

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Katedra obecné a anorganické chemie

Návody
pro laboratorní cvičení z předmětu

CHEMIE ORGANOKOVOVÝCH SLOUČENIN

(Jen pro vnitřní potřebu katedry)
Druhé, doplněné a rozšířené vydání.

Sestavili: Doc.Ing. Milan Nádvorník, CSc.

Doc.Ing.Karel Handlář, CSc.

Pardubice 2000

CHEMIE ORGANOKOVOVÝCH SLOUČENIN

Obsah: 1. Práce v inertní atmosféře

1.1. Linka vakuum - inertní plyn

1.2. Technika Schlenkových nádobek

2. Sušení

2.1. Sušení tuhých látek

2.2. Sušení plynů

2.3. Sušení kapalin (sušení a deoxidace rozpouštědel)

3. Úlohy: 1. Příprava tetrafenylstannanu

2. Příprava tetramethylstannanu

3. Příprava tetravinylstannanu

4. Příprava halogenidů alkyl(aryl)cíničitých Kočeškovovou reakcí

5. Příprava halogenidů benzylcíničitých

6. Příprava trifenylfosfanu

7. Příprava tributylstibanu

8. Příprava ferrocenu a jeho reaktivita

9. Příprava titanocendichloridu

10. Příprava benzofenonu.

11. Příprava hexabutyldistannoxanu

12. Příprava EtBr, i-PrCl a c-HxCl

13. Příprava tetraethylstannanu.

14. Příprava tris(cyklohexyl)stannylchloridu

15. Příprava derivátů 2-propylcíničitých.

1. Práce v inertní atmosféře :

V mnoha soudobých oblastech chemie, zejména pak v chemii koordinačních, organokovových a organometaloidních sloučenin, se s ohledem na reaktivitu připravovaných a studovaných sloučenin příp. meziproductů neobejdeme bez experimentální techniky zajišťující inertnost reakčních prostředí včetně manipulace s látkami a jejich skladování. Jedná se zejména o vyloučení přístupu kyslíku, vodní páry a oxidu uhličitého, v některých případech dokonce i dusíku ev. vodíku. Toho lze dosáhnout použitím vhodného inertního plynu jako ochranné atmosféry.

V omezeném počtu případů ochrannou atmosféru vytváří plyn, který se při reakci vyvíjí nebo vzniká tepelným rozkladem látky. Jako příklad lze uvést vodík vznikající při redukcích "nascentním vodíkem" rozpouštěním neušlechtilého kovu ve vhodné kyselině nebo zásadě nebo oxidy uhlíku vznikající při termickém rozkladu šřavelanu cínatého. Unikající plyn posléze vytěsni vzduch, jehož zpětné difuzi je třeba vhodným experimentálním opatřením zabránit. Nejjednodušší je použít tzv. Bunsenův ventil, který vznikne z několikacentimetrového kousku pryžové hadičky podélným naříznutím žiletkou v délce okolo 1 cm, nasazením na odvodní trubičku v zátce a uzavřením druhého konce hadičky kouskem skleněné trubičky. Naříznutou štěrbinou v hadičce uniká přetlak vznikajícího plynu, po zániku přetlaku se štěrbinu samovolně uzavírá. Další možností je použití rtuťového zpětného (jednosměrného) ventilu, který opět umožňuje odvod vznikajícího plynu, ale brání zpětnému průchodu vzduchu, a to i při vzniku mírného podtlaku v aparatuře. Vrstva rtuti ve ventilu (obr.1) přitlačuje zabroušenou kruhovou skleněnou destičku nebo plovák k přívodní trubičce. Použití rtuťového zpětného ventilu je výhodné i v těch případech, kdy v aparatuře udržujeme inertní atmosféru pomalým průtokem inertního plynu. Nevýhody průtokového způsobu udržování inertní atmosféry jsou však tyto:

- a) vytěsňování vzduchu z aparatury prováděním inertního plynu nemusí být dokonalé,
- b) i dočištěvaný inertní plyn přináší s sebou stále nové a nové, byť malé množství nečistot,
- c) při práci s organickými rozpouštědly unáší inertní plyn s sebou jejich páry a reakční směs se tak postupně zahušťuje odpařováním (při dlouhodobých operacích a intenzivním průtoku plynu se může reakční směs odpařit do sucha).

Některé manipulace s reaktivními, citlivými látkami se provádějí v tzv. rukavicových (suchých) boxech různé konstrukce. Typický příklad je znázorněn na obr.2 a podrobně popsán v literatuře [1] spolu s řadou dalších cenných námětů pro práci v inertní atmosféře. V zařízeních tohoto typu (dry-box, glove-box) bývá často vysoká spotřeba inertního plynu a problematická míra vyloučení vzdušného kyslíku, protože z konstrukčních důvodů (tvar, použitý materiál stěn, problematická těsnost) často nebývá možno pracovní a přestupní komoru před napuštěním

inertním plynem dobře evakuovat. Vyslovenou improvizací nepoužitelnou pro vysoce citlivé látky je pak manipulace s látkami v "polyethylenovém pytli": do PE folie se zasunou z obou stran ruce v gumových rukavicích a folie se na předloktí utěsní společně s přívodem inertního plynu z ocelové lahve. Prostor pro manipulaci, v němž je připraveno nádobí, pomůcky a látka, se přiměřeně vyfouká inertním plynem a pak se co nejrychleji provedou potřebné manipulace s látkou.

Vybrané operace s některými typy látek lze provádět v zatavených, nejčastěji evakuovaných ampulích, viz např. [2]. Použití ampulí, tak jak je v citované literatuře popsáno, je materiálově i experimentálně velmi náročné, jedná se vlastně o nádobí na jedno použití. Umožňuje však práci s vysoce citlivými látkami tam, kde nedostatečná těsnost kohoutů a zábrusů neumožňuje dlouhodobější použití nízkých tlaků, potřebné např. pro sublimace. Kvalitní, přiměřeně vysoké vakuum je vlastně nejdokonalejším inertním prostředím.

