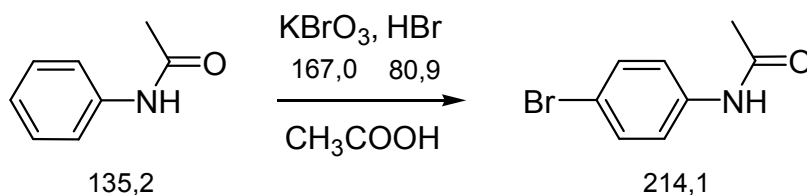


***N*-(4-BROMFENYL)ACETAMID (BROMACETANILID)**



Chemikálie:

<i>N</i> -fenylacetamid (acetanilid)	15 mmol
bromičnan draselný	5 mmol
kyselina bromovodíková (48% vodný roztok)	25 mmol ($\rho = 1,49 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
kyselina octová	20 ml
thiosíran sodný (5% vodný roztok)	25 ml
voda	25 ml
ethanol	max. 25 ml

Pracovní postup:

K roztoku acetanilidu a bromičnanu draselného v kyselině octové v magneticky míchané 50 ml kulaté baňce NZ14, opatřené Y nástavcem s příkapávací nálevkou a zpětným (Dimrothovým) chladičem, za míchání přidáme kyselinu bromovodíkovou. Reakční směs mícháme 1 hod, poté ji nalijeme do 200 ml vody v Erlenmeyerově baňce a vzniklou suspenzi mícháme dalších 30 min. Sraženinu odsajeme na fritě a promyjeme roztokem thiosíranu sodného a vodou. [1]

Získaný produkt překrystalizujeme z ethanolu: produkt předložíme do magneticky míchané 50 ml kulaté baňky NZ14, opatřené Y nástavcem s příkapávací nálevkou a zpětným chladičem. Z příkapávací nálevky přidáme cca 5 ml ethanolu a vzniklou suspenzi zahříváme na olejové lázni (cca 85 °C) k mírnému varu. Do vroucí směsi pomalu a po kapkách přidáváme další ethanol, aby vznikl čirý homogenní roztok. Případný zákal, způsobený přítomností anorganických látek, odstraníme filtrací za horka přes malý smotek vaty v nálevce vyhřáté v sušárně. Bromacetanilid, který se po ochlazení roztoku pozvolna vyloučil ve formě bílých vějířkovitých krystalů, odsajeme, vysušíme na filtračním papíru při laboratorní teplotě (alespoň 4 hod) a stanovíme teplotu tání.

N-(4-Bromfenyl)acetamid je bezbarvá krystalická látka, t. t. 167–168 °C.

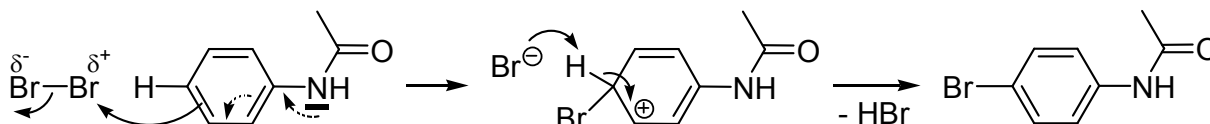
[1] Tímto způsobem odstraníme z produktu případný zbytek volného Br_2 redukcí na Br^- a vymytím vodou.

Orientační časový rozvrh:

příprava aparatury 0,5 h; provedení reakce 1 h; izolace surového produktu 1 h; krystalizace 1 h; sušení čistého produktu 4 h (nejlépe přes noc); celkem 7,5 h

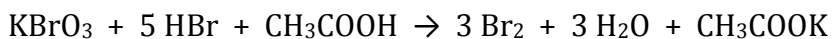
KOMENTÁŘ:

Syntéza bromacetanilidu je příkladem halogenace aromatického cyklu. Tato reakce patří mezi *aromatické elektrofilní substituce* S_EAr (McMurry kap. 16) a spočívá ve dvou krocích – adice elektrofilu Br^+ na *aromatické* (benzenové) jádro za vzniku *nearomatického* cyklohexadienylového karbokationtu, následovaná eliminací H^+ , kterou je aromatický charakter opět obnoven. Elektronově a stericky nejstabilnější karbokation vzniká při adici elektrofilu Br^+ do polohy *para* k amidovému atomu N (amidový N stejně jako aminový N dirigují vazbu elektrofilů do poloh *ortho* a *para*).



Uvolnění elektrofilu Br^+ z molekuly Br_2 se obvykle katalyzuje přidavkem Lewisovy kyseliny, např. $FeBr_3$, která vazbu $Br-Br$ polarizuje (McMurry str. 530–531). Benzenové jádro acetanilidu je ale díky částečné delokalizaci ne vazebného elektronového páru atomu N dostatečně elektronově bohaté (viz schéma) a může reagovat s Br_2 i bez katalýzy.

Potřebný Br_2 je zde generován *in situ*, tedy přímo v reakční směsi, synproporcionační reakcí bromičnanu a bromovodíku v kyselině octové. Bylo by možné přidat Br_2 do reakční směsi přímo, ale jeho generování *in situ* umožňuje vyhnout se nepříjemné manipulaci s látkou, která je toxická, žíravá, dýmavá a špatně se odměřuje.



Poměr látkových množství reaktantů uvedený v návodu k této práci přesně odpovídá stechiometrii obou reakcí (generování Br_2 a následná bromace acetanilidu), tedy 5 mmol $KBrO_3$ + 25 mmol HBr poskytne $3 \times 5 = 15$ mmol Br_2 potřebného pro bromaci 15 mmol acetanilidu. Vedlejším produktem bromoční reakce je však dalších 15 mmol HBr (viz reakční mechanismus), proto by teoreticky stačilo do reakční směsi na začátku přidat jen $26 - 15 = 11$ mmol HBr (tedy méně než polovinu předepsaného množství).

Přidavkem reakční směsi (cca 25 ml) k velkému množství vody (200 ml) dochází k výraznému zvýšení polaroty prostředí, ve kterém se pak o dosti méně polární produkt špatně rozpouští, a proto se vyloučí ve formě krystalů.

Snížení rozpustnosti látky při změně polaroty rozpouštědla (přídavek rozpouštědla opačné polaroty) nebo při snížení teploty roztoku jsou dvěma nejčastějšími principy využívanými při krystalizacích.

Tato práce používá oba přístupy – produkt vyloučený přidavkem vody (změna polaroty) je následně rekrystalizován snížením teploty jeho nasyceného roztoku v horkém ethanolu. Princip krystalizace z ethanolu je stejný jako u krystalizace z vody, která byla použita při přečištění výchozího acetanilidu. V případě práce s horkým hořlavým organickým rozpouštědlem je však nutné pracovat v krystalizační aparatuře místo jednoduché otevřené Erlenmeyerovy baňky.