokud není dostatečně podrobně uveden v předpisu. Při krystalizaci se uvádí rozpouštědlo, jeho množství, výtěžek krystalizace, při destilaci se u každé frakce uvádí rozmezí teploty varu a hmotnost jednotlivých frakcí. Pravdivě uvedeme případné chyby, omyly a nehody. Zápis se provádí v průběhu práce a ne až skončí preparace a jeho samozřejmou součástí je i datum, odkaz na literární zdroj, výpočty

(teoretický výtěžek je vždy vztažen na reaktant, který nebyl použit v nadbytku), nalezené i naměřené fyzikální konstanty a případně další poznámky týkající se bezpečnosti práce, vzhledu produktu atd.

Na základě zápisu v laboratorním deníku vypracuje každý laboratorní zprávu na kartotéční listy (formát A5), které by mohl v budoucnu využít k reprodukci preparace, aniž by potřeboval jakékoliv další informace. Doba potřebná pro většinu preparací je kolem 4 hod (bez sušení preparátů), takže uvedené práce by mohly být využity i na střední škole v chemickém kroužku.

Laboratorní zpráva není v žádném případě pouhým opisem laboratorního předpisu, zahrnuje navíc všechny informace a zkušenosti získané při přípravě a během vlastní práce.

Součástí každé zprávy je "princip" (reakční schéma, mechanismus reakce, případně princip fyzikální metody), odkaz na použitou literaturu, seznam použitých pomůcek, tabulka obsahující chemikálie, jejich fyzikální konstanty, případně další vlastnosti (viz níže uvedený vzor; do tabulky zahrňte i produkt).

Tabulka : Množství, fyzikální konstanty, případně jiné vlastnosti chemikálií.

Látka	M_r	Množství ^x			Teplo- ta tání t_t	Teplota varu t_v	Husto- ta ρ	Poznámka (ri- zika..)
		m (g)	V (cm ³)	n (mol)	°C	°C	g.cm ⁻³	
anilin	93	10		0,108	-5,9	184	1,01	Toxická látka
ethanol	46		93	2,02	-114	78	0,79	Hořlavá látka

M_r - relativní molekulová hmotnost V - objem m – hmotnost n – látkové množství

^x - u produktu teoretický výtěžek a tabelované fyzikální konstanty

Vhodný je i obrázek nebo náčrt aparatury.

Hlavní částí je "postup práce", ve kterém se kromě informací uvedených v předpisu uvádějí na příslušném místě všechny pozorované změny a jejich vysvětlení, skutečně použitá množství látek (včetně těch, která nejsou uvedena v předpisu např. množství rozpouštědla ke krystalizaci, množství a koncentrace roztoků ke zalkalizování nebo

okyselení reakční směsi, doby sušení, přerušení reakce atd.) Na rozdíl od laboratorního předpisu bych doporučovala psát postup práce v 1. os. min. času.

Další součástí laboratorní zprávy je výpočet teoretického výtěžku a závěr. V závěru vždy znovu uvedeme výtěžek preparace v g (ml) a i v % teoretického výtěžku, naměřené fyzikální konstanty, popíšeme vzhled případně jiné vlastnosti produktu a stručně zhodnotíme celý pokus, případně zdůvodníme ztráty produktu, horší kvalitu atd.

Na konci každé laboratorní úlohy jsou uvedeny otázky a úlohy. Otázky, u kterých je poznámka (Lab. zpráva), by měly být zodpovězeny na vhodném místě v laboratorní zprávě, např. v postupu práce, nebo mechanismus reakcí může být součástí principu práce. Nelze-li je vhodně uvést jinde, mohou být součástí závěru. Odpovědi na tyto otázky jsou přirozenou součástí laboratorní zprávy a není proto třeba zavádět zvláštní odstavec "odpovědi na otázky".

1.3. Čištění laboratorního nádobí

Úspěšná práce v organické laboratoři je podmíněna používáním čistého a často také suchého chemického nádobí. Proto je třeba čištění nádobí věnovat náležitou péči. Zásadou je, že nádobí myjeme ihned, jakmile je to možné, dokud nečistoty nezaschnou a také dokud známe povahu nečistot. Zbytky anorganických sloučenin rozpouštíme ve vodě, nejlépe teplé, případně s přídavkem saponátu. Pokud se nerozpouští ve vodě, použijeme podle charakteru látek buď minerální kyseliny (chlorovodíkovou, dusičnou, sírovou) nebo zásadité roztoky (roztok sody, hydroxidu sodného) a nádobí nakonec důkladně vypláchneme vodou.

Pro organické nečistoty rozpustné nebo omezeně rozpustné ve vodě použijeme opět teplou, případně horkou vodu se saponátem a na mytí použijeme vhodné štětky.

Pro organické nečistoty nerozpustné ve vodě použijeme vhodné rozpouštědlo v závislosti na polaritě nečistot. Podle zásady "podobné se rozpouští v podobném", použijeme buď polární rozpouštědla (ethanol, kyselinu octovou), středně polární rozpouštědla (aceton, chloroform, tetrahydrofuran, ethylacetát) nebo nepolární rozpouštědla (toluen, benzin). Snažíme se použít minimální množství rozpouštědla, využívat rozpouštědla regenerovaná po reakcích a při práci s hořlavými rozpouštědly dodržujeme všechna bezpečnostní opatření. Nerozpustné zbytky pryskyřičnatých nečistot se snažíme odstranit mechanicky štětkami, stěrkami s pomocí kousků filtračního papíru nebo látky. V případě neúspěchu použijeme minimální množství chromsírové směsi (použijeme při tom rukavice a brýle a pracujeme v digestoři). Chromsírovou směs je vhodné nechat působit delší dobu a má-li po ukončení oxidace ještě hnědočervenou

barvu, vrátíme ji zpět do zásobní láhve, je-li zelená, vylijeme ji do láhve na odpadní směs. Nádobí potom několikrát vypláchneme vodou, pak teplou vodou se saponátem a nakonec opět vodou a necháme uschnout. Dосуšení se může provést v sušárně s výjimkou odměrného nádobí, které nesušíme nikdy zahříváním. K rychlému vysušení nádobí můžeme vypláchnout několikrát malým množstvím ethanolu, jeho zbytky případně odsát vývěvou a nádobí dosušit volně na vzduchu.

Zvláště pečlivě udržujeme v čistotě zábrusy. Při práci je mažeme lehce tukem na zábrusy. Správně namazaný zábrus po otočení jádra pouze celý zprůhlední a nevytlačí se přebytečný tuk. U kohoutů mažeme jádro bez střední části kolem otvoru. Zábrusy rozebíráme hned po skončení operace, kdy je sklo ještě mírně teplé. Zábrus dokonale otřeme kouskem filtračního papíru a pak umyjeme v teplé vodě se saponátem a nakonec zábrus opět utřeme do sucha filtračním papírem. Oxid manganičitý, který se užívá po oxidacích manganistanem na zábrusech a na stěnách nádobí, můžeme odstranit roztokem peroxidu vodíku nebo roztokem zelené skalice nebo kyseliny šťavelové. Ukládáme-li zábrusové dílce, které spolu mají být spojeny (kohouty, láhve se zátkou ...) na delší dobu, vložíme mezi jádro a plášť proti zapečení proužek filtračního papíru.

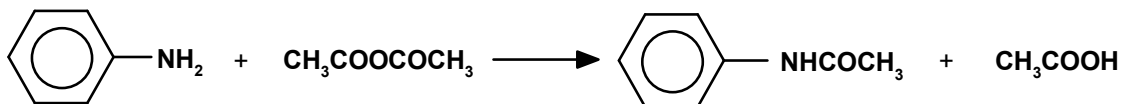
^x Příprava chromsírové směsi: ve 200 cm³ konc. kyseliny sírové rozpustíme při teplotě 70 °C 50 g dichromanu draselného, rozetřeného na prášek. Směs je velmi silná žíravina a při manipulaci s ní používáme rukavice a brýle. Pokud je po použití zbarvena zeleně, je neúčinná, protože dichroman je již zredukovaný.

2. Laboratorní úlohy

Úloha 1.

Příprava acetanilidu

Princip: Acetylace anilinu acetanhydridem.



Literatura: Pinow J.: Ber.33, 417 (1900). Bárta M., Dědek V. a kol.: Návody k laboratorním z organické chemie. SNTL, Praha 1973.

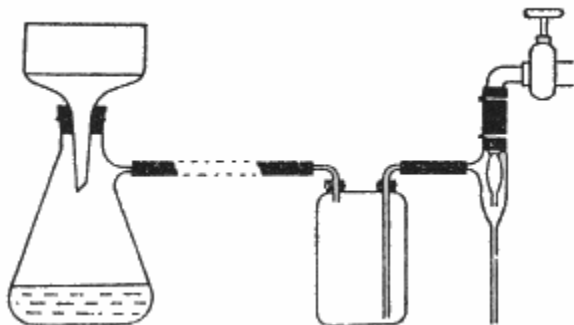
Chemikálie: 10 ml destilovaného anilinu (toxická látka!), 13 ml acetanhydridu, aktivní uhlí

Pomůcky: Erlenmeyerova baňka (200 ml), odsávací baňka, Buchnerova nálevka, odměrný válec (10 -25 ml, 100 -250 ml)

Pracovní postup:

Do 200 ml Erlenmeyerovy baňky přidáme 10 ml anilinu, dobře promícháme s 80 ml vody a za intenzivního třepání přidáme po částech 13 ml acetanhydridu. Současně pozorujeme samovolné zahřátí reakční směsi a vylučování krystalického podílu. Chvilí ještě třepáme a pak ponecháme 30 min. v klidu. Vyloučené krystalky odsajeme na Buchnerově nálevce (obr.1), z filtračního koláče vymačkáme obrácenou skleněnou zátkou matečný louh a krystaly promyjeme malým množstvím studené vody. Barevné nečistoty odstraníme rekrystalizací z vody za přítomnosti malého množství karborafinu. Do Erlenmeyerovy baňky dáme surový acetanilid, několik varných kamínků a z odměrného válce po částech přidáváme vodu. Po každém přidání vody zahřejeme směs na síťce k varu . Použijeme takové množství vody, aby vznikl za horka nasycený roztok. Pokud se při rozpouštění v horké vodě vytvoří na dně olejovitá vrstva (roztavený acetanilid), přidáváme za horka a za stálého míchání po malých dávkách vodu, dokud se vrstva právě nerozpustí. Roztok potom sundáme z horké síťky, přidáme lžičku karborafinu, směs opět přivedeme k varu a rychle zfiltrujeme přes skládaný filtr do předem vyhřáté Erlenmeyerovy baňky. Vyhřátí baňky s nálevkou můžeme provést vodní párou, která v ní vznikne zahřátím malého množství vody k varu. Za horka zfiltrovaný, nasycený roztok ke krystalizaci rozdělíme na dvě stejné části. Jednu ponecháme volně krystalizovat a u druhé provedeme rušenou krystalizaci. Vyloučený acetanilid odsajeme, vysušíme při laboratorní teplotě a stanovíme teplotu tání. Srovnáme výsledky volné a rušené krystalizace.

Výtěžek preparace vypočteme z celkového množství produktu získaného z obou krystalizací. Část získaného produktu můžeme přesublimovat (sublimátor zahříváme na silikonové lázni). Nakonec srovnáme teplotu tání produktu před a po sublimaci s teplotou tání udanou v literatuře. Produkt použijeme pro přípravu *p*-nitroanilinu.



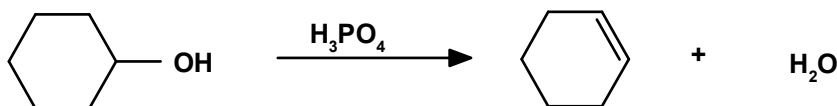
Obr. 1. Filtrace za sníženého tlaku.

Otázky a úlohy:

1. Rozepište podrobněji mechanismus reakce, kterou byl připraven acetanilid. (Lab.zpráva)
2. Na čem je založeno čištění látek krystalizací?
3. Jakým způsobem můžeme dosáhnout krystalizace látek z roztoku?
4. Vysvětlete odbarvení roztoku karborafinem.
5. Výtěžek preparace uvedený v literatuře je 80 %, pokud je váš výsledek nižší, pokuste se vysvětlit, kde nejpravděpodobněji došlo ke ztrátám. (Lab.zpráva)
6. Vysvětlete rozdíly mezi rušenou a volnou krystalizací.
7. Popište provedení sublimace v sublimátoru, uveďte výhody a nevýhody této čistící a dělicí operace.

Úloha 2. Příprava cyklohexenu

Princip: Dehydratace alkoholu působením kyseliny fosforečné za zvýšené teploty.



Literatura: Skalický M., Pokorný P.: Chemická laboratorní cvičení II pro 2.roč.SPŠ chemických a s chemickým zaměřením. Str. 37, SNTL, Praha 1985.

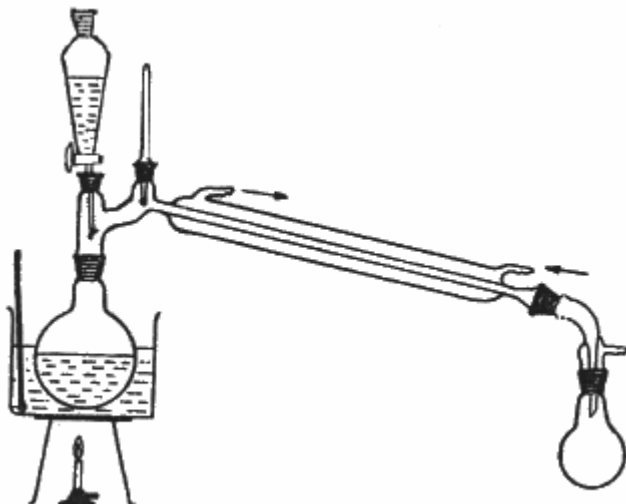
Chemikálie: 14 g 85% (hmot.) kyseliny fosforečné, 25 g cyklohexanolu, chlorid vápenatý (bezvodý)

Pomůcky: destilační baňka (100 ml), sestupný chladič, destilační nástavec, přikapávací a dělicí nálevka (100 ml), Erlenmeyerova baňka (100 ml a 50 ml), nálevka, alonž, odměrný válec (100 ml), zábrusový teploměr

Pracovní předpis:

Do destilační baňky dáme 14 g kyseliny fosforečné a varný kamínek a sestavíme destilační aparaturu. Do destilačního nástavce upevníme přikapávací nebo dělicí nálevku. Její stonek by měl zasahovat pod ústí postranního ramene nástavce (obr.2). Do dělicí nálevky si připravíme 25 g cyklohexanolu. Pomalu, za současného zahřívání (v topném hnízdě, olejové nebo vzdušné lázni) přidáme 5 ml cyklohexanolu a pak přikapáváme cyklohexanol tak, aby směs stále mírně vřela, ale přitom nedestilovala, což trvá asi 60 minut. Po přidání veškerého cyklohexanolu zvýšíme teplotu a predestilujeme téměř celý obsah baňky (destilační zbytek cca 10 ml). Jímací baňku chladíme studenou vodou. Z destilátu oddělíme v dělicí nálevce horní vrstvu, která obsahuje cyklohexen a nezreagovaný cyklohexanol. Surový produkt vysušíme (nejlépe přes noc), vyžíhaným chloridem vápenatým nebo síranem hořečnatým, sušidlo odfiltrujeme přes skládaný filtr a filtrát predestilujeme. Jímáme frakci při teplotě 81-83 °C. Cyklohexen je hořlavá látka!

Přítomnost dvojnásobné vazby dokážeme reakcí malého množství cyklohexenu ve zkumavce s bromovou vodou a s roztokem manganistanu draselného v zásaditém prostředí (příprava činidel dále v textu).