V dávnější minulosti byla v souvislosti s přípravou mnoha na vzduch citlivých sloučenin popsána řada originálních, často velmi složitých a náročných jednotlivých aparatur. V posledních desetiletích se pro preparativní účely při práci s množstvím látek řádově v desetinách až desítkách gramů na většině pracovišť prosazuje použití linek vakuum - inertní plyn ve spojení se stavebnicovou technikou Schlenkových nádobek [3,4,5]. Popisu těchto technik budou proto podrobněji věnovány následující subkapitoly.

1.1. Linka vakuum-inertní plyn

Zařízení slouží k přípravě a rozvodu dočištěného a dosušeného inertního plynu. Typické složení linky je znázorněno na obr.3. Jako inertní plyn se běžně používá tzv. žárovkový dusík. Je-li jeho reaktivita nežádoucí (např. tvorba nitridů s lithiem), používáme argon. Použitý plyn se dočišťuje od zbytků kyslíku průchodem vrstvou katalyzátoru, kterým bývá obvykle vysoce aktivní měděný katalyzátor, nanesený na nosiči. Příkladem je komerčně dodávaný katalyzátor BTS [6]. Do aktivního stavu se převádí redukcí vodíkem zředěným inertem při teplotách 120-140°C; vodíkem se rovněž regeneruje. Trubice s katalyzátorem je proto uzpůsobena k vyhřívání topnou spirálou a opatřena trojcestným kohoutem, jímž se přebytek vodíku spolu se vznikající vodní parou odvádí mimo koncovou část linky, nejlépe do odtahu. Zbytkové vlhkosti se inertní plyn zbavuje v sušících trubiciích s tuhým KOH a s oxidem fosforečným naneseným na skelné vatě nebo jiném vhodném nosiči (např. SICAPENT od firmy Merck-Chemikalien). Místo P₂O₅ se v koncovém stupni dosušení dá použít molekulových sít, která je možno regenerovat ohřevem přes stěnu sušící trubice. Vakuum ve druhé části linky zajišťují běžné olejové rotační vývěvy poskytující tlak nižší než 200 Pa. Ochranu vývěvy před

parami rozpouštědel a těkavých látek zajišťuje nejlépe soustava dvou vymrazovacích jímadel chlazených kapalným dusíkem. V takovém případě lze vakuovou část linky použít přímo i k odpařování roztoků za sníženého tlaku (obr.4). Případná kombinace olejové rotační vývěvy s vývěvou difusní umožňuje práce až do oblasti 10^{-1} až 5×10^{-2} Pa a podle potřeby špičkovou kvalitu sušení preparátů nebo efektivní provádění vakuových sublimací. Rozvod vakua a inertního plynu umožňuje sada dvoucestných kohoutů, od nichž lze ohebnými, nejlépe průhlednými, za nízkého tlaku tvarově stálými PVC- eventuálně PE - hadicemi zajistit spojení s jednotlivými částmi aparatur. Sestavená aparatura nebo její připojovaná část se evakuuje a poté naplní inertním plynem až do mírného přetlaku. Tento postup se ještě alespoň jednou opakuje. Zařízení linky uvedené na obr. 3 a 4 může být vhodnými cestami zjednodušeno. Tak např. použití jehlového ventilu s rotametrem indikujícím rychlost průtoku inertního plynu umožní vynechat promývačku s kyselinou sírovou a pojistky. Vlastní operace s použitím linky vakuum - inertní plyn se provádějí obvykle za mírného přetlaku inertního plynu v aparatuře (pod "polštářem" inertního plynu), a sice 3-6 kPa (20-40 Torr). Brání se tak zejména difuzi vzduchu eventuálními netěsnostmi a současně se minimalizuje přívod nečistot samotným inertním plynem. S ohledem na přetlak v aparatuře je nutné její součásti zajistit proti rozpojení manžetami eventuálně natavenými skleněnými háčky a kovovými pružinkami, případně pryžovými prstenci. Některé operace, např. destilaci, je možné provádět v mírném průtoku inertního plynu za nulového přetlaku. Pak je třeba aparaturu zajistit proti zpětné difuzi vzduchu, nejlépe rtuťovou pojistkou, fungující jako zpětný ventil, zapojenou na odvod plynu (např. na alonž destilační aparatury).

1.2. Technika Schlenkových nádobek

Původní Schlenkovy baňky byly postupně přeměněny na baňky se zábrusy a kohouty, umožňující stavebnicové uspořádání aparatur. Většinou je užíváno nádobí se zábrusy NZ 14. Pro speciální účely, zejména pro práci s většími kvanty látek, též nádobí se zábrusy NZ 29. Nejběžnější typy součástí pro sestavování aparatur pro práci v inertní atmosféře jsou uvedeny na obr.5-15.

V sestavených aparaturách lze provádět většinu základních operací. Řadu zobrazených součástí lze současně použít i v kombinaci s běžně dostupným laboratorním nádobím. Jsou to zejména zábrusy s kohouty (obr.12a), jimiž lze zajistit přívod inertního plynu do vícehrdlých baněk, příp. chladiče, a redukce s kohouty (obr.10), jimiž lze z obyčejných děliček improvizovat objemnější Schlenkovy děličky, případně zajistit přívod inertního plynu do jednohrdlých baněk. Kromě součástí uvedených na obrázcích se využívají zábrusové zátky a čepičky a řada dalších drobných součástí.

STRUČNÝ POPIS JEDNOTLIVÝCH OPERACÍ:

Manipulace s rozpouštědly:

Rozpouštědlo se nadestiluje přímo do Schlenkovy baňky, děličky nebo vícehrdlé baňky, případně se k přelití pod inertem použije vhodného ohybu se zábrusy (obr.12b). Je možno též odebírat rozpouštědlo ze zásobní lahve opatřené redukcí (obr.10) pomocí pipet (s balonkem nebo s přitaveným zábrusovým pístem) vypláchnutých inertním plynem.

