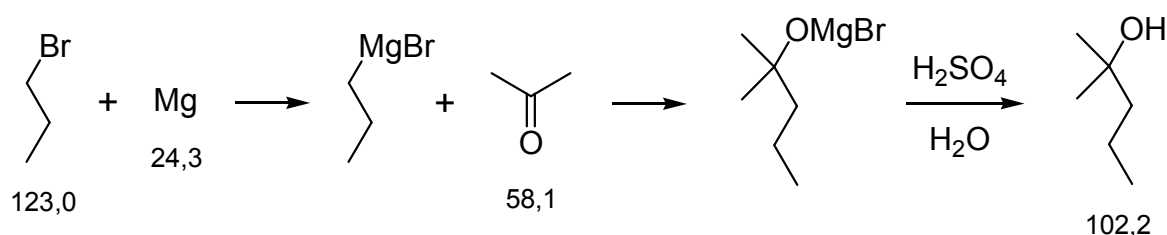


## 2-METHYLPENTAN-2-OL



Chemikálie:

1-bromopropan (bezdový)	0,20 mol ( $\rho = 1,35 \text{ g.cm}^{-3}$ )
hořčík (hoblina)	0,20 mol
aceton (propan-2-on) (bezdový)	0,20 mol ( $\rho = 0,79 \text{ g.cm}^{-3}$ )
diethylether (bezdový)	120 ml
diethylether (nesušený)	80 ml
jod	1 zrnko
chlorid vápenatý (granulovaný)	
kyselina sírová (konc.)	6 ml
síran hořečnatý (bezdový)	

Upozornění:

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

Pracovní postup:

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

*Příprava propylmagnesiumbromidu*

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

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

#### *Reakce propylmagnesiumbromidu s acetonem*

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

Reakční směs nalijeme do dělicí nálevky, spodní vodnou vrstvu (fázi) oddělíme a horní organickou vrstvu uschováme. Vodnou vrstvu nalijeme zpět do dělicí nálevky a extrahujeme 2 x 40 ml nesusušeného diethyletheru (po každé extrakci obě vrstvy oddělíme!). Spojené (tři) organické vrstvy vysušíme síranem hořčnatým a přefiltrujeme přes skládaný filtr do 500 ml kulaté baňky (**sušení i destilaci provádíme v suchých baňkách/aparatuře!**). Ether následně oddestilujeme z vodní lázně o teplotě 55–70 °C. Teplota par u teploměru chladiče by neměla přesáhnout 50 °C.

V destilaci potom pokračujeme po převedení destilačního zbytku do 50 ml kulaté baňky NZ14 opatřené mikrochladičem (magnetické míchání, olejová lázeň). Nejprve jímáme přední frakci do teploty varu 115 °C, pak jímadlo vyměníme za čistou suchou baňku a jímáme hlavní frakci (zaznamenáme při tom rozmezí teploty varu). Čistotu produktu ověříme pomocí plynové chromatografie (teplota kolony 100 °C).

2-Methylpentan-2-ol je bezbarvá kapalina charakteristické vůně, b. v. 121 °C.

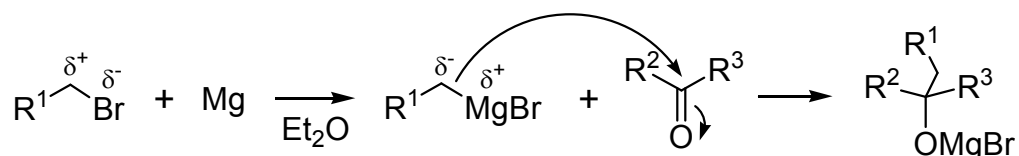
[1] Přebytný hořčík reaguje s kyselinou sírovou za uvolňování vodíku, tento proces však nebrání provedení filtrace.

Orientační časový rozvrh:

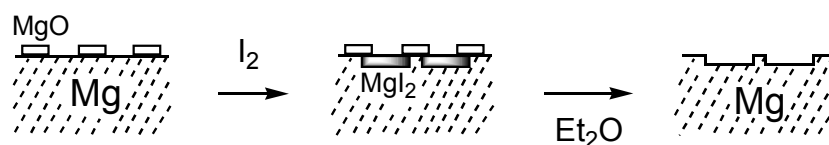
vysušení a příprava aparatury 1 h; příprava a reakce Grignardova činidla 3 h; rozklad reakční směsi, extrakce, sušení, filtrace 2 h; oddestilování diethyletheru, frakční destilace 2 h; celkem 8 h

## KOMENTÁŘ:

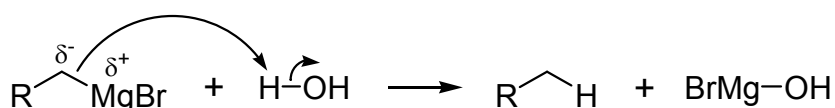
Syntéza 2-methylpentan-2-olu je příkladem přípravy terciárních alkoholů reakcí alkylmagnesiumhalogenidu (Grignardova činidla) s ketonem. Zatímco atom C vázaný na atom Br tvoří *elektrofilní* centrum 1-bromopropanu (elektronegativita  $\chi_{\text{Br}} > \chi_{\text{C}}$ ), tentýž atom C se po vazbě na atom Mg stává *nukleofilním* centrem propylmagnesiumbromidu ( $\chi_{\text{C}} > \chi_{\text{Mg}}$ ). Po této změně polarity pak může dojít k nevratné *nukleofilní adici*  $A_N$  alkylového řetězce na karbonylovou skupinu ketonu za vzniku hořečnatého alkoholátu (McMurry kap. 19.8).



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



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



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