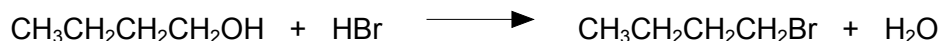
Obr. 2. Destilační aparatura s přikapávací nálevkou

Otázky a úlohy:

1. Uvedte reakční mechanismus přípravy cyklohexenu. (Lab.zpráva)
2. Uvedte další způsoby , kterými lze získat alkeny z alkoholů.
3. Chemickou rovnicí uveďte reakci cyklohexenu s bromem, s roztokem manganistanu draselného, s kyselinou peroctovou . (Lab.zpráva)
4. Na čem je založeno dělení směsi destilací? Uveďte, kdy používáme destilaci jednoduchou, frakční, vakuovou, tlakovou resp. rektifikaci.
5. Adice halogenu na dvojnou vazbu probíhá většinou stereospecificky. Napište vzorce a názvy obou konformerů, které vzniknou trans-adicí bromu na cyklohexen. Uveďte, který je energeticky výhodnější (u cyklu předpokládejte pouze židličkovou konformaci).

Úloha 3. Příprava butylbromidu

Princip: Nukleofilní substituce hydroxylové skupiny alkoholu působením bromovodíku, který uvolňujeme z alkalického bromidu kyselinou sírovou přímo v reakční směsi.



Literatura: Kamm O., Mervel C.S.: Organic Syntheses. Vol.1. str.26, John Wiley & Sons, Inc., New York 1932.

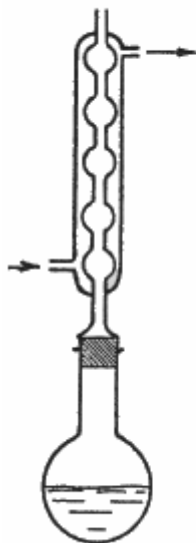
Bárta M., Kurfurst A., Liška F., Pošta A.: Návody k laboratořím z organické chemie. VŠCHT, Praha 1991.

Chemikálie: 30 ml 1-butanolu, 38 g bromidu draselného (nebo ekvivalentní množství bromidu sodného), koncentrovaná kyselina sírová, soda, chlorid vápenatý

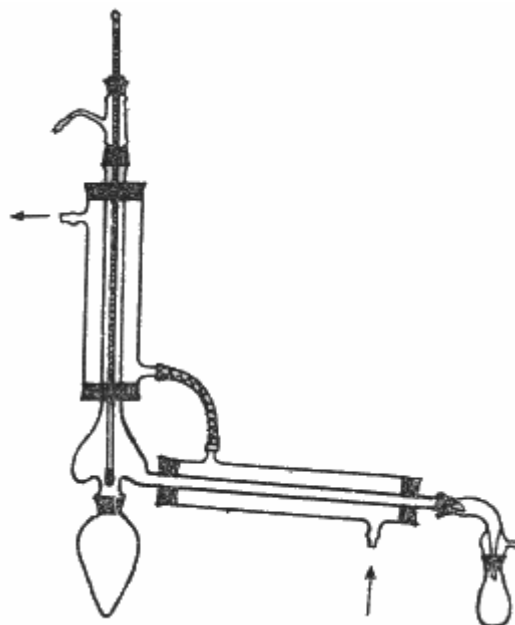
Pomůcky: destilační baňka (250 ml), zpětný a sestupný chladič, dělicí nálevka (100ml), Erlenmeyerova baňka (100 ml a 50 ml), nálevka, aparatura na destilaci malých množství

Pracovní předpis:

Do 250 ml varné baňky s kulatým dnem připravíme směs 38 g jemně rozetřeného bromidu draselného, 35 ml vody a 28 ml 1-butanolu. Na baňku nasadíme zpětný chladič a po malých dávkách za stálého třepání nebo míchání na magnetické míchačce přidáme chladičem 35 ml koncentrované kyseliny sírové (během cca 15 minut tak, aby směs netmavla). Potom reakční směs zahříváme na síťce za mírného varu 2 hodiny (obr. 3). Po krátkém ochlazení nahradíme zpětný chladič sestupným chladičem a vzniklý butylbromid oddestilujeme do baňky s 25 ml studené vody. Destilaci ukončíme, když chladičem protéká čirá kapalina. Směs surového produktu s vodou protřepeme v děličce, produkt (tvoří spodní vrstvu) oddělíme od vody a znovu ho vrátíme do děličky. Přilijeme 12 ml silně ochlazené koncentrované kyseliny sírové a opět opatrně protřepeme. Butylbromid se tím zbaví nežádoucích vedlejších produktů - dibutyletheru a butenu. Po oddělení kyseliny sírové (butylbromid tvoří horní vrstvu, pokud jsme dodrželi předpis), protřepeme produkt nejprve 10 ml vody a pak 15 ml nasyceného roztoku uhličitanu sodného (opatrně - může dojít k prudkému vývoji oxidu uhličitého, podrobnější postup extrakce kyselého roztoku sodou je uveden v posledním odstavci na str.18). Nakonec promyjeme 15 ml vody. Vysušíme chloridem vápenatým (nejlépe přes noc) a po odfiltrování sušidla přes skládaný filtr surový produkt předestilujeme v aparatuře na mikrodestilaci (obr.4). Jímáme frakci v rozmezí teplot 99 až 103 °C.



Obr.3. Aparatura pro zahřívání
pod zpětným chladičem



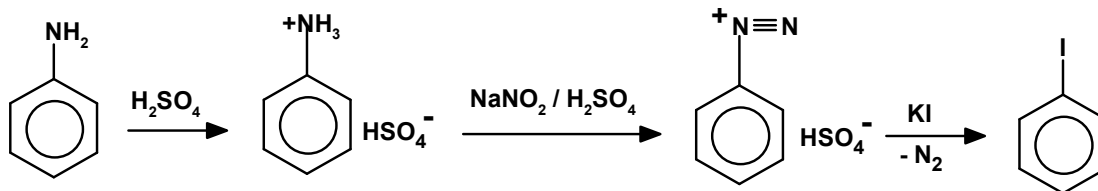
Obr.4. Aparatura na destilaci
malých množství

Otázky a úlohy:

1. Naznačte chemickými rovnicemi mechanismus reakce, probíhá-li monomolekulárně a probíhá-li bimolekulárně. Uveďte, který způsob je v našem případě pravděpodobnější. (Lab.zpráva)
2. Na jakém principu je založena extrakce a jaké znáte druhy extrakčních dělení.
3. Pro jaké směsi používáme dělení extrakcí a jaké vlastnosti by mělo mít extrakční činidlo.
4. Při čištění surového produktu extrakcí kyselinou, vodou, sodou tvoří produkt někdy dolní, někdy horní vrstvu. Vysvětlete proč.
5. Při promývání roztokem sody může někdy dojít k prudké reakci. Vysvětlete proč.
6. Vypočtete množství sody pro přípravu 15 ml nasyceného roztoku.
7. Vysvětlete, proč bromderiváty mají nižší teplotu varu než příslušné alkoholy. (Lab.zpráva)
8. Některé halogenderiváty reagují s roztokem dusičnanu stříbrného. Uveďte, které a co vzniká.
9. Jaká je rozpustnost butanolu a butylbromidu ve vodě a proč se jejich rozpustnost tak výrazně liší?

Úloha 4: Příprava jodbenzenu

Princip: Přímá jodace uhlovodíků probíhá jen velmi obtížně. Jodbenzen lze připravit působením jodidu draselného na diazoniovou sůl, získanou diazotací anilinu.



Literatura: Skalický M., Pokorný P.: Chemická laboratorní cvičení II pro 2. roč. SPŠ chemických. str.65, SPN, Praha 1985.

Chemikálie: 0,08 mol anilinu, koncentrovaná kyselina sírová, 5,5 g dusitanu sodného, 12,5 g jodidu draselného, roztok hydroxidu sodného 25% (hmot.), chlorid vápenatý

Pomůcky: kádinka (250 ml, 100 ml), teploměr (0 - 50 °C), baňka s kulatým dnem (250 ml, 500 ml), vzdušný chladič, aparatura na destilaci s vodní parou, dělicí nálevka (100ml), destilační aparatura

Pracovní předpis:

K 50 ml vody ve 200 ml kádince přidáme opatrně 7,5 ml koncentrované kyseliny sírové a do ještě horkého roztoku vpravíme za míchání 0,08 mol anilinu. Získaný roztok ochladíme obložením kádinky ledem za občasného míchání, aby se utvořily jemné krystalky aniliniumhydrogensulfátu.

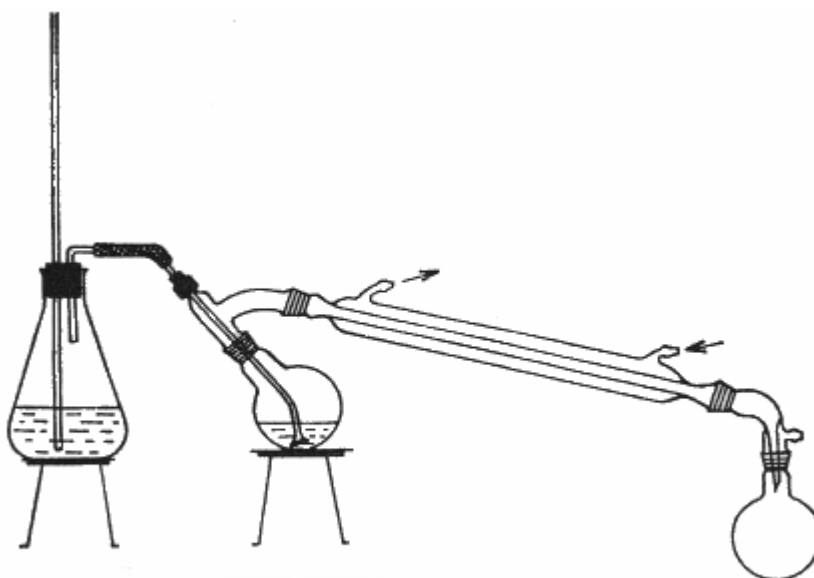
Mezitím si připravíme roztok 5,5 g dusitanu sodného v 25 ml vody a 22 ml roztoku převedeme do dělicí nálevky. Diazoniovou sůl ochladíme na 0 až 3 °C (můžeme přidat několik kousků ledu přímo do kádinky) a tuto teplotu udržujeme po celou dobu diazotace. Z dělicí nálevky přidáváme za intenzivního míchání a chlazení po malých částech roztok dusitanu. Potom směs mícháme ještě asi 4 minuty a provedeme zkoušku na volnou kyselinu dusitou kaliumjodidjodškrobovým papírkem (její přebytek se projeví zmodráním papírku). Nezmodrá-li papírek po 3-4 minutách, přidáme ještě část zbylého roztoku dusitanu a zkoušku opakujeme.

Ochlazený roztok diazoniové soli převedeme do 250 ml baňky s kulatým dnem, opět ji obložíme ledem a postupně, za míchání přidáme roztok 12,5 g jodidu draselného ve 40 ml vody. Reakční směs ponecháme stát při laboratorní teplotě 30 minut a potom opatrně zahříváme na vodní lázni pod zpětným vzdušným chladičem. Teplotu pomalu zvyšujeme tak, aby se jen mírně uvolňoval dusík a zahříváme tak dlouho, až se přestane dusík vyvíjet.

Směs pak silně zalkalizujeme 25%-ním roztokem hydroxidu sodného. Vzniklý fenol zreaguje na fenolát sodný, čímž se zabrání jeho destilaci s jodbenzenem. Část vodné vrstvy můžeme dekantovat (surový produkt tvoří tmavou vrstvu na dně).

Sestavíme aparaturu na destilaci s vodní parou (obr. 5) a směs destilujeme tak dlouho, dokud se v kondenzátu objevují nerozpustné olejovité kuličky. Surový jodbenzen oddělíme v děličce a vysušíme bezvodným chloridem vápenatým. Sušidlo odfiltrujeme, případně stanovíme teplotu varu produktu v kapiláře.

Diazoniové soli jsou nestálé, a proto je nenecháváme nikdy delší dobu stát, roztoky udržujeme při nízkých teplotách. V suchém stavu může rozklad diazoniových solí probíhat explozivně.



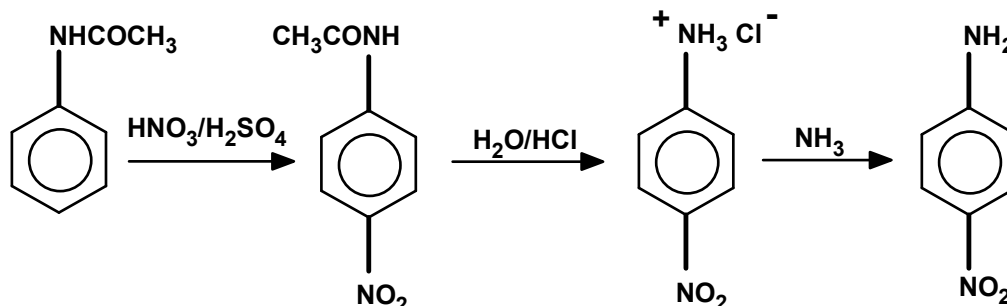
Obr. 5. Aparatura na destilaci s vodní parou

Otázky a úlohy:

1. Chemickými rovnicemi naznačte chemické reakce probíhající při syntéze a uveďte i jejich mechanismus. (Lab.zpráva)
2. Při přípravě jodbenzenu se současně tvoří i fenol. Uveďte rovnici, která charakterizuje jeho vznik a vysvětlete, jak ho oddělíme od jodbenzenu. (Lab.zpráva)
3. Jaké jsou výhody, případně nevýhody destilace s vodní parou, a kdy je vhodné tuto operaci použít.
4. Vypočítejte objem dusíku, který vznikne rozkladem diazoniové soli. (Předpokládejte 100 % výtěžek diazotace.)
5. Uveďte koncentraci kyseliny sírové v hmotnostních % po zředění před diazotací.
6. Uveďte výpočet pro přípravu 150 ml 25 % (hmot.) roztoku hydroxidu sodného.

Úloha 5. Příprava *p*-nitroanilinu

Princip: Nitrace acetanilidu nitrační směsí a následující kyselá hydrolyza amidu, při které se odštěpí chránící acetylskupina.



Literatura: Večeřa M., Panchartek J.: Laboratorní příručka organické chemie. SNTL/ALFA, Praha 1987.

Chemikálie: 0,05 mol acetanilidu, koncentrovaná kyselina dusičná, koncentrovaná kyselina sírová, koncentrovaná kyselina chlorovodíková, roztok amoniaku

Pomůcky: kádinky, varná baňka (500 ml), zpětný chladič, Buchnerova nálevka, odsávací baňka, Erlenmeyerova baňka (100 ml), dělicí nálevka (100 ml), teploměr (rozsah 0 - 50 °C)

Pracovní předpis:

V kádince smísíme 15 ml koncentrované kyseliny sírové a 0,05 mol acetanilidu. V druhé kádince si připravíme za chlazení a míchání nitrační směs 6 ml koncentrované kyseliny sírové a 6 ml koncentrované kyseliny dusičné (přidáváme vždy koncentrovanější kyselinu ke zředěnější). Směs ochladíme v ledové lázni a převedeme do dělicí nálevky. Jakmile se všechno acetanilid rozpustí, dáme kádinku do chladicí vodní lázně s roztlučeným ledem a z dělicí nálevky přidáváme za míchání nitrační směs rychlostí několik kapek za minutu. Teplotu reakční směsi je nutno udržet pod 30 °C. Když přidáme veškerou nitrační směs, kádinku z ledové lázně vyjmeme a necháme stát při laboratorní teplotě 15 min.