Míchání:

V malých Schlenkových baňkách provádíme míchání nejlépe magnetickými míchadly zatavenými v teflonu; v preparativním měřítku se používají zábrusová míchadla v dobře těsnících zábrusových vodítkách.

Dekantace:

Při dobrém odlučování tuhé a kapalně fáze lze kapalinu odlévat prostřednictvím nástavců (obr.12c) do další Schlenkovy nádoby, a to zejména tehdy, není-li matečný louch příliš cenný, eventuelně příliš citlivý na vzduch. Jinak lze k odlití použít mezikusů s kohouty (obr.11) a vhodných ohybů (obr.12b).

Filtrace:

Při odstraňování malých množství sraženin z roztoků látek lze u nepříliš citlivých látek využít nástavců pro filtraci (obr.12c), do jejichž hrdla se vloží smotek vhodného filtračního materiálu (např. skelné vaty, celulózy apod.). Obdobně lze roztok přefiltrovat i s použitím mezikusů s kohouty (obr.11). Pro většinu ostatních účelů jsou užívány Schlenkovy baňky s fritou (obr.8a), na nichž je možno provést též promytí odfiltrovaného preparátu rozpouštědlem nebo směsí rozpouštědel přidanou z děličky.

Extrakce a rekrystalizace:

Používají se Schlenkovy baňky s fritou bez dolního kohoutu (obr.8b), případně s postranní trubici umožňující průchod par rozpouštědla a kontinuální extrakci. Bez této postranní trubice nebo s použitím frity, podle obr.9 - se zábrusy s vrtáním o průměru 5-6 mm, se extrakce provádí diskontinuálně: rozpouštědlo se nadestiluje póry frity nad fritu, pak se odstraní topná lázeň a chladnutím vzniklý podtlak přefiltruje vzniklý extrakt do baňky. Po vykrytí preparátu jej lze odfiltrovat druhou stranou frity (obr.9), vydestilovaným malým množstvím rozpouštědla vykryt a za sníženého tlaku usušit.

Odpařování roztoků (zahušťování ke krystalizaci):

Zfiltrovaný roztok se odpařuje nejlépe za sníženého tlaku a za intenzivního míchání magnetickým míchadlem (brání se tak utajenému varu). Páry rozpouštědla se odvádějí do vymrazovací baňky (obr.13) chlazené směsí tuhý oxid uhličitý - ethanol nebo kapalným dusíkem. Je-li linka vakuum-inertní plyn vybavena na straně vakua dvěma dostatečně dimenzovanými rozebratelnými chladicími prsty, chlazenými kapalným dusíkem nebo vzduchem, lze menší objemy roztoků odpařovat za sníženého tlaku i bez použití vymrazovací baňky.

Sušení:

Dobře promytý, oddekantovaný nebo odfiltrovaný preparát se suší nejlépe přímo ve Schlenkově baňce nebo fritě za sníženého tlaku.

Manipulace s tuhými látkami:

Podle povahy preparátu je často potřeba seškrabat jej se stěn nádoby nebo frity a eventuálně rozmělnit hrubší kusy skleněnou tyčinkou nebo vhodnou špachtlí, a to pod výrazným nátokem inertního plynu. Pak je obvykle vhodné dosušení, opět za sníženého tlaku.

Pro preparativní účely nebo do Schlenkových zásobníků (obr. 6a,b) se tuhé látky přesypávají s použitím vhodných ohybů (obr. 12b). Pro analytické účely se do předem zvážených ampulí přesypávají látky s použitím vhodných přechodových kusů, k nimž se ampule připojí pomocí odřezku vhodné hadice (PVC, PE) způsobem "sklo na sklo" (obr.15a,b), nebo s použitím "pavoučku" převlečným způsobem (obr.15c). Tak se umožní nejen kvalitnější zátav, ale rovněž zamezí zkreslení výsledků analýzy produkty pyrolýzy látky na stěnách ampule. Zátavování ampulí se provádí obvykle za nulového přítoku inertního plynu. Toho se docílí uzavřením přívodu inertního plynu do sestavy (desky) s dvoucestnými kohouty na lince vakuum - inertní plyn a otevřením kohoutu, který umožňuje odvod plynu z "desky" přes bublačku do okolí; teprve pak začneme se zátavem. V ostatních případech lze zátavování ampulí provést za sníženého tlaku.

Destilace:

Tuto operaci lze provádět pod inertním plynem často pouhým připojením přívodu inertního plynu na alonž či hlavu destilační kolony (případně zpětný chladič). Při zahřevu vznikající přetlak inertního plynu se odpouští opatrně přes bublačku do okolí, po ustálení varu se ponechá přetlak 2-6 kPa. Lze též inertní plyn zvolna přivádět do varné baňky a odvádět alonží přes rtuťovou pojistku (zpětný ventil). Při destilaci za sníženého tlaku se osvědčuje přivádět inertní plyn kapilárou.

Sublimace za nízkých tlaků:

Účelný sublimátor je nakreslen na obr.14. V průběhu sublimace jsou oba postranní zábrusy uzavřeny zátkou a čepičkou. Po sublimaci se sublimátor otočí o 90°. Jedním z obou hrdel lze pak pod výrazným nátokem inertního plynu přesublimovanou látku špachtlí seškrábat s chladícího prstu do podstaveného Schlenkova zásobníku a po odstranění chladícího prstu lze seškrábat látku případně i se stěn sublimátoru.

Poznámky:

K základním předpokladům úspěchu práce v inertní atmosféře patří vedle potřebné dávky zkušeností a pečlivého promyšlení jednotlivých operací před jejich prováděním též použití takového nádobí, které je opatřeno kvalitními zábrusy a kohouty. Ty pak je třeba mazat kvalitními mazadly, nejlépe speciálními silikonovými tuky a vazelinami určenými pro práci ve vakuu. Přesto bývá mazadlo vymýváno z kohoutů rozpouštědly a zřejmě teprve širší aplikace tetlonových jader kohoutů a jejich normalizace odstraní vznikající obtíže.

