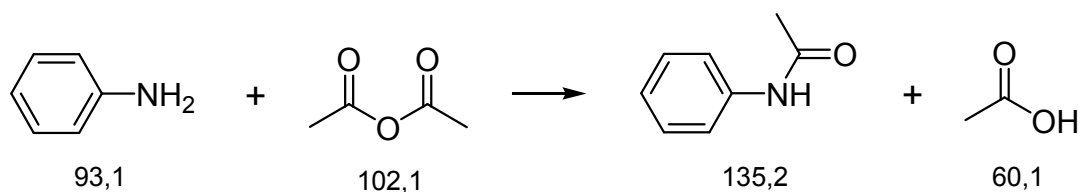


## N-FENYLACETAMID (ACETANILID)



### Chemikálie:

anilin	55 mmol ( $\rho = 1,02 \text{ g.cm}^{-3}$ )
acetanhydrid	75 mmol ( $\rho = 1,08 \text{ g.cm}^{-3}$ )
voda	40 ml

### Pracovní postup:

V magneticky míchané 100 ml Erlenmeyerově baňce (EB) připravíme směs anilinu<sup>[1]</sup> a 40 ml studené vody. Za intenzivního míchání pak po částech přidáme acetanhydrid, přičemž pozorujeme samovolné zahřívání reakční směsi a vylučování krystalického podílu. Reakční směs mícháme ještě 10 min a pak ponecháme obsah baňky vychladnout na laboratorní teplotu (cca 30 min). Vyloučené krystaly odsajeme na fritě a z filtračního koláče vymačkáme pomocí obrácené skleněné zátky matečný roztok.

Získaný surový produkt překrystalizujeme z vody: V 500 ml EB uvedeme k mírnému varu cca 200 ml vody.<sup>[2]</sup> Ve 250 ml EB za intenzivního míchání uvedeme k varu také suspenzi produktu v cca 50 ml vody – surový produkt ve vroucí vodě taje a vytváří olejovitou fázi. Ke vzniklé nehomogenní směsi následně pomalu a po malých dávkách přidáváme vroucí vodu, aby vznikl homogenní roztok.<sup>[3]</sup> Acetanilid, který se vyloučil po ochlazení roztoku ve formě bílých destičkovitých krystalů, odsajeme, vysušíme na filtračním papíru při laboratorní teplotě (cca 1 den) a stanovíme teplotu tání.

Acetanilid je bílá krystalická látka, t. t. 114–116 °C.

[1] Do předem zvážené reakční baňky odměříme anilin objemově a jeho skutečné množství následně určíme vážením.

[2] Provádíme na elektromagnetické míchačce s vyhříváním nastaveným na maximum.

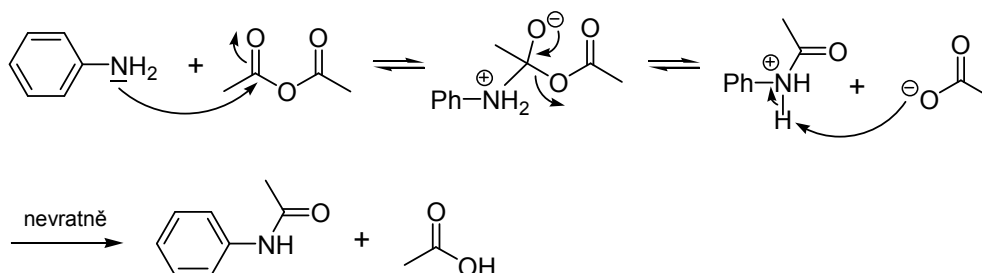
[3] Ke konci je nutné věnovat pozornost rozpuštění již jen drobných kapiček produktu ulpělých na stěnách EB.

### Orientační časový rozvrh:

příprava aparatury 0,5 h; provedení reakce 0,5 h; čisticí operace 1 h; celkem 2 h

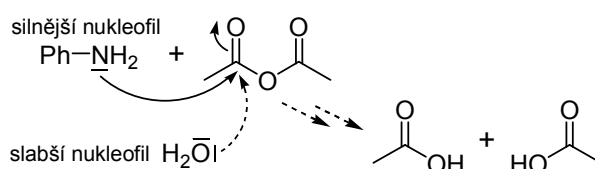
## KOMENTÁŘ:

Syntéza acetanilidu je příkladem přípravy amidů kyselin acylací aminů. Mechanismus této *acylové nukleofilní substituce*  $S_{NAc}$  (McMurry kap. 21.2) spočívá ve dvou vratných krocích následovaných krokem nevratným. Reakce je tedy celkově *nevratná* (srovnejte s kysle katalyzovanou esterifikací, která je celkově *rovnovážná* – všechny její kroky jsou vratné).



Vratnost prvního kroku, kterým vzniká tetraedrický intermediát, spočívá v možnosti zpětného odstoupení původního nukleofilu (anilinu), který nyní nese kladný náboj. Vratnost druhého kroku je v principu možná díky aktivaci vazby  $\text{C}=\text{O}$  skupinou  $\text{PhNH}_2^+$  (záporný indukční efekt) pro zpětnou nukleofilní adici acetátového iontu. Poslední krok je však již nevratný, protože vznikající slabá kyselina (octová) prakticky nemůže zpětně protonovat vznikající slabou bázi (amid).

Pokud by anilin a acetanhydrid reagovaly bez přítomnosti rozpouštědla, exotermicita reakce by byla podstatně vyšší (rychlejší reakce v koncentrovaném stavu) a vzniklý pevný produkt by se špatně získával z reakční baňky. Vhodné rozpouštědlo také umožňuje lepší rozptýlení (disipaci) reakčního tepla a vznik suspenze produktu, se kterou se lépe pracuje. V tomto případě jako rozpouštědlo postačí voda (organické reakce se však většinou provádějí v organických rozpouštědlech!). Přestože voda může acetanhydrid hydrolyzovat, je tato nežádoucí vedlejší reakce velmi pomalá ve srovnání s reakcí anilinu, který je silnějším nukleofilem než voda (v tomto případě nukleofilita závisí na elektronegativitě příslušného centrálního atomu,  $\chi_{\text{N}} < \chi_{\text{O}}$ ).



Krystalizace produktu je v tomto případě založena na velkém rozdílu v jeho rozpustnosti ve vodě při  $100\text{ }^\circ\text{C}$  ( $3,5\text{ g} / 100\text{ ml}$ ) a při pokojové teplotě ( $0,5\text{ g} / 100\text{ ml}$ ). *Nasyčený* roztok připravený za vyšší teploty se po ochlazení stává roztokem *přesyceným*, ze kterého se vyloučí pevná fáze (krystaly) za vzniku nového (méně koncentrovaného) nasyceného *matečného* roztoku.