Roztok *p*-nitroacetanilidu nalijeme do kádinky, která obsahuje 100 ml vody a 30 g roztlučeného ledu. Vyloučený surový produkt odsajeme, promyjeme 2 x 50 ml ledové vody, vymačkáme a odebereme vzorek pro stanovení teploty tání. Ještě vlhký *p*-nitroacetanilid přeneseme do varné baňky, rozmícháme se 100 ml vody a k suspenzi přidáme 35 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Reakční směs zahřejeme k varu pod zpětným chladičem a pak dále zahříváme 30 minut na azbestové síťce. Potom směs ochladíme, nalijeme do kádinky, přidáme 50 -75 g ledu a zalkalizujeme roztokem amoniaku. Vyloučený produkt odsajeme, filtrační koláč důkladně promyjeme,

vymačkáme obrácenou skleněnou zátkou, vysušíme (teplota max. 60 -70 °C) a zvážíme. Surový produkt překrystalizujeme z ethanolu (nebo ze směsi ethanol - voda) za přítomnosti karborafinu následujícím způsobem.

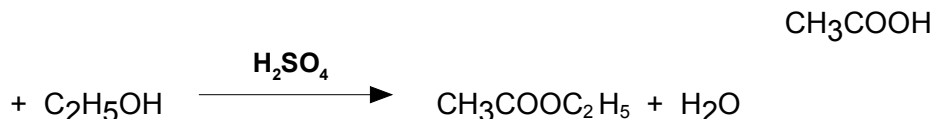
K produktu přidáme nejprve malé množství ethanolu (cca 50 ml na 10 g surového produktu), zahřejeme k varu (zahřívání provádíme v baňce s varným kamínkem na vodní lázni pod zpětným chladičem) a podle potřeby přidáváme chladičem další ethanol, až je veškerý produkt právě rozpuštěn. Potom roztok necháme velmi krátce ochladit a přidáme cca 0,2 - 0,3 g aktivního uhlí (pozor na překypění, v blízkosti nesmí hořet kahan - ethanol je hořlavina I.třídy). Roztok znovu povaříme pod zpětným chladičem a přefiltrujeme skládaným filtrem přes předeřhátou nálevku s krátkým stonkem. Produkt po krystalizaci odsajeme na malé Buchnerově nálevce, filtrační koláč dobře vymačkáme a promyjeme 2x malým (cca 5 ml) množstvím ledového ethanolu. Vysušíme na vzduchu, zvážíme, stanovíme teplotu tání, vypočteme výtěžek preparace v % (na acetanilid).

Otázky a úlohy:

1. Rozepište podrobně mechanismus nitrace i hydrolýzy. (Lab zpráva)
2. Proč se produkt nezískává přímou nitrací anilinu ? (Lab.zpráva)
3. Najděte v literatuře vlastnosti produktu významné z hlediska bezpečnosti práce.
4. Proč při nitraci za nižších teplot vzniká prakticky pouze p-izomer?
5. Proč je při nitraci organických látek zvlášť důležité udržovat nižší teploty.
6. Jakým způsobem můžeme dokázat přítomnost aminoskupiny.
7. Jak bychom mohli získat m-nitroanilin.
8. Vypočtete výtěžek krystalizace (vztažený na surový produkt).

Úloha 6. Příprava ethylacetátu

Princip: Esterifikace kyseliny octové ethanolem za přítomnosti kyseliny sírové jako katalyzátoru.



Literatura: Gatterman L., Wieland H.: Die praxis des organischen Chemikers. Str. 142, Walter de Gruyter, Berlin 1941.

Pospíšil J.: Cvičení z organické chemie II. SPN, Praha 1983.

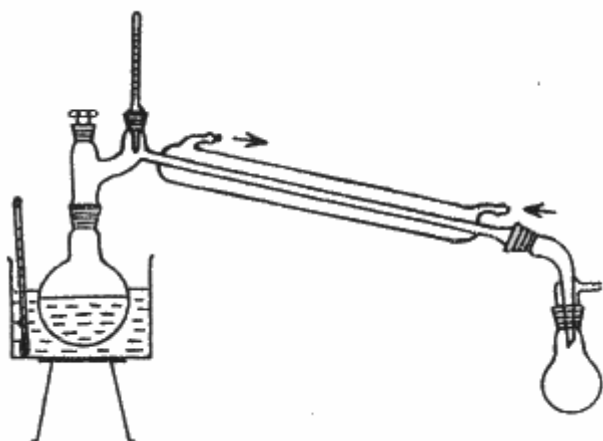
Chemikálie: 60 ml ethanolu, 50 ml bezvodé kyseliny octové, 10 ml koncentrované kyseliny sírové, soda, chlorid vápenatý

Pomůcky: destilační baňka (100 ml), sestupný Claisenův chladič, alonž, dělicí nálevka (100 ml), přikapávací nálevka (100 ml), Erlenmeyerova baňka (100 a 50 ml), zábrusový teploměr, nezábrusový teploměr do 200 °C

Pracovní předpis:

Sestavíme destilační aparaturu ze 100 ml baňky, chladiče a přikapávací resp. dělicí nálevky (obr.2). Do baňky odměříme 10 ml ethanolu a 10 ml koncentrované kyseliny sírové. Baňku umístíme do olejové lázně s teploměrem, lázeň vyhřejeme na 140^o C a při této teplotě začneme přikapávat z dělicí nálevky směs 50 ml ethanolu a 50 ml bezvodé kyseliny octové rychlostí asi 2 kapky za vteřinu. Po chvíli začne destilovat ester. Dále pak přikapáváme směs takovou rychlostí, jakou destiluje ester. Teplotu lázně (140 °C) udržujeme po celou dobu destilace.

Destilát nalijeme do dělicí nálevky a promyjeme 25 ml 15 %(hmot.) roztoku uhličitanu sodného, promytí opakujeme tak dlouho, až vodná vrstva zůstává alkalická. (Pozor, při protřepávání vzniká v dělicí nálevce přetlak ! Po přidání prvního podílu sody ponecháme nejprve děličku otevřenou a směs promícháme. Až ustane hlavní vývoj plynu, uzavřeme děličku, obrátíme zátkou dolů, kohoutem od sebe a otevřením kohoutu vypustíme nadbytečný plyn. Totéž opakujeme po každém dalším protřepání.) Ester oddělíme a protřepeme s 30 ml nasyceného roztoku chloridu vápenatého, čímž odstraníme nezreagovaný alkohol. Ester pak vysušíme bezvodým chloridem vápenatým. Sušidlo odfiltrujeme a ester predestilujeme z vodní lázně (obr.6). Jímáme frakci v rozmezí teplot 73 - 79 °C.



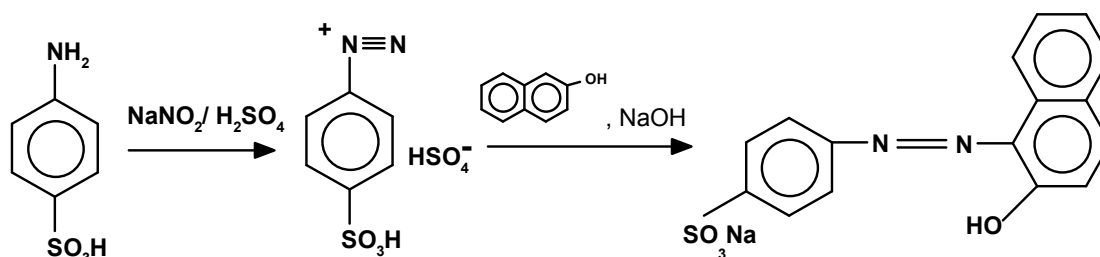
Obr. 6. Aparatura pro destilaci

Otázky a úlohy:

1. Zapište reakční mechanismus přípravy ethylacetátu. (Lab.zpráva)
2. Vysvětlete funkci kyseliny sírové při esterifikaci.
3. Uveďte, jaké příměsi obsahuje surový produkt.
4. Jaký je význam přidání roztoku sody. Uveďte rovnici, která charakterisuje probíhající reakci. (Lab. zpráva)
5. Jakými jinými způsoby bychom mohli získat octan ethylnatý.
6. Vypočtete množství kyseliny octové potřebné k přípravě 100 ml ethylacetátu za předpokladu, že výtěžek preparace je 70%.

Úloha 7.**Příprava azobarviva****7.1. Oranž II**

Princip: Diazotací kyseliny sulfanilové dusitanem sodným v prostředí kyseliny sírové vznikne diazoniová sůl, která kopulací s 2-naftolem v zásaditém prostředí poskytne azobarvivo.



Literatura: Trnka T. a kol.: Praktikum z organické chemie. KU, Praha 1989.

Chemikálie: 5,2 g kyseliny sulfanilové, 1,9 g dusitanu sodného, 3,6 g 2-naftolu, hydroxid sodný, chlorid sodný, koncentrovaná kyselina sírová, případně dekahydrát síranu sodného a kyselina octová nebo vinná při vybarvování (Úloha 7.4.)

Pomůcky: kádinky, Buchnerova nálevka, odsávací baňka, teploměr (rozsah 0-100 °C)

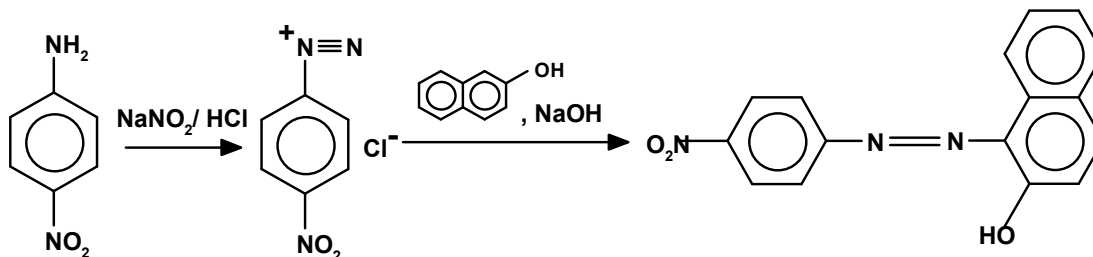
Pracovní postup:

Diazotace: 5,2 g kyseliny sulfanilové rozpustíme za míchání v 15 ml 8% (hmot.) roztoku hydroxidu sodného, ochladíme ledovou vodou a k roztoku přidáme, opět za míchání a chlazení, po částech roztok 1,9 g dusitanu sodného rozpuštěného v 5 ml vody. V jiné kádince si připravíme roztok 3 ml koncentrované kyseliny sírové ve 20 ml vody, směs silně ochladíme ledovou vodou a přidáváme za míchání a chlazení na 0 až 5 °C k prvnímu roztoku. Konec diazotace sledujeme kaliumjodidškrobovým papírkem. Roztok ponecháme v ledové lázni.

Kopulace: V kádince rozpustíme 1,5 g hydroxidu sodného ve 20 ml vody a přidáme 3,6 g 2-naftolu. Roztok ochladíme ledem a vodou a postupně přidáváme za míchání a chlazení k roztoku diazoniové soli (teplota při diazotaci 3 až 5 °C). Pak přidáme lžičku kuchyňské soli a vysolenou Oranž II odfiltrujeme, důkladně promyjeme vodou, necháme vysušit na vzduchu, zvážíme a případně použijeme k vybarvování tkanin. Surový produkt můžeme překrystalizovat rozpuštěním v minimálním množství vody při 80 °C s následujícím přidáním přibližně dvojnásobného množství ethanolu.

7.2. Paračerveň

Princip: Diazotací *p*-nitroanilinu vznikne diazoniová sůl, která kopulací s 2-naftolem v zásaditém prostředí poskytne barvivo.



Literatura: Večeřa M., Panchartek J.: Laboratorní příručka organické chemie. Str.209, SNTL/ALFA, Praha 1987.

Chemikálie: 0,02 mol *p*-nitroanilinu, kyselina chlorovodíková ($c = 5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), 0,03 mol dusitanu sodného, 0,02 mol 2-naftolu, hydroxid sodný, soda, případně dekahydrát síranu sodného, kyselina vinná nebo kyselina octová při vybarvování tkanin (Úloha 7.4.)

Pomůcky: Erlenmeyerova baňka (200 ml), Buchnerova nálevka, odsávací baňka, kádinky, teploměr (rozsah 0 - 50 °C)

Pracovní předpis:

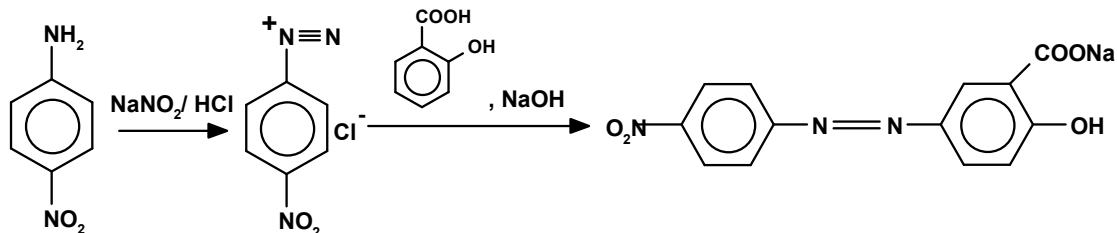
Ve 200 ml Erlenmeyerově baňce za horka rozpustíme 0,02 mol *p*-nitroanilinu ve 20 ml kyseliny chlorovodíkové ($c = 5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$). Roztok za míchání rychle zchladíme na 5 °C, aby se hydrochlorid *p*-nitranilinu vyloučil v jemně krystalické formě. Ke směsi přidáme 15 g drobně roztlučeného ledu a pak najednou přilijeme roztok připravený z 0,03 mol dusitanu sodného a 10 ml vody, ochlazený na 5 až 10 °C. Mícháme dokud se hydrochlorid nerozpustí a chladíme tak, aby teplota nepřestoupila 10 °C. Necháme 2-3 minuty stát, zředíme 50 - 75 ml vody a je-li roztok kalný, zfiltrujeme. Potom bez zbytečné prodlevy přidáme roztok diazoniové soli do alkalického roztoku 2-naftolu. Ten připravíme krátce předem rozpuštěním 0,02 mol naft-2-olu v 500 ml roztoku hydroxidu sodného ($c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) a přidáním 5 g uhličitanu sodného. (Směs musí být během kopulace stále alkalická.)

Kopulační směs několik minut intenzivně mícháme, teplotu necháme vystoupit na 30 °C a ponecháme stát za občasného promíchání asi hodinu, aby sraženina přešla na lépe filtrovatelnou formu. Koagulaci můžeme podpořit zahřátím nebo přidáním elektrolytu (např. HCl). Jasně červenou sraženinu odsajeme a po vysušení extrahujeme anorganické soli rozmícháním ve vodě a opětovným odsátím. (Promýváme-li mokré barvivo je filtrace obtížnější, protože se více disperguje ve vodě.) Na filtru promyjeme

vodou a nakonec ethanolem (k odstranění organických nečistot) a vysušíme na vzduchu, případně můžeme překrystalizovat z toluenu (teplota tání po krystalizaci 256 °C).

7.3. 4-hydroxy-4-nitroazobenzen-3-karboxylová kyselina

Princip: Diazotací *p*-nitroanilinu získáme diazoniovou sůl, která kopulací s kyselinou salicylovou poskytne azobarvivo.



Chemikálie: 6,9 g *p*-nitroanilinu, 6,9 g kyseliny salicylové, hydroxid sodný, koncentrovaná kyselina chlorovodíková, případně dekahydrát síranu sodného, kyseliny vinné nebo octové při vybarvování tkanin (Úloha 7.4.)