2. Sušení

Pod pojem sušení zahrnujeme operace, při nichž v širším slova smyslu odstraňujeme menší množství cizí kapaliny nebo jejích par z látek pevných, kapalných nebo plynných. V užším slova smyslu mluvíme o sušení jen jako o odstraňování vody nebo vodní páry. Voda, které se sušením zbavujeme, představuje určitý druh reaktivní nečistoty. Při práci s látkami citlivými na vlhkost nebo při jejich přípravě by nedokonalé vysušení výchozích látek, rozpouštědel příp. i inertního plynu zajišťujícího netečnou atmosféru vedlo k získání látky značně znečištěné produkty rozkladu, k výraznému snížení výtěžku, příp. k úplnému neúspěchu syntézy.

K odstraňování vlhkosti se používá řada sušiv, které lze podle způsobu interakce s poutanou vodou rozdělit do několika skupin:

A. Sušiva působící chemicky:

a) sušiva poutající vodu jako vodu hydrátovou a jsou regenerovatelná např.

CaCl_2 , Na_2SO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ apod.

b) sušiva reagující s vodou ; regenerace není proveditelná, např.

P_4O_{10} , Na, CaH_2 apod.

B. Sušiva působící fyzikálně-chemicky:

Poutají vodu adsorpcí příp. chemisorpcí; patří sem zejména silikagel, oxid hlinitý a molekulová síta. Vlhkost je poutána povrchem a póry sušiva a sušivo bývá za zvýšené teploty event. i sníženého tlaku regenerovatelné. Molekulová síta představují synteticky připravované hlinitokřemičitany, jejichž základní tetraedrické jednotky jsou uspořádány tak, že uvnitř jejich struktury vznikají kubooktaedrické dutiny vhodných rozměrů. V těchto dutinách dochází k absorpci molekul přiměřených fyzikálních vlastností (velikost, dipólmoment). Sortiment, vlastnosti a podmínky regenerace molekulových sít jsou popsány v literatuře [7]. S ohledem na uvolňování vodní páry za sníženého tlaku nejsou tato sušiva většinou použitelná při sušení látek za vakua.

V tabulce I je uveden přehled běžných sušiv a jejich vlastností. Výběr sušiv je nezbytné volit s ohledem na chemické vlastnosti sušených látek.

2.1. Sušení tuhých látek

Látky stálé na vzduchu a při zvýšené teplotě lze sušit v sušárnách. Citlivějšího ohřevu docílujeme použitím infralamp. Šetrnější a dokonalejší vysušení se provádí v exsikátorech, které lze ke zvýšení rychlosti a účinku sušení evakuovat. Kombinace sušících účinků zvýšené teploty, vakua a sušiva lze docílit v Abderhaldenově přístroji (sušící "pistole").

2.2. Sušení plynů

Sušené plyny se provádějí vrstvou sušiva vhodné zrnitosti nasypaného v sušící trubici event. věži. Prášková sušiva je vhodné nanést na vhodný nosič (např. P_2O_5 na skelnou vatu). Plyny lze též provádět kapalnými sušivými (např. konc. H_2SO_4) v plynových promývačkách různých rozměrů příp. konstrukce. Výběr a vhodnost sušiva závisí na chemických vlastnostech sušeného plynu. Zvláště účinnou metodou sušení nízkotroucích plynů je vymrazení vodní páry, nejlépe kapalným dusíkem ($-196^\circ C$), případně i chladicí směsí ethanol - tuhý CO_2 . Plyn se provádí chladícím prstem ponořeným do termosky s chladičem.

2.3. Sušení kapalin [8, 9]

Sem patří zejména sušení rozpouštědel, které má zásadní preparativní význam a je předpokladem úspěšnosti řady syntéz. Provádí se buď ve statickém uspořádání, kdy se kapalina se sušivem nechá stát nebo protřepává, nebo se vaří pod zpětným chladičem, poté se odlije, odfiltruje nebo oddestiluje; nebo v dynamickém uspořádání, kdy se sušená kapalina nechá zvolna protékat

sloupcem sušiva (obvykle regenerovatelná molekulová síta) nasypaným v trubici či koloně vhodných rozměrů (např. průměr 25 mm, délka 600-1500 mm) [obr.16].

Ani sušivo, ani produkty jeho interakce s vodou nemají být v kapalině příliš rozpustné. To platí i tehdy, je-li kapalina po skončení sušení oddestilována. Běžně užívaná činidla (CaCl_2 , K_2CO_3 , Na_2SO_4 apod.) dosahují jen středních účinků sušení. Použití alkalických kovů, zejména Na, vyžaduje úzkostlivě zachovávat bezpečnostní předpisy, jak při použití sušiva samotného, tak při skladování, případně likvidaci sodíkových zbytků. Pro zvýšení účinku sušení sodíkem a jeho dokonalejší využití se osvědčuje jeho formování lisem na sodíkový drát.

Použití molekulových sít 3 a 4 Å (0,3 a 0,4 nm velikosti pórů) dosahujeme u většiny sušených kapalin vysušení pod hodnotu 0.01% vody. Příklady ukazuje tabulka II.

Kromě sušení kapalin s použitím sušiv je sušení ve vybraných případech možné též azeotropickou destilací. Vlhkost se odstraňuje ve formě níževroucí azeotropické směsi s přidaným benzenem nebo toluenem, nebo bez přísad, tvoří-li kapalina s vodou azeotropickou směs sama (např. CCl_4). Destiluje se přes vhodnou účinnou destilační kolonu s nástavcem pro azeotropickou destilaci dokud přechází separující se dvoufázová směs; vodná fáze se odpouští.

V tabulce III. je uvedena charakteristika běžných rozpouštědel, jejich vlastnosti a podmínky sušení.