Pomůcky: Erlenmeyerova baňka (100 ml), kádinky, Buchnerova nálevka, odsávací baňka, teploměr (rozsah 0 - 50 °C)

Pracovní postup:

Nejprve si připravíme v kádince roztok 10 g hydroxidu sodného v 50 ml vody a k němu za míchání přidáme 6,9 g kyseliny salicylové. V Erlenmeyerově baňce rozpustíme 6,9 g *p*-nitroanilinu v 18 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové a pak směs vychladíme v ledové lázni pod 10 °C. K vychlazenému roztoku přidáváme po kapkách z dělicí nálevky roztok 3,5 g dusitanu sodného v 50 ml vody za míchání a chlazení tak, aby teplota byla po celou dobu diazotace pod 10 °C.

Vzniklou diazoniovou sůl přilijeme za míchání k připravenému roztoku sodné soli kyseliny salicylové v hydroxidu. Přidáme další hydroxid sodný (cca 2 lžičky) tak, aby kopulační směs byla stále alkalická. Reakční směs ponecháme za občasných promíchání stát asi 30 minut. Potom vzniklé barvivo odsajeme, promyjeme vodou a vysušíme. Případně po zvážení použijeme k vybarvování.

Vybarvování tkanin.

K barvení použijeme vyprané ústřížky bavlněné, vlněné a hedvábné látky a od každého druhu ponecháme nevybarvený ústřížek pro srovnání. Do kádinky dáme 150 - 200 ml vody přidáme cca 0,5 g barviva, 1 lžičku dekahydrátu síranu sodného a 1 lžičku kyseliny vinné nebo 2 ml kyseliny octové. Pokud se barvivo dobře nerozpustí, tak směs přefiltrujeme. K roztoku přidáme ústřížky a zahřejeme k varu. Při této teplotě udržuje-

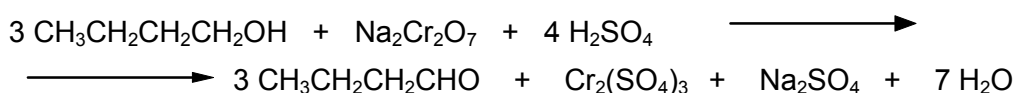
me 15 minut a pak ponecháme dalších 15 minut stát. Obarvené vzorky vymáčíme, usušíme a srovnáme snadnost vybarvování různých vláken.

Otázky a úlohy:

1. Rozepište podrobně mechanismus diazotace a kopulace, u kopulace uveďte, jaký typ reakce probíhá u substrátu (substrátem je tzv. pasivní komponenta - v uvedených případech aromatický hydroxyderivát). (Lab. zpráva)
2. Zařaďte získané barvivo podle reakce ve vodném roztoku (kyselé, neutrální, zásadité).
3. Uveďte, jaká vlákna a proč se budou získaným barvivem dobře vybarvovat.
4. Napište reakci, ke které by mohlo dojít nedodržením nízké teploty při diazotaci, případně při delším stání diazoniové soli.
5. Co je podstatou barevnosti organických sloučenin.

Úloha 8.**Příprava butanalů, reakce aldehydů**8.1. Příprava butanalů

Princip: Oxidace primárního alkoholu roztokem dichromanu draselného nebo sodného v kyselém prostředí. Vznikající aldehyd je třeba již v průběhu reakce oddestilovat z reakční směsi, aby se zabránilo jeho další oxidaci.



Literatura: Pokorný P., Jíra V.: Laboratorní cvičení z organické chemie. SNTL, Praha 1974.

Chemikálie: 14 g dihydrátu dichromanu sodného, koncentrovaná kyselina sírová, 10 g 1-butanolu, bezvodý síran hořečnatý

Pomůcky: kádinka (250 ml), destilační baňka (250 ml), Claisenův chladič (nebo Liebigův chladič a Claisenův destilační nástavec), přikapávací a dělicí nálevka, alonž, Erlenmeyerova baňka (50 a 100 ml), zábrusový teploměr, případně rektifikační kolona

Pracovní předpis:

Nejprve si připravíme chromsírovou směs. Rozpustíme 14 g dihydrátu dichromanu sodného v 75 ml vody a za stálého míchání přidáme po částech 10 ml koncentrované kyseliny sírové. Do destilační baňky dáme 10 g 1-butanolu, sestavíme destilační aparaturu opatřenou přikapávací nálevkou (případně dělicí nálevkou, obr.2) a do přikapávací nálevky si připravíme vychladlou chromsírovou směs.

1-butanol zahřejeme k varu a během 15 minut přidáváme oxidační směs, případně destilační baňku občas zahřejeme, aby kapalina stále mírně destilovala. Po přikapání veškeré chromsírové směsi oddestilujeme asi polovinu obsahu destilační baňky.

Z destilátu oddělíme v děličce vodu, surový butanal vysušíme bezvodým síranem hořečnatým a předdestilujeme, nejlépe za použití rektifikační kolony. Jímáme frakci v rozmezí teplot 72 - 76 °C.

Podle téhož předpisu můžeme připravit i propanal z 1-propanolu. Výtěžek preparace je však nižší.

Poznámka: Při práci s chromsírovou směsí používejte ochranné brýle. Substrát i produkt jsou žíraviny!

Otázky a úlohy:

1. Napište rovnici vystihující následnou oxidaci butanal, která by nastala, pokud by se butanal v průběhu reakce neoddestilovával. (Lab. zpráva)
2. Uveďte jiný způsob, kterým bychom mohli získat z 1-butanolu butanal a zvažte výhody a nevýhody obou způsobů.
3. Srovnajte reaktivitu aldehydů a ketonů a zdůvodněte rozdíly, případně uveďte příklady, kde se tyto rozdíly projevují.
4. Vypočtete minimální množství dichromanu sodného, které je třeba k oxidaci 10 g 1-butanalu a) na butanal, b) na kyselinu máselnou. Předpokládejte, že oxidace proběhne se 100 %-ním výtěžkem. Výsledky srovnajte s množstvím dichromanu, použitým v úloze 8.1.

8.2.Reakce aldehydů

Literatura: Pokorný P., Jíra V.: Laboratorní cvičení z organické chemie. SNTL, Praha 1974.

Chemikálie: alifatický aldehyd, Tollensovo činidlo, Fehlingovo činidlo, benzaldehyd

Pomůcky: hodinové sklo, zkumavky, kádinky, odměrný válec

8.2.1. Oxidace benzaldehydu

Na hodinové sklíčko kápneme benzaldehyd a necháme ho po několik hodin v klidu na vzduchu. Na povrchu benzaldehydu se postupně vytvoří krystalky produktu oxidace vzdušným kyslíkem

8.2.2. Reakce aldehydu s Tollensovým činidlem

V dobře odmaštěné zkumavce smícháme několik miligramů aldehydu s 1 ml vody a přidáme 2 ml čerstvě připraveného Tollensova činidla. (Příprava činidla dále v textu) Obsah zkumavky ponecháme po protřepání v klidu. Pokud se nevytvoří stříbrné zrcátko nebo sraženina, zahříváme reakční směs asi 5 minut ve vodní lázni při teplotě 35 °C. Po ukončení pokusu reakční směs ihned zlikvidujte silným zředěním vodou okyselenou několika kapkami kyseliny chlorovodíkové.

8.2.3. Reakce alifatického aldehydu s Fehlingovým činidlem

Nejprve připravíme ve zkumavce 2 ml Fehlingova činidla smíšením stejných objemů Fehlingova roztoku I a II . (Příprava roztoků dále v textu) Po protřepání přidáme do čirého, sytě modrého roztoku asi 1 ml kapalného alifatického aldehydu. Směs zahřejeme k varu.

Otázky a úlohy:

- 1.Zapište a vysvětlete všechny pozorované změny. (Lab.zpráva)
- 2.Napište chemické rovnice pro jednotlivé reakce. (Lab.zpráva)
- 3.K identifikaci aldehydů a ketonů se často využívá jejich reakce s 2,4-dinitrofenylhydrazinem, hydroxylaminem nebo semikarbazidem. Napište příslušné rovnice a nazvěte vzniklé produkty.
- 4.K důkazu aldehydů se také využívá Schiffova činidla (roztok červeného barviva fuchsinu, odbarveného oxidem siřičitým). Reakce se Schiffovým činidlem se může využít i k rozlišení aldehydů od ketonů. Vysvětlete na čem je důkazová reakce založena a proč tato reakce u ketonů neprobíhá.

Úloha 9. Reakce alkoholů a fenolů.

Literatura: Pokorný P., Jíra V.: Laboratorní cvičení z organické chemie. str.137, SNTL, Praha 1974.

Chemikálie: ethanol, primární, sekundární a terciární butylalkohol, fenol, sodík, hydroxid sodný, manganistan draselný, koncentrovaná kyselina sírová, bromová voda, bezvodý chlorid zinečnatý, koncentrovaná kyselina chlorovodíková

Pomůcky: zkumavky, zátky s odvodnou trubičkou, kádinky, skleněná vana, odpařovací miska

9.1. Příprava ethanolátu sodného

Do zkumavky z těžkotavitelného skla se 3 ml ethanolu vhodíme malý kousek sodíku (max. 0,3 g). Zkumavku uzavřeme zátkou, kterou prochází trubička ohnutá tak, abychom mohli plyn jímat do zkumavky naplněné vodou, obrácené dnem vzhůru a ponořené do skleněné vany, případně větší kádinky s vodou (obr.8). Zkumavku po naplnění uzavřeme, vyjmeme z vany a zachycený plyn u ústí zkumavky zapálíme. Po odeznění reakce vlijeme roztok ze zkumavky na porcelánovou misku a odpaříme na vodní lázni do sucha. Zbýlý bílý prášek rozpustíme v destilované vodě a zjistíme reakci roztoku indikátorovým papírkem.

9.2. Substituce hydroxylové skupiny alkoholů za halogen

(Lukasova zkouška - rozlišení alkoholů na základě jejich rozdílné reaktivity)

Do tří zkumavek dáme po 1 ml primárního, sekundárního a terciárního butylalkoholu. Do každé zkumavky přidáme 5 ml Lukasova činidla (příprava dále v textu), směs protřepeme a pozorujeme změny, ke kterým dojde. Reakce může probíhat okamžitě, nebo až po několika minutách, případně neproběhne vůbec.

9.3. Příprava fenolátu sodného

K cca 1 g fenolu ve zkumavce přidáme cca 3 ml vody (pozorujeme rozpustnost) a ke vzniklé emulzi přikapeme 10 %-ní roztok hydroxidu sodného až do úplného rozpuštění. Potom přidáme po kapkách zředěný roztok kyseliny chlorovodíkové (cca 1:1 obj.) a pozorujeme změnu.

9.4. Bromace fenolu

Do zkumavky si připravíme 3 ml nasyceného vodného roztoku fenolu, potom přikapáváme bromovou vodu (příprava dále v textu), tak dlouho, dokud se směs odbarvuje a vzniká bílá sraženina. Její tvorbu můžeme podpořit ochlazením roztoku.

Poznámka: Při zahřívání kyselých a alkalických směsí ve zkumavkách používejte brýle. Stejně i při práci se sodíkem. Sodík položte na filtrační papír, osušte kouskem papíru.

ru, nožem ho zbavte případné vrstvy hydroxidu a odkrojte požadovaný kousek. Sodík přenášejte pinzetou nebo kleštěmi. Zbytek vraťte do láhve pro zbytky sodíku, drobné zbytky nevracejte, ale opatrně zlikvidujte v Erlenmeyerově baňce s ethanolem. Filtrační papír zbavený zbytků sodíku polijte ve výlevce vodou.

Otázky a úkoly:

1. Zapište všechna pozorování a vysvětlete pozorované změny. (Lab.zpráva)
2. Chemickými rovnicemi zapište všechny probíhající reakce. (Lab.zpráva)
3. Vypočtete objem vodíku, uvolněného v pokusu 9.1 za předpokladu, že jste použili 0,2 g sodíku.
4. U pokusu 9.5. uveďte i mechanismus bromace a vysvětlete její snadnost ve srovnání s bromací benzenu. (Lab.zpráva)
5. Vysvětlete, proč nelze ethanolát sodný připravit stejným způsobem jako fenolát sodný (reakcí s roztokem hydroxidu sodného).
6. Jak můžeme připravit bezvodý ethanol. Co je azeotropická směs?
7. Pokuste se vysvětlit rozdílnou reaktivitu alkoholů v pokusu 9.3. (Lab. zpráva)
8. Jaký je rozdíl mezi $S_N 1$ a $S_N 2$. Jakým mechanismem probíhá zřejmě reakce s kyselinou chlorovodíkovou v pokusu 9.2. Jaký je význam přítomného chloridu zinečnatého. Uveďte další činidla vhodná pro substituci hydroxylové skupiny alkoholů za chlor.

Úloha 10. Reakce karboxylových kyselin a jejich funkčních derivátů.

Literatura: Skalický M., Pokorný P.: Chemická laboratorní cvičení II pro 2.roč.SPŠ chemických. SNTL, Praha 1985. (Úlohy 10.1., 10.2., 10.3.)

Pokorný P., Jíra V.: Laboratorní cvičení z organické chemie. SNTL, Praha 1974. (Úlohy 10.4., 10.5., 10.6.)

Chemikálie: kyselina ftalová, kyselina octová, acetanhydrid, koncentrovaná kyselina sírová, uhličitan sodný, hydroxid sodný, octan ethylatý, amoniak, benzoan sodný, koncentrovaná kyselina chlorovodíková, nasycený roztok hydroxidu vápenatého nebo barnatého, acetylchlorid, acetamid

Pomůcky: zkumavky, porcelánová miska, hodinové sklo, odměrný válec, kádinky, třecí miska

10.1. Příprava octanu sodného

Na porcelánovou misku s 5 ml 10 % (hmot.) roztoku kyseliny octové přidáváme po malých dávkách uhličitan sodný, dokud zřetelně pozorujeme šumění. Zneutralizovaný roztok odpaříme na vodní lázni. Malé množství získaného octanu rozpustíme ve vodě a přidáme fenolftalein.

10.2. Příprava esteru z anhydridu karboxylové kyseliny

2 ml ethanolu smícháme ve zkumavce se stejným objemem acetanhydridu a opatrně přidáme pipetou 1 kapku koncentrované kyseliny sírové. Směs promícháme a po skončení reakce ester vysolíme asi 4 ml nasyceného roztoku chloridu sodného. Ester poznáme i podle vůně (srovnejte s produktem připraveným přímou esterifikací).

10.3. Příprava anhydridu kyseliny ftalové

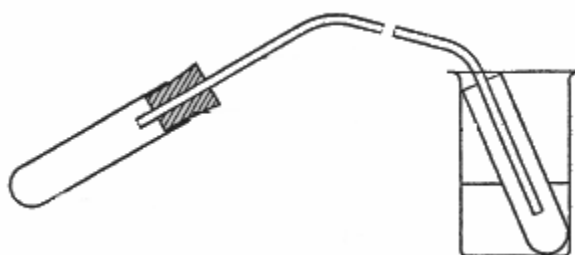
Asi 0,3 g kyseliny ftalové zahříváme na porcelánové misce přikryté hodinovým sklem (případně v jiném sublimačním zařízení) na pískové lázni na teplotu nižší než je teplota tání. Vznikající anhydrid sublimuje v dlouhých bílých jehlicích. Stanovíme jeho teplotu tání.

10.4. Dekarboxylace benzoanu sodného

Směs 1 hmotnostního dílu hydroxidu sodného se dvěma díly benzoanu sodného (cca 1 - 2g) rozetřeme ve třecí misce a vpravíme do zkumavky z těžkotavitelného skla tak, aby zkumavka byla zaplněna asi z jedné třetiny a aby po celé její délce zůstal prostor pro uvolňování par benzenu.

Zkumavku uzavřeme zátkou s uváděcí skleněnou trubičkou, kterou zavedeme na dno zkumavky, ponořené do kádinky s vodou (obr. 7).