Příklady sušení rozpouštědel:

Ether a tetrahydrofuran:

1,75 l etheru nebo THF se zahřívají v baňce o objemu 2 l s 20 g CuCl k varu pod zpětným chladičem pro odstranění peroxidů, poté se rozpouštědlo predestiluje a nechá se za občasného protřepávání stát se 100 g KOH do druhého dne. Po odlití se přidá čerstvý podíl 100 g KOH a 1/2 hodiny se zahřívá k varu pod zpětným chladičem, opět se predestiluje. K rozpouštědлу se nalisuje čerstvý sodíkový drát (ca 2 m) a nechá se 1-2 dny stát pod chlorkalciovým uzávěrem (únik H_2). Před použitím se predestiluje s přísadou 2 g LiAlH_4 na 1 litr rozpouštědla, podle potřeby v inertní atmosféře. Čistý diethylether má b.v. $34,5^\circ\text{C}$, tetrahydrofuran 66°C .

Při stání nad Na se údajně peroxidy v žádném z obou rozpouštědlech netvoří, v každém případě je vhodné rozpouštědla přechovávat v temnu a eventuálně pod inertem; po predestilování s LiAlH_4 , kterým se rovněž peroxidy redukují, raději spotřebovat.

Benzen :

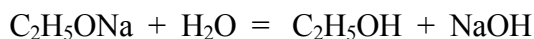
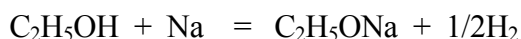
Toto rozpouštědlo lze předsušit azeotropickou destilací a dosušit sodíkem.

Do jednolitrové baňky se předloží zhruba 700 ml benzenu a pomalu se destiluje s použitím topného hnízda. Oddělí se první kalný podíl obsahující většinu vlhkosti. Po částečném vychladnutí se sestupný chladič sejme a k benzenu se přidá 3-5 g sodíku nakrájeného na tenké plátky nebo 20-30 cm sodíkového čerstvě připraveného drátu. Na baňku se nasadí zpětný chladič s chlorkalciovým uzávěrem a směs se 2-3 hodiny refluxuje. Poté se zpětný chladič nahradí dobře vysušeným sestupným chladičem opatřeným rovněž chlorkalciovým uzávěrem a suchý benzen se oddestiluje do zábrusové Erlenmeyerovy baňky objemu 500 ml. Látka má bod varu 80°C (za standardního tlaku).

Sodíkové zbytky se skladují v určené nádobě nebo se velmi obezřetně likvidují postupnými přídávky ethanolu.

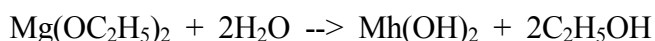
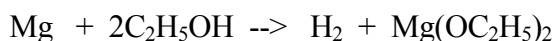
Methanol a ethanol :

Předsušení těchto nejčastěji používaných alkoholů se provádí jejich částečným převedením na alkoholáty působením sodíku:



Množství použitého sodíku volíme do 5% hmotnosti použitého alkoholu. Sodík přidáváme nakrájený na plátky po částech, nejlépe pod zpětným chladičem, v dobře táhnoucí digestoři. Po rozpuštění veškerého sodíku se zpětný chladič nahradí sestupným a alkohol se oddestiluje. Posledních 25% se jímá zvlášť, neboť co do obsahu vlhkosti může být méně kvalitní.

Dostatečně kvalitní předsušený alkohol (alespoň 99%ní) lze dosušit s použitím alkoholátu hořečnatého, který se připraví reakcí alkoholu s aktivovaným hořčíkem:



Do zábrusové baňky o objemu 1 litru se předloží 5g hořčíkových hoblin, 50-75 ml alkoholu a zhruba 0,5g jodu. Nasadí zpětný chladič a reakční směs se přihřeje do počátku živé reakce; po jejím odeznění se směs zahřívá do rozpuštění veškerého hořčíku. Poté se přidá 800-900 ml alkoholu a směs se 30 minut refluxuje pod zpětným chladičem s chlorkalciovým uzávěrem. Při následné destilaci suchého alkoholu se oddělí malý předkap a ponechá destilační zbytek.

Za standardního tlaku má methanol bod varu 65° C a ethanol 78° C.

Chlorid uhličitý :

K 1 l chloridu uhličitého v lahvi se přidá 10-15 g P₂O₅ a směs se za občasného protřepání nechá několik hodin stát. Poté se rozpouštědlo odlije do destilační baňky a destiluje s použitím chlorkalciového uzávěru, přičemž se první podíl destilátu (ca 20-50 ml) oddělí a nepoužije.

Látka má bod varu při standardním tlaku 76,7 ° C.

Pozn.: CCl₄ ani jiná halogenovaná rozpouštědla nelze pro nebezpečí exploze sušit sodíkem ani jinými podobně reaktivními kovy !

Pro některé účely je nutno rozpouštědla a ochranný plyn zbavovat nejen vlhkosti, ale i kyslíku. Odstraňování kyslíku z ochranného plynu bylo popsáno v části 1.1.

Rozpouštědla se zbavují kyslíku následujícími způsoby:

a) Dlouhodobým refluxem v mírném průtoku inertního plynu (N₂, Ar) odváděného přes rtuťovou pojistku. Vhodná aparatura je uvedena na obr.17. Reflux se provádí obvykle zároveň se sušivem; po několika hodinách se potřebné množství rozpouštědla oddestiluje do střední části aparatury a pod inertním plynem přepustí do vhodné nádoby.

b) Chemicky, refluxem s látkou (nebo soustavou látek) schopnou kyslík z rozpouštědla odstranit redukcí. Vhodné uspořádání je uvedeno na obr.18. Dobře předsušené rozpouštědlo (éter, tetrahydrofuran, dioxan, benzen, toluen) se pod inertním plynem refluxuje s přísadou benzofenonu s nakrájeným sodíkem (nebo lépe slitinou Na-K) až roztok zřídloví vzniklým difenylketylátem sodným. Pak se ze zpětného chladiče voda vypustí a potřebné množství rozpouštědla se predestiluje s použitím druhého, sestupného chladiče. Jiná vhodná soustava k odstranění O₂ je ftalocyaninželeznatý komplex + CaH₂. Její výhodou oproti benzofenonu je zcela zanedbatelná tenze par činidla.

Tabulka I.

A. Chemicky působící regenerovatelná sušiva				
Sušivo:	Použitelné pro:	Nepoužitelné pro:	Zbytková vlhkost v mg vodní páry na 1 l sušeného vzduchu	Podmínky regenerace
CaCl ₂	nasyčené olefinické a aromatické uhlovodíky, alkylhalogenidy, éther, řada esterů	NH ₃ , aminy, alkoholy, aldehydy, fenoly, ketony	0,14-0,25 (zrněný) 0,36(tavený, 30°C)	250° C
CaO	NH ₃ , aminy, alkoholy	kyseliny, deriváty kyselin, aldehydy, ketony	0,2	1000° C
CaSO ₄	univerzální použití		0,07	190-230° C
K ₂ CO ₃	zásaditá rozpouštědla (např. aminy), NH ₃ , aceton, chlorované uhlovodíky	kyseliny		160° C
CuSO ₄	nižší mastné kyseliny, alkoholy, estery		1,4	
Mg(ClO ₄) ₂	inertní plyny, vzduch, amoniak	organické látky (nebezpečí výbuchu)	Mg(ClO ₄) ₂ . . 0,1 H ₂ O <u>0,0002</u> Mg(ClO ₄) ₂ . . 1,48 H ₂ O 0,0015	250° C ve vakuu
MgSO ₄	většina látek včetně kyselin, jejich derivátů, aldehydů a ketonů		1,0	zpočátku 200° C, pak červený žár
Na ₂ SO ₄	alkyl- a aryl- halogenidy, nasyčené kyseliny, estery, aldehydy, ketony		12	

Tabulka I - pokračování

B.Chemicky působící neregenerovatelná sušiva

Sušivo:	Použitelné pro:	Nepoužitelné pro:	Zbytková vlhkost v mg vodní páry na 1 l sušeného vzduchu
CaH ₂	sušení plynů a org. rozpouštědel, též ketonů a esterů	sloučeniny s aktivním vodíkem	
KOH (NaOH)	bázické kapaliny (např. aminy) ethery	kyseliny, estery, amidy, fenoly	0,002 / tavený 0,014 / tyčinky (NaOH - 0,16)
LiAlH ₄	ethery	kyseliny a jejich deriváty, aromatické nitrosloučeniny, látky s aktivním vodíkem	
Mg	alkoholy		
Na	étery, nasycené alifatické a aromatické uhlovodíky, terciální aminy	kyseliny a jejich deriváty alkoholy, aldehydy, ketony, <u>alkyl-</u> a <u>aryl-halogenidy</u>	
slitina Na-K	étery, nasycené alifatické a aromatické uhlovodíky	jako u Na samotného	
P ₂ O ₅	sušení neutrálních příp. kyselých plynů nasyc. alifatické a aromatické uhlovodíky, acetylen, anhydridy, nitrily, alkyl- a aryl-halogenidy, sirouhlík, o exsikátorů	alkoholy, aminy, kyseliny, ketony, éther, HCl, HF, H ₂ S apod.	0,000025
H ₂ SO ₄ konc.	inertní neutrální příp. kyselý plyn	nenasycené a jiné organické látky, H ₂ S, HI, Hbr, NH ₃ a jiné snadno oxidovatelné nebo zásadité plyny	0,003

Tabulka I. - pokračování

C. Fyzikálně působící sušiva

Sušivo:	Použitelné pro:	Nepoužitelné pro:	Zbytková vlhkost v mg vodní páry na 1l sušeného vzduchu	Podmínky regenerace
silikagel	sušení plynů a řady organických roz- pouštědel	HF, H ₂ S a jiné snadno se adsorbu- jící plyny	0,002	100-250° C
molekulová síta	použitelnost dána průměrem pórů, je rozsáhlá jak pro sušení plynů, tak i kapalin	HF	0,001	300-350° C
Al ₂ O ₃	uhlovodíky, ether a další rozpouštědla	látky obsahující skupi- ny epoxy-, karbonyl- event. thio-, sirouhlík	0,003	175° C

Tabulka II.

Účinnost sušení některých rozpouštědel molekulovými síty

Rozpouštědlo	Charakterizace rozpouštědla	Počáteční obsah vody v %	Molekul. síto	Množství kapaliny, které je možno bez regenerace vysušit /l/ (1)	Zbytkový obsah vody v %
diethylether	komerční	0,12	4 A	10	0,001
diethylether	nasycený vodou	1,17	4 A	3	0,004
tetrahydrofuran	komerční	0,04-0,2	4 A	7-10	0,001- - 0,003
dioxan	komerční	0,08-0,28	4 A	3-10	0,002
benzen	nasycený vodou	0,07	4 A	10(2)	0,003
toluen	nasycený vodou	0,05	4 A	10(2)	0,003
cyklohexan	nasycený vodou	0,009	4 A	10(2)	0,002
dichlor-methan	nasycený vodou	0,17	4 A	10(2)	0,002
chloroform	nasycený vodou	0,09	4 A	10(2)	0,002
chlorid uhličitý	nasycený vodou	0,01	4 A	10(2)	0,002
acetonitril	komerční	0,05-0,2	3 A	3 - 4	0,002-0,004
pyridin	komerční	0,03-0,3	4 A	2 - 10	0,004
octan	komerční	0,015-0,21	4 A	8 - 10	0,003-0,006
ethylnatý ethanol (3)	komerční	0,04	3 A	20	0,005

Poznámky: komerční, nasycený roztok, jsou uvedeny empirické hodnoty, které nepřevyšují hodnoty maximálně dosažitelné:

- (1) při použití 250g molekulárního síta a sušení v dynamickém uspořádání,
- (2) při sušení komerčně dostupných rozpouštědel je množství rozpouštědla, které lze vysušit bez regenerace molekul. síta, výrazně větší,
- (3) sloupec sušiva o průměru 50 mm a délce 2000 mm.