Reakční směs rovnoměrně zahříváme malým plamenem (použijeme ochranné brýle!) a benzen jímáme do zkumavky chlazené studenou vodou. Po ukončení destilace odebereme několik kapek destilátu na porcelánovou misku a v digestoři zapálíme. K pevnému zbytku ve zkumavce opatrně po kapkách přidáme koncentrovanou kyselinu chlorovodíkovou (cca 1 ml) a sledujeme vývoj plynu. Dokážeme ho reakcí s vápennou nebo barytovou vodou (čerstvě zfiltrované roztoky příslušných hydroxidů).



Obr. 7. Aparatura pro dekarboxylaci benzoanu sodného

10.5. Hydrolýza octanu ethylnatého

Do tří zkumavek dáme po 0,5 ml octanu ethylnatého. Do první přidáme tolik vody, až se ester rozpustí, do druhé přidáme malé množství zředěné kyseliny sírové a do třetí zředěný roztok hydroxidu sodného. Pak zkumavky zahřejeme na vodní lázni. Sledujeme změny ve zkumavkách (včetně změny vůně) a pozorujeme změnu zbarvení navlhčených indikátorových papírků, vložených do ústí zkumavek. Všimáme si i rozdílné rychlosti reakce v jednotlivých zkumavkách.

10.6. Hydrolýza derivátů kyselin

Připravíme si tři zkumavky. Do první dáme několik ml vody, opatrně přikápneme několik kapek acetylchloridu a zatřepeme. Pozorujeme bouřlivou hydrolýzu za vývinu tepla a plynu.

Do druhé zkumavky dáme několik kapek acetanhydridu a pH-papírkem zkusíme reakci. Přidáme vodu a zahřejeme několik minut ve vodní lázni. Znovu zkusíme reakci pH-papírkem.

Ve třetí zkumavce rozpustíme malé množství acetamidu, pak přidáme dvě pecičky hydroxidu sodného a zahřejeme. Pozorujeme změny, především změnu zápachu před a po hydrolýze.

Otázky a úkoly.

1. Zapište a vysvětlete všechny pozorované změny v průběhu jednotlivých pokusů. (Lab. zpráva)
2. Napište chemické rovnice, které charakterizují jednotlivé reakce. (Lab. zpráva)
3. Srovnejte snadnost přípravy esteru reakcí alkoholu s kyselinou, jejím anhydridem a chloridem. Uveďte mechanismus těchto reakcí.
4. Rozepište podrobně mechanismus dekarboxylace benzoanu. (Lab. zpráva)
5. Srovnejte snadnost hydrolýzy chloridu, anhydridu a amidu kyseliny octové a pokuste se zdůvodnit rozdíly.
6. Srovnejte rychlost hydrolýzy octanu ethylnatého ve vodě, v roztoku kyseliny sírové a v roztoku hydroxidu.
7. Rozepište podrobně mechanismus kysele a zásaditě katalyzované hydrolýzy octanu ethylnatého (Lab. zpráva).

Úloha 11. Příprava methylaminu a reakce aminů.

Literatura: Pokorný P., Jíra V.: Laboratorní cvičení z organické chemie. Str. 170, SNTL, Praha 1974.

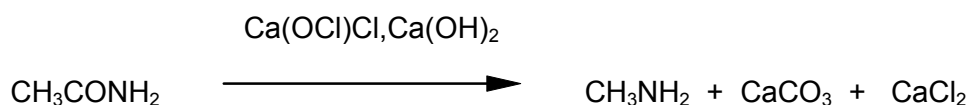
Chemikálie: acetamid, chlorové vápno, hydroxid vápenatý, hydroxid sodný, koncentrovaná kyselina chlorovodíková, (případně methylamin nebo jiný primární alkylamin), anilín, koncentrovaná kyselina sírová, bromová voda, kyselina pikrová

Pomůcky: baňky (25 - 50 ml), trubičky, zkumavky

11.1. Příprava methylaminu z acetamidu

(Hoffmannovo odbourání amidů kyselin)

Princip: Zahříváním amidů kyselin s alkalickým bromnanem, chlornanem nebo chlorovým vápnem vzniká nejprve *N*-halogenamid kyseliny (reakcí amidu s halogenem uvolněným z bromnanu nebo chlornanu). Ten působením přebytku hydroxidu odštěpuje chlorovodík za vzniku nestálého meziproductu, který přesmykuje na izokyanatan. Poslední fází reakce je rozklad izokyanatanu působením hydroxidu na uhličitán a primární amin, který má uhlíkový řetězec o jeden uhlík kratší než výchozí amid.



Pracovní postup:

Do malé baňky nasypeme asi 1 g acetamidu a dvojnásobné množství směsi chlorového vápna s hydroxidem vápenatým (v poměru 1:1), rozmíchané ve vodě. Na baňku nasadíme zátku s odvodnou trubičkou, obsah baňky promícháme a zahříváme. Unikající methylamin zavádíme do vody v další baňce chlazené ledem a vodou. Vzniklý roztok methylaminu použijeme pro následující tři pokusy.

11.2. Reakce methylaminu

11.2.1. Do dvou zkumavek dáme cca 2 ml roztoku methylaminu. Do jedné přidáme neutrální roztok lakmusu a do druhé fenolftalein a pozorujeme změny.

11.2.2. K další části roztoku methylaminu ve zkumavce přidáme roztok hydroxidu sodného a povaříme. Do unikajících par vsuneme vlhký červený lakmusový papírek a potom tyčinku namočenou v koncentrované kyselině chlorovodíkové a pozorujeme změny.

Poznámka: Uvedené zkoušky můžeme provést i s jinými primárními alkylaminy.

11.2.3. Poslední část roztoku methylaminu (případně vodný roztok jiného aminu) za míchání přikapáváme do nasyceného vodného roztoku kyseliny pikrové ve zkumavce, dokud vzniká sraženina. (Ve vodě nerozpustný amin přidáváme do ethano-lického roztoku kyseliny.) Pikráty se používají k identifikaci aminů.

11.3. Reakce anilinu

11.3.1. Do dvou zkumavek dáme po několika kapkách anilinu. Do jedné přidáme několik kapek kyseliny chlorovodíkové, do druhé kyseliny sírové. Pozorujeme a zaznamenáme změny.

11.3.2. Do zkumavek s produkty předcházejícího pokusu přidáváme roztok hydroxidu sodného. Opět zaznamenáme změny.

11.3.3. Ve zkumavce smícháme 2 ml vodného roztoku anilinu s 1 ml 10% (hmot.) roztoku dichromanu draselného a 0,5 ml zředěné kyseliny sírové (v poměru 1:3 obj.). Oxidací vznikne anilinová čerň, použitelná pro moření dřeva.

11.3.4. K čirému vodnému roztoku anilinu ve zkumavce přidáme bromovou vodu (příprava dále v textu) a důkladně protřepáme, případně ponecháme chvíli stát. Bromace anilinu probíhá až do třetího stupně a vzniklý produkt reaguje dále se vznikajícím bromovodíkem.

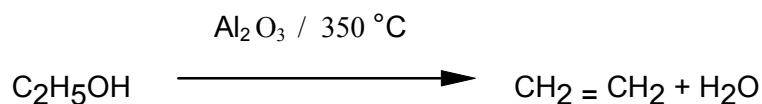
Poznámka: Při zahřívání kyselých a alkalických směsí ve zkumavkách používáme brýle. Ústím zkumavky nemíříme na sebe ani na ostatní.

Otázky a úkoly:

1. Zapište všechny pozorované změny a vysvětlete je. (Lab.zpráva)
2. Chemickými rovnicemi zapište všechny probíhající reakce (s výjimkou reakce probíhající v pokusu 11.3.3.). (Lab.zpráva)
3. Podrobně rozepište reakční mechanismus Hoffmannova štěpení acetamidu. (Lab.zpráva)
4. Vysvětlete, proč bromace anilinu probíhá snáze než bromace benzenu.
5. Rozepište reakční mechanismus bromace anilinu nadbytkem bromu (pokus 11.3.4.) a uveďte název konečného produktu. (Lab.zpráva)
6. Srovnejte bazicitu následujících aminů a rozdíly zdůvodněte: ethylamin, diethylamin, triethylamin, anilin, pyrrol (případně srovnejte se zásaditostí amoniaku).

Úloha 12.**Příprava a reakce ethylenu**12.1. Příprava ethylenu

Princip: Ethylen připravíme dehydratací par ethanolu za katalytického působení oxidu hlinitého.



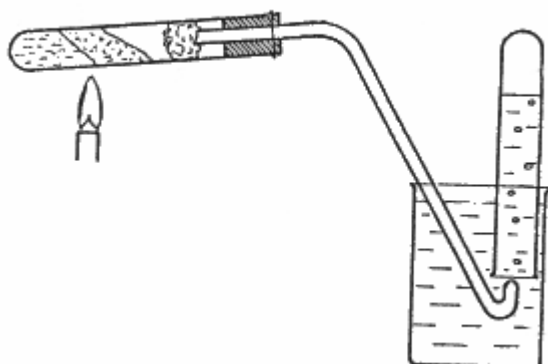
Literatura: Rejnek J.: Návody ke cvičení z preparativní organické chemie. PF, Ústí nad Labem 1983.

Chemikálie: ethanol, oxid hlinitý, bromová voda, manganistan draselný, uhličitan sodný, hydroxid barnatý

Pomůcky: zkumavka z těžkotavitelného skla, zátka s odvodnou trubičkou, zkumavky, kádinky, odměrný válec

Pracovní postup:

Do zkumavky z těžkotavitelného skla dáme cca 3 cm vysokou vrstvu kašovitě směsi oxidu hlinitého s ethanolem a převrstvíme suchým oxidem hlinitým. Zkumavku opatříme vrtanou zátkou s odvodnou trubičkou upravenou tak, abychom mohli jímat vznikající plyn do zkumavek nad vodou (obr.8). Na trubičku pod zátkou dáme smotek skelné vaty. Pro jímání plynu si připravíme 4 zkumavky naplněné vodou, které obrácené dnem vzhůru ponoříme do vany nebo větší kádinky s vodou. Zkumavku uchytíme téměř ve vodorovné poloze a směs ethanolu a oxidu hlinitého zahříváme (při zahřívání použijeme ochranné brýle). Naplníme postupně všechny 4 zkumavky plynem, zkumavky uzavřeme a provedeme následující reakce.



Obr. 8. Aparatura na jímání vznikajícího plynu

12.2. Plyn v prvních dvou zkumavkách zapálíme (první zkumavka může obsahovat hlavně vzduch) a provedeme důkaz jednoho z produktů hoření protřepáním s barytovou nebo vápennou vodou (čerstvě zfiltrované nasycené vodné roztoky příslušných hydroxidů).

12.3. Plyn ve třetí zkumavce protřepeme s 1 ml bromové vody (příprava dále v textu).

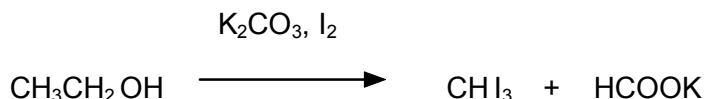
12.4. Plyn ve čtvrté zkumavce protřepeme se zásaditým roztokem manganistanu draselného (t.zv.Bayerovo činidlo - dále v textu).

Otázky a úlohy:

1. Zapište a vysvětlete všechna pozorování. (Lab. zpráva)
2. Rovnicemi zapište všechny probíhající reakce. (Lab. zpráva)
3. Vypočtete objem ethylenu, který by se měl uvolnit ze 3 ml ethanolu za předpokladu, že reakce proběhne kvantitativně.
4. Vypočtete jaký objem oxidu uhličitého vznikne při dokonalém spálení ethylenu, jestliže se současně uvolní 1,8 g vody.
5. Vypočítejte s jakým objemem bromové vody zreaguje 5 g ethylenu, za předpokladu, že reakce proběhla kvantitativně.

Úloha I3.**Příprava jodoformu**

Princip: Haloformová reakce ethanolu s jodem v alkalickém prostředí. Reakce probíhá v několika stupních. Nejprve se ethanol oxiduje halogenem na acetaldehyd, pak následuje postupná substituce vodíkových atomů v methylskupině za jod a nakonec štěpení trijodacetaldehydu v alkalickém prostředí na jodoform a mravenčan draselný. Místo ethanolu můžeme použít např. aceton nebo acetaldehyd.



Literatura: Skalický M., Pokorný P.: Chemická laboratorní cvičení II pro 2.roč.SPŠ chemických. SNTL, Praha 1985.

Chemikálie: 10 g uhličitanu draselného, ethanol, 5 g jodu,

Pomůcky: Erlenmeyerova baňka (100 a 200 ml), Buchnerova nálevka, odsávací baňka, porcelánová miska, teploměr (rozsah 0 -100 °C)

Pracovní předpis:

V 200 ml Erlenmeyerově baňce smícháme 10 g uhličitanu draselného s 50 ml vody a 10 ml ethanolu. Reakční směs zahřejeme na vodní lázni na 70 - 80 °C a pak přidáváme po malých částech za stálého míchání 5 g jodu. Po vymizení hnědé barvy baňku silně ochladíme ledovou vodou a žlutou sraženinu odsajeme a na Buchnerově nálevce promyjeme ledovou vodou.

Získaný produkt rozpustíme za tepla (ohřev na vodní lázni) v minimálním objemu ethanolu a ještě k teplému roztoku přikapáváme vodu do vzniku zákalu. Směs potom ochladíme, vykrystalizovaný jodoform znovu odsajeme, vysušíme na vzduchu a zvažíme.

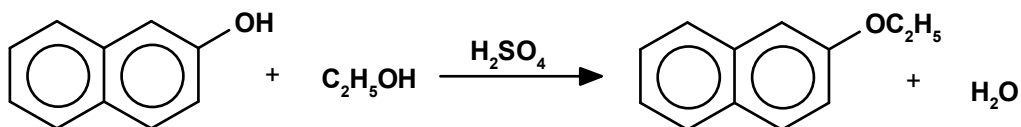
Přítomnost jodu v produktu snadno dokážeme jeho tepelným rozkladem. Na porcelánovou misku dáme několik krystalků jodoformu a mírně zahřejeme. Na bílém pozadí můžeme pozorovat fialové páry jodu.

Otázky a úlohy:

1. Napište mechanismus probíhající haloformové reakce. (Lab.zpráva)
2. Uvedte, který z reaktantů byl použit v nadbytku a jaké je minimální látkové množství jodu, které je potřeba použít pro 1 mol ethanolu. (Lab. Zpráva)
3. Napište rovnice, podle kterých by probíhala haloformová reakce u 2-butanolu, acetonu a acetofenonu. K reakci použijte chlor a hydroxid draselný.

Úloha 14.**Ethyl-2-naftylether**

Princip: Alkylace na kyslíku ethanolem za katalýzy kyselinou sírovou.



Literatura: Čegan a kol.: Návodů pro laboratorní cvičení z organické chemie. Technologická fakulta, Univerzita Pardubice 1996.

Chemikálie: 14,4 g naft-2-olu, ethanol, 16 ml koncentrované kyseliny sírové, 100 ml 5 % (hmot.) roztoku hydroxidu sodného

Pomůcky: varná baňka (100 ml), zpětný chladič, kádinky, Buchnerova nálevka, odsávací baňka, olejová lázeň, případně aparatura na vakuovou destilaci nebo na destilaci s vodní parou

Pracovní postup:

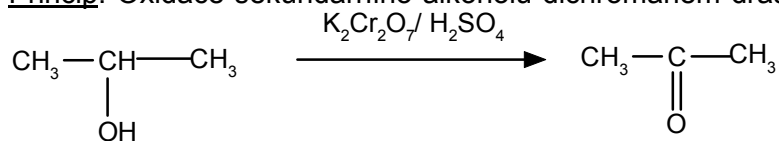
Do varné baňky si připravíme 0,38 mol ethanolu a opatrně po částech přidáváme 16 ml koncentrované sírové tak, aby teplota nepřekročila 50 °C (případně ochladíme ve vodní lázni). Potom přidáme 14,4 g naft-2-olu a zahříváme pod zpětným chladičem v lázni vyhřáté na 120 °C půl hodiny. Reakční směs ochladíme a nalijeme do 250 ml vody. Vyloučenou tuhou látku odsajeme na Buchnerově nálevce, převedeme do kádinky a důkladně rozmícháme se 100 ml teplého 5%-ního roztoku hydroxidu sodného. Po ochlazení směsi (minimálně na 20 °C) nerozpuštěný produkt odsajeme. Surový produkt rozmícháme ve 100ml horké vody a promytý produkt po ochlazení opět odsajeme a vysušíme na vzduchu. Surový produkt můžeme dále čistit destilací s vodní parou, vakuovou destilací (b.v. 140 °C/2 kPa) nebo krystalizací z ethanolu.

Otázky a úlohy:

1. Běžně používanými symboly označte typ reakce - jednou předpokládejte, že substrátem je ethanol a podruhé 2-naftol a v reakčním schématu naznačte mechanismus reakce. (Lab.zpráva)
2. Nazvěte získaný produkt s využitím substitučního názvoslovného principu a uveďte názvoslovný princip, který byl použit v názvu preparační úlohy.
3. Uveďte další způsoby, kterými bychom mohli získat ethyl-2-naftylether.

Úloha I5.**Příprava acetonu**

Princip: Oxidace sekundárního alkoholu dichromanem draselným v kyselém prostředí.



Literatura: Pacák J. a kol.: Chemie pro II.ročník gymnázií. SPN, Praha 1985.

Chemikálie: 5 ml 2-propanolu, 24 ml 20% (hmot.) roztoku dichromanu draselného, koncentrovaná kyselina sírová, roztok jodu v jodidu draselném (Lugolův roztok), 5% (hmot.) roztok hydroxidu sodného nebo draselného

Pomůcky: destilační baňka (100 ml), Erlenmeyerova baňka (100ml), sestupný chladič, alonž, přikapávací případně dělicí nálevka, kádinka, zábrusový teploměr

Pracovní předpis:

Do destilační baňky odměříme 5 ml 2-propanolu a sestavíme destilační aparaturu s přikapávací resp. dělicí nálevkou v destilačním nástavci (obr.2). Do kádinky si připravíme 24 ml 20 %-ního vodného roztoku dichromanu draselného (nebo sodného), ke kterému opatrně za míchání přidáme 6 ml koncentrované kyseliny sírové. Oxidační směs vlijeme do přikapávací nálevky a po mírném zahřátí 2-propanolu ji začneme zvolna přikapávat. Směs udržujeme při mírném varu a do předlohy chlazené vodou plynule destilujeme surový aceton. Produkt přečistíme redestilací v límcové baňce na vodní lázni, jímáme frakci o teplotě varu 56 °C.

Po zvážení nebo odměření čistého produktu (pro výpočet výtěžku v %) nakápneme několik kapek produktu na porcelánovou misku a zapálíme. (V blízkosti nesmí být žádné hořlaviny.) Část produktu použijeme dále na jodoformovou zkoušku.

Jodoformová zkouška: Několik kapek produktu zředíme ve zkumavce vodou (cca 1-2 ml), přidáme několik kapek 5%-ního roztoku hydroxidu sodného a několik kapek Lugolova roztoku (příprava Lugolova roztoku dále v textu). Nevznikne-li sraženina ihned, tak reakční směs ve zkumavce mírně zahřejeme.

Poznámka: Směs kyseliny sírové a dichromanu je nebezpečná žíravina. Při práci používejte ochranné brýle. Aceton je hořlavá látka!

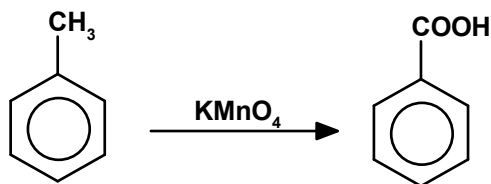
Otázky a úlohy:

1. Zapište vyčíslenými chemickými rovnicemi reakce probíhající při oxidaci isopropylalkoholu, při spalování acetonu a při jodoformové zkoušce. (Lab. zpráva)
2. Zapište výsledky svých pozorování a vysvětlete je. (Lab. zpráva)
3. Za jakých podmínek probíhá další oxidace acetonu a za jakých acetaldehydu a co při ní vzniká?
4. Aceton se často používá jako rozpouštědlo. Jaké jsou výhody, případně nevýhody jeho použití ve srovnání s použitím jiných organických rozpouštědel např. uhlovodíků, alkoholů nebo halogenderivátů.

Úloha I6. Příprava kyseliny benzoové

16.1. Oxidace toluenu

Princip: Oxidace toluenu manganistanem draselným.



Literatura: Rejnek J.: Návody ke cvičení z preparativní organické chemie. PF, Ústí nad Labem 1983.

Chemikálie: 8 ml toluenu, 20 g manganistanu draselného, siřičitan sodný, koncentrovaná kyselina chlorovodíková

Pomůcky: destilační baňka (250 ml), zpětný chladič, sestupný chladič, alonž, Buchnerova nálevka, odsávací baňka, Erlenmeyerova baňka (100 a 200 ml)

Pracovní předpis:

Do 250 ml destilační baňky dáme 8 ml toluenu a 150 ml vody, baňku ponoříme do vodní lázně a opatříme zpětným chladičem. 20 g manganistanu draselného rozdělíme na 10 dílů, jeden díl přidáme do připravené destilační baňky a zahřejeme téměř k varu. Potom po 10 minutách přidáváme další podíly a stále zahříváme. Po přidání poslední dávky zahříváme ještě dalších 20 minut a ponecháme stát do vychladnutí.

K reakční směsi pak přidáváme opatrně po částech za míchání a případného chlazení vodou ethanol (20 - 40 ml), dokud nadbytečný manganistan nezreaguje. Směs zahřejeme na vodní lázni, z horké směsi odfiltrujeme burel a filtrační koláč promyjeme 2x vodou.

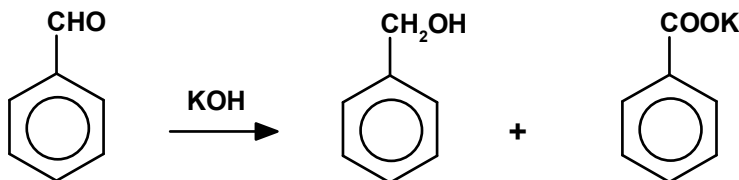
Filtrát přelijeme do destilační baňky a asi 2/3 obsahu oddestilujeme. Destilační zbytek okyselíme kyselinou chlorovodíkovou a ponecháme volně krystalizovat. Produkt odsajeme, vysušíme na vzduchu, případně můžeme rekrystalizovat z vody.

Otázka a úlohy:

1. Napište vyčíslenou rovnici, která vystihuje oxidaci toluenu manganistanem draselným. (Lab.zpráva)
2. Vysvětlete princip odstranění nadbytečného manganistanu ethanolom.
3. Vypočtete potřebné množství ethanolu, za předpokladu, že oxidace toluenu na kyselinu benzoovou proběhne kvantitativně.
4. Uvedte meziprodukty oxidace toluenu na kyselinu benzoovou.
5. Proč se musí destilační zbytek před krystalizací kyseliny benzoové okyselit.

16.2. Cannizzarova reakce

Princip: Disproporcionační reakce benzaldehydu v alkalickém prostředí, při níž vzniká kyselina benzoová (po okyselení roztoku benzoanu) a benzylalkohol.



Literatura: Pokorný P., Jíra V.: Laboratorní cvičení z organické chemie. SNTL, Praha 1974.

Chemikálie: 8 g benzaldehydu, 40 ml 10% (hmot.) roztok hydroxidu draselného, diethylether (případně dioxan nebo toluen), koncentrovaná kyselina chlorovodíková, případně pro izolaci benzylalkoholu: 5 ml nasyceného roztoku hydrogensířičitanu sodného, 5 ml nasyceného roztoku sody, bezvodý síran sodný

Pomůcky: Erlenmeyerova baňka (200 ml), dělicí nálevka (100 ml), Buchnerova nálevka, odsávací baňka, v případě izolace benzylalkoholu: destilační baňka, alonž, Claisenův chladič, zábrusový teploměr

Pracovní předpis:

V Erlenmeyerově baňce řádně protřepáme 8 g benzaldehydu a 40 ml 10% roztoku hydroxidu draselného a pak zahřejeme 10 minut v digestoři na vodní lázni. Vzniklou emulzi ponecháme stát přes noc.

Jemné krystaly, které se utvoří, rozpustíme v nejmenším potřebném množství vody a roztok extrahujeme 10 ml diethyletheru nebo případně jiným vhodným rozpouštědlem (při extrakci etherem nesmí v laboratoři hořet kahany!). Etherový extrakt obsahuje benzylalkohol a benzaldehyd. Vodnou vrstvu opatrně okyselíme kyselinou chlorovodíkovou a ochladíme. Vyloučí se kyselina benzoová, kterou po odfiltrování na Buchnerově nálevce překrystalizujeme z vody.

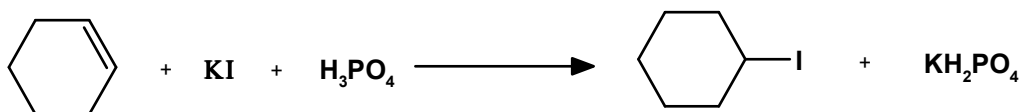
Izolace benzylalkoholu: Etherový extrakt protřepeme v děličce s 5 ml nasyceného roztoku hydrogensířičitanu sodného (odstranění nezreagovaného benzaldehydu). Po oddělení extrahujeme ještě 5 ml nasyceného roztoku uhličitanu sodného, etherový extrakt vysušíme bezvodým síranem sodným a ether oddestilujeme na vodní lázni (opět v laboratoři nesmí hořet kahany). Benzylalkohol můžeme přecistit destilací (jíáme frakci od 202-206 °C).

Otázky a úlohy:

1. Rozepište podrobněji mechanismus Cannizzarovy reakce . (Lab. zpráva)
2. Uvedená reakce probíhá pouze u některých aldehydů. Uvedte u kterých.
3. Napište rovnici vystihující reakci, která by proběhla, kdybychom použili místo benzaldehydu acetaldehyd nebo propanal.
4. Proč není vhodné uvolnit kyselinu benzoovou z benzoanu draselného (okyselením kyselinou chlorovodíkovou) hned po ukončení reakční doby (ještě před extrakcí etherem) ?
5. Na čem je založeno odstranění nezreagovaného benzaldehydu působením roztoku hydrogensířičitanu sodného. Napište příslušnou rovnici.
6. Proč se etherický extrakt promývá roztokem uhličitanu sodného?

Úloha 17. Příprava jodcyklohexanu

Princip: Adice jodovodíku na dvojnou vazbu.



Literatura: Čegan A. a kol.: Návody pro laboratorní cvičení z organické chemie. Fakulta Technologická, Univerzita Pardubice 1996.

Chemikálie: 14,2 g 85% (hmot.) kyseliny fosforečné, 16,6 g jodidu draselného, 4,1 g cyklohexenu, siřičitan sodný, hydrogenuhličitan sodný, chlorid sodný, bezvodý síran sodný

Pomůcky: destilační baňka (100 ml), baňka na vyvíjení páry, nástavec na destilaci s vodní parou, zpětný a sestupný chladič, alonž, teploměr do 100 °C, Erlenmeyerova baňka (300 ml), dělicí nálevka (250 ml), nálevka, odměrný válec (50 ml)

Pracovní postup:

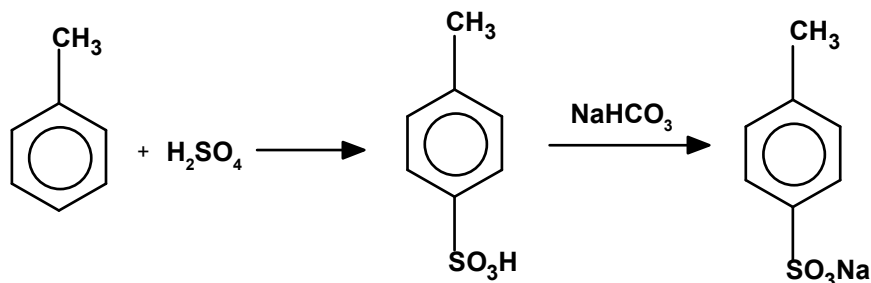
Do 100 ml destilační baňky si připravíme 14,2 g 85% (hmot.) kyseliny fosforečné a při laboratorní teplotě přidáme 16,6 g jodidu draselného. Pak přidáme 4,1 g cyklohexenu a zahříváme pod zpětným chladičem za občasného promíchání 3 hodiny (teplota uvnitř baňky by se měla pohybovat okolo 80 °C). Produkt získáme z reakční směsi destilací s vodní parou (obr.5), kterou ukončíme po získání asi 200 ml destilátu. Pokud je produkt zabarven jodem, můžeme přidat malé množství roztoku siřičitanu sodného. Surový produkt oddělíme v dělicí nálevce, protřepeme malým množstvím 10% (hmot.) roztoku hydrogenuhličitanu sodného potom 15 ml nasyceného roztoku kuchyňské soli a nakonec vysušíme bezvodým síranem sodným. Další podíl produktu je možné získat extrakcí vodného podílu destilátu etherem. Případně můžeme produkt přečistit destilací za sníženého tlaku. Výtěžek se pohybuje okolo 60 % (bez extrakce a vakuové destilace).

Otázky a úlohy:

1. Zapište příslušnými rovnicemi mechanismus reakce. (Lab.zpráva)
2. Uveďte další způsob , kterým můžeme získat jodcyklohexan.
3. Proč se pro přečištění produktu používá destilace za sníženého tlaku.
4. Vysvětlete odbarvení destilátu působením siřičitanu sodného. Zapište probíhající reakci. (Lab. zpráva)
5. Proč se produkt protřepává roztokem hydrogenuhličitanu sodného. (Lab. zpráva)
6. Ověřte si výpočtem, zda byla kyselina fosforečná použita v nadbytku nebo pouze ve stechiometrickém poměru.

Úloha 18.**Příprava *p*-toluensulfonanu sodného**

Princip: Sulfonace toluenu kyselinou sírovou a následující neutralizace vzniklé sulfonové kyseliny hydrogenuhličitanem sodným.



Literatura: Čegan A. a kol.: Návodů pro laboratorní cvičení z organické chemie. Fakulta technologická, Univerzita Pardubice 1996.

Chemikálie: 0,3 mol toluenu, koncentrovaná kyselina sírová, 15 g hydrogenuhličitanu sodného, chlorid sodný, karborafin

Pomůcky: destilační baňka (250 ml), zpětný chladič, kádinky, Erlenmeyerova baňka (500 a 300 ml), Buchnerova nálevka, odsávací baňka

Pracovní postup:

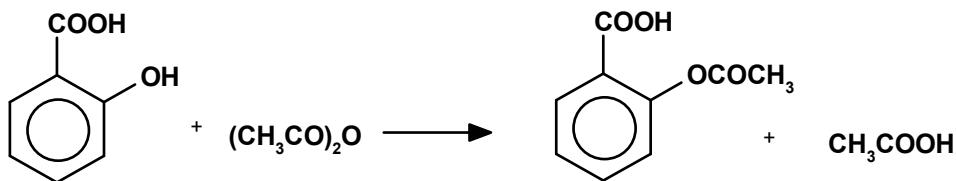
Do 250 ml baňky si připravíme 0,3 mol toluenu a 0,35 mol kyseliny sírové a směs zahříváme za míchání na magnetické míchačce pod zpětným chladičem, až horní vrstva toluenu začne vřít. Potom zmírníme ohřev a za mírného varu zahříváme dále 1 hodinu. Z reakční směsi téměř zmizí toluenová vrstva. Směs ochladíme, opatrně nalijeme do Erlenmeyerovy baňky, obsahující 100 ml vody a vzniklý kyselý roztok téměř zneutralizujeme opatrným přidáním asi 15 g hydrogenuhličitanu sodného. Potom přidáme 30 g chloridu sodného a směs zahřejeme k varu, případně přidáme ještě malé množství vody, aby se veškerá sůl rozpustila. Nasycený roztok ochladíme v ledové lázni a vyloučený *p*-toluensulfonan sodný odsajeme a promyjeme 20 ml nasyceného roztoku chloridu sodného. Surový produkt rozpustíme ve 100 ml vody, k roztoku přidáme 30 g chloridu sodného zahřejeme k varu, po rozpuštění soli přidáme 1 g karborafinu a směs za horka zfiltrujeme na Buchnerově nálevce. Bezbarvý filtrát ochladíme v ledové lázni, vyloučený produkt odsajeme a opět promyjeme nasyceným roztokem chloridu sodného. Vysušíme na vzduchu (neztrácí krystalovou vodu), případně v sušárně při 120 °C, v tomto případě produkt ztratí krystalovou vodu.

Otázky a úlohy.

1. Rozepište podrobně mechanismus sulfonace. (Lab.zpráva)
2. Uvedte další činidla, která byste mohli použít k sulfonaci a k neutralizaci.
3. Vypočtete minimální množství hydrogenuhličitanu (v g), které by stačilo k neutralizaci kyseliny *p*-toluensulfonové za předpokladu, že sulfonace proběhla ve 100% výtěžku.
4. Uvedte další produkty, které by při sulfonaci mohly vznikat bočnou nebo následnou reakcí.
5. Alkylbenzensulfonany se používají jako tenzidy. Na čem je založena jejich účinnost při praní. Proč získaný produkt není vhodný k tomuto použití.

Úloha I9. Příprava kyseliny acetylsalicylové

Princip: Acetylace kyseliny salicylové acetanhydridem.



Literatura: Skalický M., Pokorný P.: Chemická laboratorní cvičení II pro 2.ročník SPŠ chemických. SNTL, Praha 1985.

Chemikálie: 2 g kyseliny salicylové, 5 ml acetanhydridu, koncentrovaná kyselina fosforečná

Pomůcky: destilační baňka (50 ml), zpětný chladič, vodní lázeň, Buchnerova nálevka, odsávací baňka, teploměr do 100 °C

Pracovní postup:

V destilační baňce zahříváme 90 minut pod zpětným chladičem, na vodní lázni (70 - 80 °C teplé) směs 2 g kyseliny salicylové a 5 ml acetanhydridu, do které jsme přidali 5 kapek koncentrované kyseliny fosforečné.

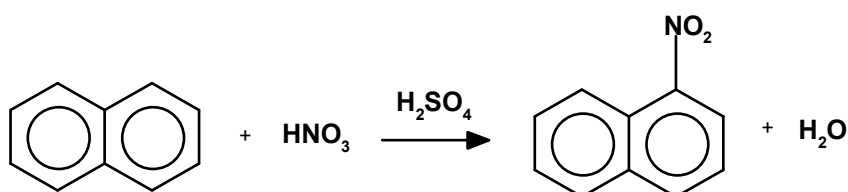
Potom odstraníme lázeň a opatrně přidáme chladičem 2 ml vody. Nadbytečný acetanhydrid se bouřlivě rozloží a směs se uvede uvolněným reakčním teplem do varu. Po odeznění reakce přidáme ještě 20 ml vody a ponecháme volně chladnout do vyloučení krystalů. Potom obsah baňky ochladíme vhozením několika malých kousků ledu, krystaly odsajeme, vysušíme a zvážíme. Produkt můžeme překrystalizovat z benzenu.

Otázky a úlohy:

1. Rozepište mechanismus reakce kyseliny salicylové s acetanhydridem a rozkladu nadbytečného acetanhydridu vodou. (Lab.zpráva)
2. Jaký je rozdíl mezi acylpyrinem, anopyrinem a superpyrinem.
3. Proč je acylpyrin nevhodný pro pacienty s vředovou chorobou?
4. Vypočtete množství vody potřebné k rozkladu nadbytečného acetanhydridu za předpokladu, že acetylace proběhla se 100 %-ním výtěžkem.

Úloha 20.**Příprava 1-nitronaftalenu**

Princip: Nitrace naftalenu nitrační směsí.



Literatura: Pokorný P., Jíra V.: Laboratorní cvičení z organické chemie. SNTL, Praha 1974.

Chemikálie: 8 g naftalenu, 6 ml koncentrované kyseliny sírové, 6 ml koncentrované kyseliny dusičné

Pomůcky: baňka (100 ml), kádinka, fritra nebo Buchnerova nálevka, odsávací baňka, vodní lázeň, 2 teploměry do 100 °C

Pracovní předpis:

Nejprve si v baňce připravíme nitrační směs smícháním 6 ml koncentrované kyseliny dusičné a 6 ml koncentrované kyseliny sírové. (Koncentrovanější kyselinu přidáváme opatrně za míchání a chlazení vodou do zředěnější.)

Do vychladlé nitrační směsi přidáme po částech 8 g jemně rozetřeného naftalenu. Pokud by se směs příliš zahřívala (nad 60 °C), ochladíme ledovou vodou. Pak baňku zahříváme na vodní lázni při teplotě 60 °C 45 minut (kontrolujeme nejen teplotu lázně, ale především teplotu reakční směsi, aby nepřekročila 60 °C). Potom směs ochladíme a nalijeme k 80 ml ledové vody do kádinky. Vyloučený produkt odsajeme nejlépe přes fritu, důkladně promyjeme vodou a případně překrystalizujeme z ethanolu nebo ze směsi ethanol - voda. Při krystalizaci zahříváme na vodní lázni (pod teplotou tání cca do 60 °C) pod zpětným chladičem, potřebné množství ethanolu pro vznik za horka nasyceného roztoku se pohybuje mezi 50 - 80 ml podle výtěžku preparace.

Otázky a úkoly:

1. Rozepište podrobně mechanismus nitrace naftalenu, včetně vzniku elektrofilního činidla. (Lab. zpráva)
2. Proč je třeba u nitračních reakcí zvláště dobře kontrolovat a udržovat teplotu?
3. Uveďte, jaké produkty by nejpravděpodobněji vznikaly při nitraci naftalenu do druhého a třetího stupně.
4. Pro nitrace do 2. stupně se používá nadbytek kyseliny dusičné. Vypočtete jaký objem 65 % (hmot.) kyseliny dusičné (v ml) je třeba pro nitraci 8 g naftalenu do druhého stupně, byl-li uvedený nadbytek 50 % (molárních).

3. Použitá činidla, jejich příprava a úprava

Fehlingovo činidlo

Připravuje se ve dvou oddělených roztocích a před použitím smícháme stejné objemy obou roztoků. Smícháním připravujeme takové množství, které právě spotřebujeme.

Roztok I. připravíme rozpuštěním 3,5 g pentahydrátu síranu měďnatého ve 100 ml vody.

Roztok II. připravíme rozpuštěním 17 g vinanu draselno-sodného a 6 g hydroxidu sodného ve 100 ml vody.

Tollensovo činidlo

Připravuje se a přechovává ve dvou oddělených roztocích, které smícháme až před použitím. Smícháním připravujeme takové množství, které právě spotřebujeme.

Roztok I. 5% (hmot.) vodný roztok dusičnanu stříbrného

Roztok II. 0,1 % (hmot.) vodný roztok hydroxidu sodného.

Před použitím smícháme stejné objemy obou roztoků a po kapkách přidáváme 2% (hmot.) roztok amoniaku tak dlouho, až se vyloučený oxid stříbrný právě rozpustí (přebytek amoniaku snižuje citlivost činidla). Po provedení důkazové reakce, reakční směs ihned zředíme a vylijeme, protože hrozí nebezpečí vzniku třaskavého stříbra (azidu stříbrného).

Bayerovo činidlo

V 10 ml 1% (hmot.) vodného roztoku manganistanu draselného rozpustíme 1 g uhličitanu sodného.

Lukasovo činidlo

2 g bezvodého chloridu zinečnatého rozpustíme v 15 g koncentrované kyseliny chlorovodíkové.

Lugolův roztok

V 50 ml destilované vody rozpustíme 0,8 g jodidu draselného a 0,15 g jodu.

Bromová voda

Vodný roztok bromu o koncentraci $c = 0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$.

Činidla pro sušení kapalin

Při sušení kapalin nejčastěji přidáváme sušící prostředek do kapaliny a necháme několik hodin působit za občasného promíchání. Potom se činidlo odfiltruje. Je-li obsah vody větší, vytváří sušidlo s vodou vrstvu nasyceného roztoku, kterou je nutno oddělit v dělicí nálevce. Kapalina se nakonec dosuší čerstvým sušidlem. Sušení lze provádět také dynamickým způsobem, při kterém se kapalina prolévá sloupцем sušidla.

Bezvodý chlorid vápenatý

Získáme ho vyžháním prodejného chloridu vápenatého na nerezové misce nebo případně na porcelánové misce. Porcelánovou misku zahříváme opatrně na síťce tak, aby nedošlo bodovým přehřátím k prasknutí. Pokud chceme ještě horkou porcelánovou misku uchopit kleštěmi, musíme je předem předeřhřát. Teplotu pomalu zvyšujeme nad 260 °C, stoupne-li teplota příliš rychle, proběhne částečná hydrolýza za odštěpení chlorovodíku. Při žhání používáme brýle a mícháme skleněnou tyčinkou, dokud není odstraněna voda (přestanou se tvořit bubliny, sušidlo zbělá). Je zbytečné příliš zvyšovat teplotu (stačí mírně nad 260 °C), tavený chlorid vápenatý má menší sušící účinnost.

Chlorid vápenatý tvoří s některými sloučeninami (alkoholy, fenoly, aminy) adiční sloučeniny, proto pro jejich sušení není vhodný.

Bezvodý síran hořečnatý, případně sodný nebo uhličitan draselný



















Připravíme je žháním prodejních preparátů při teplotách 200 až 250 °C. Uvedené sírany jsou vhodné pro všechny typy organických sloučenin, uhličitan draselný je vhodný pro alkoholy, aminy a není vhodný pro kyselé látky.

Kromě uvedených sušících činidel lze použít další jako např. molekulová síta, oxid hlinitý aj. Informace o nich naleznete v doporučené literatuře.

4. Použité chemikálie a bezpečnostní rizika

Název látky:	Výstražný symbol	R-věty	S-věty
Acetanhydrid	C	10-20/22-34	(1/2-)26-36/37/39-45
Acetanilid	T, N	20/21/22-40-48/23/24/25-50	(1/2-)28-36/37-45-61
Anthracen	Xi, N	36/37/38-50	26-36-60-61
Benzaldehyd	Xn	22	(2-)24
Benzamid	Xn	22	22-24/25
Benzonitril	Xn	21/22	(2-)23
Benzoová kys.	Xn	22-37/38-41-42/43	22-26-36/37/39-45
Benzylamin	C	21/22-34	26-36/37/39-45
Butan-1-ol	Xn	10-22-37/38-41-67	(2-)7/9-13-26-37/39-46
Butylbenzoát	Xn	22-36/37/38	26-36
Diethylether	F+, Xn	12-19-22-66-67	(2-)9-16-29-33
Dimethylformamid	T	61-20/21-36	53-45
Ethanol	F	11	(2-)7-16
Ethylacetát	F, Xi	11-36-66-67	(2-)16-26-33
Fenoxyoctová kys.	Xn	22-36/37/38	26-36
Fluoren		22-24/25	
Ftalanhydrid	Xn	22-37/38-41-42/43	(2-)23-24/25-26-37/39-46
Glycin		22-24/25	
Hexan	F, Xn, N	11-38-48/20-51/53-62-65-67	(2-)9-16-29-33-36/37-61-62
Hydroxid draselný	C	22-35	(1/2-)26-36/37/39-45
Hydroxid sodný	C	35	(1/2-)26-37/39-45
Chloroctová kys.	T, N	25-34-50	(1/2-)23-37-45-61
Chlorovodíková kys.	C	34-37	(1/2-)26-45
Isoamylacetát	F	10	(2-)23
Isoamylalkohol	Xn	10-20	(2-)24/25
p-Kresol	T	24/25-34	(1/2-)36/37/39-45
Methanol	F, T	11-23/24/25-39/23/24/25	(1/2-)7-16-36/37-45
Methylbenzoát	Xn	22	36
Maleinanhydrid	C	22-34-42/43	(2-)22-26-36/37/39-45
Octová kyselina	C	10-35	(1/2-)23-26-45
Propan-1,2-diol	-	-	-
Propan-2-ol	F, Xi	11-36-67	(2-)7-16-24/25-26
Propyljodid	Xn	20-40	23-36/37
Salicylová kyselina	Xn	22-41	26-39
Sírová kyselina	C	35	(1/2-)26-30-45
Síran sodný	-	-	-
Uhličitán sodný	Xi	36	(2-)22-26

Příloha 1. Přehled výstražných symbolů

Název vlastnosti	Výstražný symbol	Název vlastnosti	Výstražný symbol
Výbušné	 výbušný	Senzibilizující Pro R-větu: R 42	 zdraví škodlivý
Oxidující	 oxidující	Senzibilizující Pro R-větu: R 43	 dráždivý
Extrémně hořlavé	 extrémně hořlavý	Karcinogenní Kat. 1 a 2 (není specifický symbol)	
Vysoce hořlavé	 vysoce hořlavý	Karcinogenní Kat. 3 (není specifický symbol)	
Hořlavé není (jen klasifikace R 10)		Mutagenní Kat. 1 a 2; R46 (není specifický symbol)	
Vysoce toxické	 vysoce toxický	Mutagenní Kat. 3; R68 (není specifický symbol)	
Toxické	 toxický	Toxické pro reprodukci Kat. 1 a 2; R60 a R61 (není specifický symbol)	
Zdraví škodlivé	 zdraví škodlivý	Toxické pro reprodukci Kat. 3; R62, R63 a R64 (není specifický symbol)	
Žíravé	 žíravý	Nebezpečné pro životní prostředí	 nebezpečný pro životní prostředí
Dráždivý	 dráždivý		

Příloha 2. Seznam R-vět a S-vět

A) Příloha č. 5 Vyhlášky č. 232/2004 Sb. Seznam standardních vět označujících specifickou rizikovost (Seznam R-vět)

Jednoduché R-věty

- R 1 Výbušný v suchém stavu
- R 2 Nebezpečí výbuchu při úderu, tření, ohni nebo působením jiných zdrojů zapálení
- R 3 Velké nebezpečí výbuchu při úderu, tření, ohni nebo působením jiných zdrojů zapálení
- R 4 Vytváří vysoce výbušné kovové sloučeniny
- R 5 Zahřívání může způsobit výbuch
- R 6 Výbušný za přístupu i bez přístupu vzduchu
- R 7 Může způsobit požár
- R 8 Dotek s hořlavým materiálem může způsobit požár
- R 9 Výbušný při smíchání s hořlavým materiálem
- R 10 Hořlavý
- R 11 Vysoce hořlavý
- R 12 Extrémně hořlavý
- R 14 Prudce reaguje s vodou
- R 15 Při styku s vodou uvolňuje extrémně hořlavé plyny
- R 16 Výbušný při smíchání s oxidačními látkami
- R 17 Samovznětlivý na vzduchu
- R 18 Při používání může vytvářet hořlavé nebo výbušné směsi par se vzduchem
- R 19 Může vytvářet výbušné peroxidy
- R 20 Zdraví škodlivý při vdechování
- R 21 Zdraví škodlivý při styku s kůží
- R 22 Zdraví škodlivý při požití
- R 23 Toxický při vdechování
- R 24 Toxický při styku s kůží
- R 25 Toxický při požití
- R 26 Vysoce toxický při vdechování
- R 27 Vysoce toxický při styku s kůží
- R 28 Vysoce toxický při požití
- R 29 Uvolňuje toxický plyn při styku s vodou
- R 30 Při používání se může stát vysoce hořlavým
- R 31 Uvolňuje toxický plyn při styku s kyselinami
- R 32 Uvolňuje vysoce toxický plyn při styku s kyselinami
- R 33 Nebezpečí kumulativních účinků
- R 34 Způsobuje poleptání
- R 35 Způsobuje těžké poleptání
- R 36 Dráždí oči
- R 37 Dráždí dýchací orgány
- R 38 Dráždí kůži
- R 39 Nebezpečí velmi vážných nevratných účinků
- R 40 Možné nebezpečí nevratných účinků
- R 41 Nebezpečí vážného poškození očí
- R 42 Může vyvolat senzibilizaci při vdechování
- R 43 Může vyvolat senzibilizaci při styku s kůží
- R 44 Nebezpečí výbuchu při zahřátí v uzavřeném obalu
- R 45 Může vyvolat rakovinu
- R 46 Může vyvolat poškození dědičných vlastností
- R 48 Při dlouhodobé expozici nebezpečí vážného poškození zdraví
- R 49 Může vyvolat rakovinu při vdechování
- R 50 Vysoce toxický pro vodní organismy
- R 51 Toxický pro vodní organismy
- R 52 Škodlivý pro vodní organismy
- R 53 Může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí
- R 54 Toxický pro rostliny

- R 55 Toxický pro živočichy
- R 56 Toxický pro půdní organismy
- R 57 Toxický pro včely
- R 58 Může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky v životním prostředí
- R 59 Nebezpečný pro ozónovou vrstvu
- R 60 Může poškodit reprodukční schopnost
- R 61 Může poškodit plod v těle matky
- R 62 Možné nebezpečí poškození reprodukční schopnosti
- R 63 Možné nebezpečí poškození plodu v těle matky
- R 64 Může poškodit kojené děti
- R 65 Zdraví škodlivý: při požití může vyvolat poškození plic
- R 66 Opakovaná expozice může způsobit vysušení nebo popraskání kůže
- R 67 Vdechování par může způsobit ospalost a závratě

Kombinované R-věty

- R 14/15 Prudce reaguje s vodou za uvolňování extrémně hořlavých plynů
- R 15/29 Při styku s vodou uvolňuje toxický, extrémně hořlavý plyn
- R 20/21 Zdraví škodlivý při vdechování a při styku s kůží
- R 20/22 Zdraví škodlivý při vdechování a při požití
- R 20/21/22 Zdraví škodlivý při vdechování, styku s kůží a při požití
- R 21/22 Zdraví škodlivý při styku s kůží a při požití
- R 23/24 Toxický při vdechování a při styku s kůží
- R 23/25 Toxický při vdechování a při požití
- R 23/24/25 Toxický při vdechování, styku s kůží a při požití
- R 24/25 Toxický při styku s kůží a při požití
- R 26/27 Vysoce toxický při vdechování a při styku s kůží
- R 26/28 Vysoce toxický při vdechování a při požití
- R 26/27/28 Vysoce toxický při vdechování, styku s kůží a při požití
- R 27/28 Vysoce toxický při styku s kůží a při požití
- R 36/37 Dráždí oči a dýchací orgány
- R 36/38 Dráždí oči a kůži
- R 36/37/38 Dráždí oči, dýchací orgány a kůži
- R 37/38 Dráždí dýchací orgány a kůži
- R 39/23 Toxický: nebezpečí velmi vážných nevratných účinků při vdechování
- R 39/24 Toxický: nebezpečí velmi vážných nevratných účinků při styku s kůží
- R 39/25 Toxický: nebezpečí velmi vážných nevratných účinků při požití
- R 39/23/24 Toxický: nebezpečí velmi vážných nevratných účinků při vdechování a při styku s kůží
- R 39/23/25 Toxický: nebezpečí velmi vážných nevratných účinků při vdechování a při požití
- R 39/24/25 Toxický : nebezpečí velmi vážných nevratných účinků při styku s kůží a při požití
- R 39/23/24/25 Toxický: nebezpečí velmi vážných nevratných účinků při vdechování, styku s kůží a při požití
- R 39/26 Vysoce toxický: nebezpečí velmi vážných nevratných účinků při vdechování
- R 39/27 Vysoce toxický: nebezpečí velmi vážných nevratných účinků při styku s kůží
- R 39/28 Vysoce toxický: nebezpečí velmi vážných nevratných účinků při požití
- R 39/26/27 Vysoce toxický: nebezpečí velmi vážných nevratných účinků při vdechování a při styku s kůží
- R 39/26/28 Vysoce toxický: nebezpečí velmi vážných nevratných účinků při vdechování a při požití
- R 39/27/28 Vysoce toxický: nebezpečí velmi vážných nevratných účinků při styku s kůží a při požití
- R 39/26/27/28 Vysoce toxický: nebezpečí velmi vážných nevratných účinků při vdechování, styku s kůží a při požití
- R 42/43 Může vyvolat senzibilizaci při vdechování a při styku s kůží
- R 48/20 Zdraví škodlivý: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici vdechováním
- R 48/21 Zdraví škodlivý: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici styku s kůží
- R 48/22 Zdraví škodlivý: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici požívá-

	ním
R 48/20/21	Zdraví škodlivý: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici vdechováním a stykem s kůží
R 48/20/22	Zdraví škodlivý: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici vdechováním a požíváním
R 48/21/22	Zdraví škodlivý: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici stykem s kůží a požíváním
R 48/20/21/22	Zdraví škodlivý: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici vdechováním, stykem s kůží a požíváním
R 48/23	Toxický: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici vdechováním
R 48/24	Toxický: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici stykem s kůží
R 48/25	Toxický: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici požíváním
R 48/23/24	Toxický: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici vdechováním a stykem s kůží
R 48/23/25	Toxický: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici vdechováním a požíváním
R 48/24/25	Toxický: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici stykem s kůží a požíváním
R 48/23/24/25	Toxický: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici vdechováním, stykem s kůží a požíváním
R 50/53	Vysoce toxický pro vodní organismy, může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí
R 51/53	Toxický pro vodní organismy, může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí
R 52/53	Škodlivý pro vodní organismy, může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí
R 68/20	Zdraví škodlivý: možné nebezpečí nevratných účinků při vdechování
R 68/21	Zdraví škodlivý: možné nebezpečí nevratných účinků při styku s kůží
R 68/22	Zdraví škodlivý: možné nebezpečí nevratných účinků při požití
R 68/20/21	Zdraví škodlivý: možné nebezpečí nevratných účinků při vdechování a při styku s kůží
R 68/20/22	Zdraví škodlivý: možné nebezpečí nevratných účinků při vdechování a při požití
R 68/21/22	Zdraví škodlivý: možné nebezpečí nevratných účinků při styku s kůží a při požití
R 68/20/21/22	Zdraví škodlivý: možné nebezpečí nevratných účinků při vdechování, styku s kůží a při požití

B) Příloha č. 6 Vyhlášky č. 232/2004 Sb. Seznam standardních pokynů pro bezpečné zacházení (Seznam S-vět)

Jednoduché S-věty

- S 1 Uchovávejte uzamčené
- S 2 Uchovávejte mimo dosah dětí
- S 3 Uchovávejte na chladném místě
- S 4 Uchovávejte mimo obytné objekty
- S 5 Uchovávejte pod (příslušnou kapalinu specifikuje výrobce)
- S 6 Uchovávejte pod (inertní plyn specifikuje výrobce)
- S 7 Uchovávejte obal těsně uzavřený
- S 8 Uchovávejte obal suchý
- S 9 Uchovávejte obal na dobře větraném místě
- S 12 Neuchovávejte obal těsně uzavřený
- S 13 Uchovávejte odděleně od potravin, nápojů a krmiv
- S 14 Uchovávejte odděleně od (vzájemně se vylučující látky uvede výrobce)
- S 15 Chraňte před teplem
- S 16 Uchovávejte mimo dosah zdrojů zapálení - Zákaz kouření
- S 17 Uchovávejte mimo dosah hořlavých materiálů
- S 18 Zacházejte s obalem opatrně a opatrně jej otevírejte
- S 20 Nejezte a nepijte při používání
- S 21 Nekuřte při používání
- S 22 Nevdechujte prach

- S 23 Nevdechujte plyny/dýmy/páry/aerosoly (příslušný výraz specifikuje výrobce)
- S 24 Zamezte styku s kůží
- S 25 Zamezte styku s očima
- S 26 Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc
- S 27 Okamžitě odložte veškeré kontaminované oblečení
- S 28 Při styku s kůží okamžitě omyjte velkým množstvím (vhodnou kapalinu specifikuje výrobce)
- S 29 Nevylévejte do kanalizace
- S 30 K tomuto výrobku nikdy nepřidávejte vodu
- S 33 Proveďte preventivní opatření proti výbojům statické elektřiny
- S 35 Tento materiál a jeho obal musí být zneškodněny bezpečným způsobem
- S 36 Používejte vhodný ochranný oděv
- S 37 Používejte vhodné ochranné rukavice
- S 38 V případě nedostatečného větrání používejte vhodné vybavení pro ochranu dýchacích orgánů
- S 39 Používejte osobní ochranné prostředky pro oči a obličej
- S 40 Podlahy a předměty znečištěné tímto materiálem čistěte..... (specifikuje výrobce)
- S 41 V případě požáru nebo výbuchu nevdechujte dýmy
- S 42 Při fumigaci nebo rozprašování používejte vhodný ochranný prostředek k ochraně dýchacích orgánů (specifikaci uvede výrobce)
- S 43 V případě požáru použijte (uvedte zde konkrétní typ hasicího zařízení. Pokud zvyšuje riziko voda, připojte „Nikdy nepoužívat vodu“)
- S 45 V případě nehody, nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (je-li možno, ukažte toto označení)
- S 46 Při požití okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc a ukažte tento obal nebo označení
- S 47 Uchovávejte při teplotě nepřesahující °C (specifikuje výrobce)
- S 48 Uchovávejte ve zvlhčeném stavu (vhodnou látku specifikuje výrobce)
- S 49 Uchovávejte pouze v původním obalu
- S 50 Nesměšujte s (specifikuje výrobce)
- S 51 Používejte pouze v dobře větraných prostorách
- S 52 Nedoporučuje se pro použití v interiéru na velké plochy
- S 53 Zamezte expozici-- před použitím si obstarajte speciální instrukce
- S 56 Zneškodněte tento materiál a jeho obal ve sběrném místě zvláštních nebo nebezpečných odpadů
- S 57 Použijte vhodný obal, k zamezení kontaminace životního prostředí
- S 59 Informujte se u výrobce nebo dodavatele o regeneraci nebo recyklaci
- S 60 Tento materiál nebo jeho obal musí být zneškodněn jako nebezpečný odpad
- S 61 Zabraňte uvolnění do životního prostředí. Viz speciální pokyny nebo bezpečnostní listy
- S 62 Při požití nevyvolávejte zvracení: okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc a ukažte tento obal nebo označení
- S 63 V případě nehody při vdechnutí přeneste postiženého na čerstvý vzduch a ponechte jej v klidu
- S 64 Při požití vypláchněte ústa velkým množstvím vody (pouze je-li postižený při vědomí)

Kombinované S-věty

- S 1/2 Uchovávejte uzamčené a mimo dosah dětí
- S 3/7 Uchovávejte obal těsně uzavřený na chladném místě
- S 3/9/14 Uchovávejte na chladném, dobře větraném místě odděleně od (vzájemně se vylučující látky uvede výrobce)
- S 3/9/14/49 Uchovávejte pouze v původním obalu na chladném dobře větraném místě, odděleně od ... (vzájemně se vylučující látky uvede výrobce)
- S 3/9/49 Uchovávejte pouze v původním obalu na chladném, dobře větraném místě
- S 3/14 Uchovávejte na chladném místě, odděleně od... (vzájemně se vylučující látky uvede výrobce)
- S 7/8 Uchovávejte obal těsně uzavřený a suchý
- S 7/9 Uchovávejte obal těsně uzavřený, na dobře větraném místě
- S 7/47 Uchovávejte obal těsně uzavřený, při teplotě nepřesahující..... °C (specifikuje výrobce)
- S 20/21 Nejezte, nepijte a nekuřte při používání
- S 24/25 Zamezte styku s kůží a očima
- S 27/28 Po styku s kůží okamžitě odložte veškeré kontaminované oblečení a kůži okamžitě umyjte

	velkým množstvím... (vhodnou kapalinu specifikujte výrobce)
S 29/35	Nevylévejte do kanalizace, tento materiál a jeho obal musí být zneškodněn bezpečným způsobem
S 29/56	Nevylévejte do kanalizace, zneškodněte tento materiál a jeho obal ve sběrném místě pro zvláštní nebo nebezpečné odpady
S 36/37	Používejte vhodný ochranný oděv a ochranné rukavice
S 36/37/39	Používejte vhodný ochranný oděv, ochranné rukavice a ochranné brýle nebo obličejový štít
S 36/39	Používejte vhodný ochranný oděv a ochranné brýle nebo obličejový štít
S 37/39	Používejte vhodné ochranné rukavice a ochranné brýle nebo obličejový štít
S 47/49	Uchovávejte pouze v původním obalu při teplotě nepřesahující °C (specifikuje)

5. Literatura

Bárta M., Dědek V. a kol.: *Návody k laboratorím z organické chemie*. SNTL, Praha 1973.

Pinow J.: *Ber.* 33, 417 (1900).

Skalický M., Pokorný P.: *Chemická laboratorní cvičení II pro 2.ročník SPŠ chemických a s chemickým zaměřením*. SNTL, Praha 1985.

Kamm O., Merve C.S.: *Organic Syntheses*, Vol.1, John Wiley & Sons Inc., New York 1932.

Bárta M., Kurfürst A., Liška F., Pošta A.: *Návody k laboratorím z organické chemie*. VŠCHT, Praha 1991.

Večeřa M., Panchartek J.: *Laboratorní příručka organické chemie*. SNTL/ALFA, Praha 1987.

Gatterman L., Wieland H.: *Die praxis des organischen Chemikers*. Walter de Gruyter, Berlin 1941.

Pospíšil J.: *Cvičení z organické chemie II*. SPN, Praha 1983.

Truka T. a kol.: *Praktikum z organické chemie*. KU, Praha 1989.

Pokorný P., Jíra V.: *Laboratorní cvičení z organické chemie*. SNTL, Praha 1974.

Rejnek J.: *Návody ke cvičení z preparativní organické chemie*. PF, Ústí n.L. 1983.

Pacák J. a kol.: *Chemie pro II.ročník gymnázií*. SPN, Praha 1985.

Pošta A., Fikar J., Hemer I., Liška F.: *Laboratorní technika a bezpečnost práce pro 1. až 4. ročník SPŠCH a škol s chemickým zaměřením*. SNTL, Praha 1981.

Kolský V.: *Laboratorní technika*. PF, Ústí n.L. 1983.

Červinka O., Dědek V., Ferles M.: *Organická chemie*. SNTL, Praha 1982.

Keil B. a kol.: *Laboratorní technika organické chemie*. ČSAV, Praha 1963.