Tabulka III

Organická rozpouštědla, jejich vlastnosti a metody sušení.

Rozpouštědlo	Bod varu (°C)	Hustota d_4^{20}	Index lomu n_D^{20}	Teplota vzplanutí	Vhodná sušiva
Aceton	56	0,791	1,359	-18	CaCl ₂ , K ₂ CO ₃ mol.síto 3A
Acetonitril	82	0,782	1,344	+6	CaCl ₂ , P ₂ O ₅ K ₂ CO ₃ mol.síto 3A
Benzen	80	0,879	1,501	-10	destilací, CaCl ₂ , Na mol.síto 4A
Chloroform	61	1,480	1,448	nehořlavý	CaCl ₂ , P ₂ O ₅ mol.síto 4A
Cyklohexan	81	0,779	1,426	-17	Na, (LiAlH ₄) mol.síto 4A
Diethylester	35	0,714	1,353	-40	CaCl ₂ , KOH, Na, LiAlH ₄ mol.síto 4A
Dichlormethan	40	1,323	1,424	nehořavý	CaCl ₂ mol.síto 4A
Dimethylformamid	153	0,950	1,430	+62	destilací mol.síto 4A
Dimethylsulfoxid	189	1,101	1,479	+95	destilací
Dioxan	100	1,034	1,422	+12	CaCl ₂ , Na, mol.síto 4A
Ethanol	78	0,791	1,361	+12	CaO, (Na) ⁺ mol.síto 3A Mg ⁺⁺
n-Hexan	69	0,659	1,375	-23	Na, (LiAlH ₄) mol.síto 4A
Methanol	65	0,792	1,329	+11	CaCl ₂ , CaO Mg, (Na) ^x

Tabulka III. - pokračování

Rozpouštědlo	Bod varu (°C)	Hustota d_4^{20}	Index lomu n_D^{20}	Teplota vzplanutí	Vhodná sušiva
Octan ethylnatý	77	0,901	1,372	-4	K ₂ CO ₃ , CaCl ₂ Na ₂ SO ₄ , mol.síto 4A
n-Pentan	36	0,626	1,358	-49	Na
Pyridin	115	0,982	1,510	+20	KOH, BaO mol.síto 4A
Sirouhlík	46	1,263	1,626	-30	CaCl ₂ , P ₂ O ₅
Tetrachlor- methan	77	1,594	1,466	nehoř- lavý	destilací, CaCl ₂ , P ₂ O ₅ mol.síto 4A
Tetrahydro- furan	66	0,887	1,407	-18	KOH, Na, LiAlH ₄ mol.síto 4A
Toluen	111	0,867	1,497	+4	destilací CaCl ₂ , Na mol.síto 4A

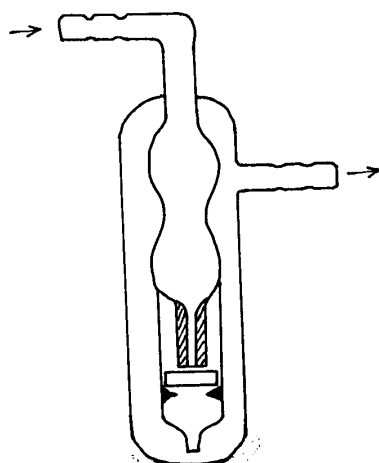
Poznámka: ^x MeOH, EtOH a další alkoholy se sodíkem reagují, část alkoholu se převede na alkoholát, v přebytku alkoholu rozpustný. Při destilaci je pak třeba jímat hlavně střední podíl.

^{xx} Dobře předsušený EtOH nebo MeOH lze dosušit hořčíkem, který se aktivuje malým množstvím přidaného jodu. Mg se v alkoholu postupně rozpustí za vývoje vodíku a vzniku alkoholátu hořečnatého. Ten se zbytky vody reaguje za vzniku hydroxidu hořečnatého a alkoholu.

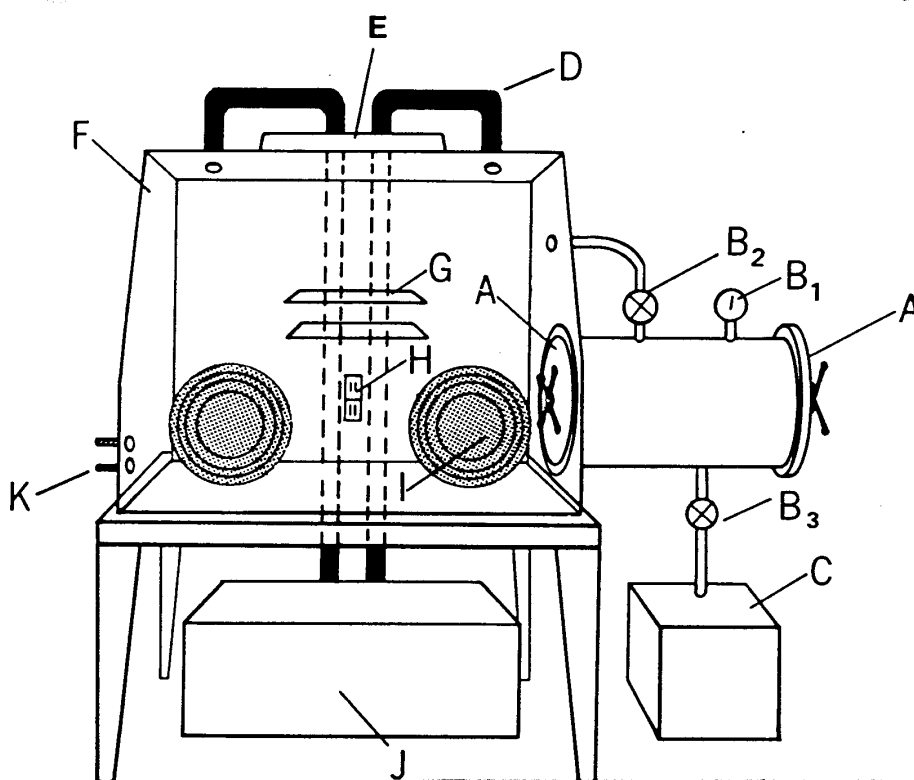
Literatura:

1. Eisch J.J.: Organometallic Syntheses, Vol.2, Nontransition-Metal Compounds, Part IA. Academic Press 1981.
2. Beneš L., Kalousová J., Votinský J.: Bezzábrusová experimentální technika pro preparace v anaerobním prostředí. Chem. Listy 79(1985) 79-85.
3. Herzog S., Dehnert J.: Eine rationeele anaerobe Arbeitsmethode. Z.Chem. 4 (1964) 1-11.
4. Herzog S., Dehnert J., Luhder K.: An Expedient Method for Preparative Procedures in an Inert Atmosphere. Technique of Inorganic Chemistry, Vol.,8, 119-149. Intercience Publ., New York 1968 .
5. Hanzlík J.: Celoskleněná stavebnicová aparatura pro práci v inertní atmosféře. Chem. Listy 66 , (1972) 628-642.
6. Schuetze M.: Angew. Chem. 20 (1958) 697.
7. Rálek H., Jirů P., Grubner O.: Molekulová síta. Metody a pochody chemické technologie, sv.14. SNTL, Praha 1966.
8. Keil B. a kol.: Laboratorní technika organické chemie, kap. XXII. Nakl. ČSAV, Praha 1963.
9. Merck-Chemikalien: Trocknen ins Labor (firemní příručka).

OBRAZOVÁ PŘÍLOHA
ke kapitolám 1 a 2

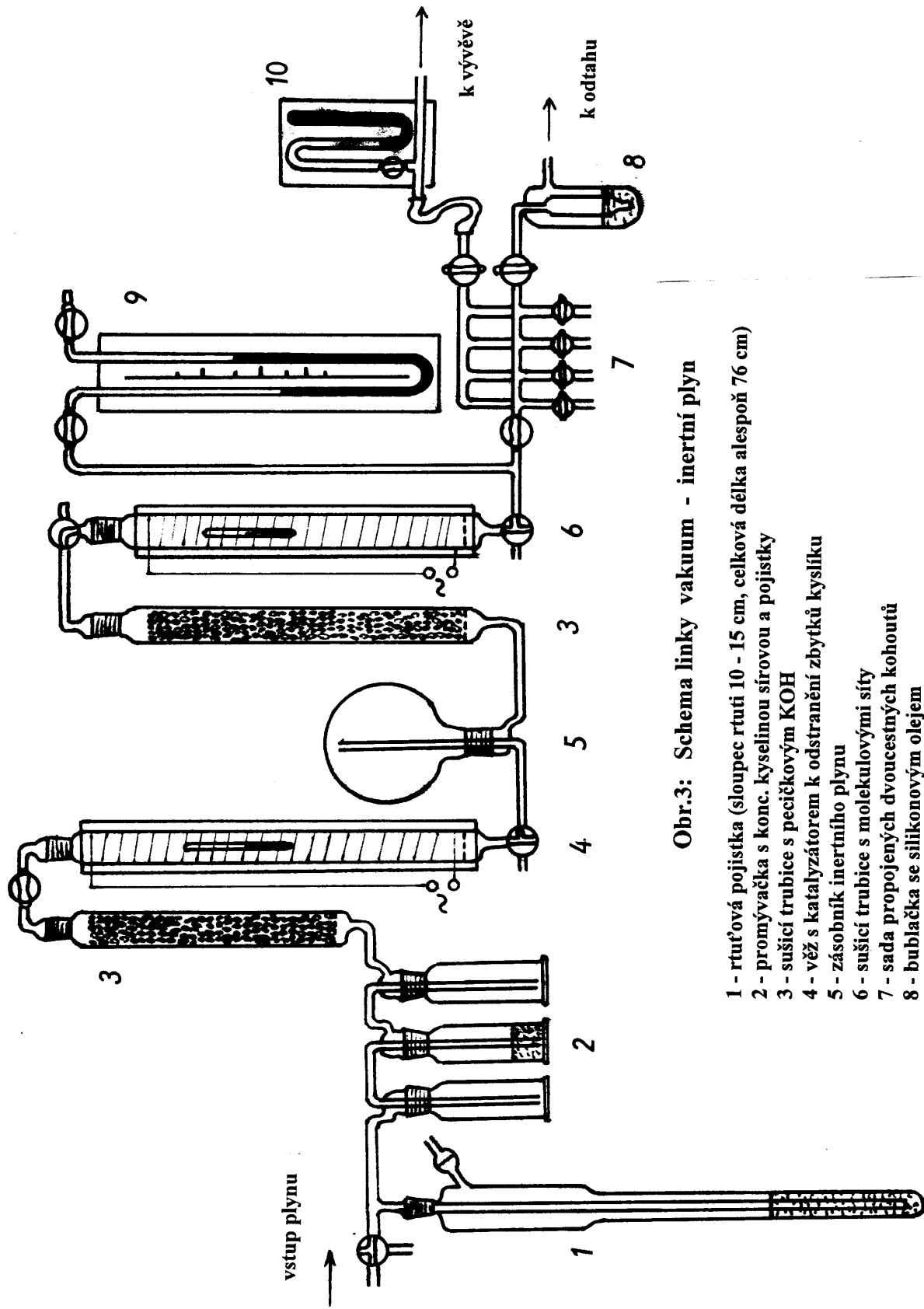


Obr.1: Rtuťový zpětný ventil



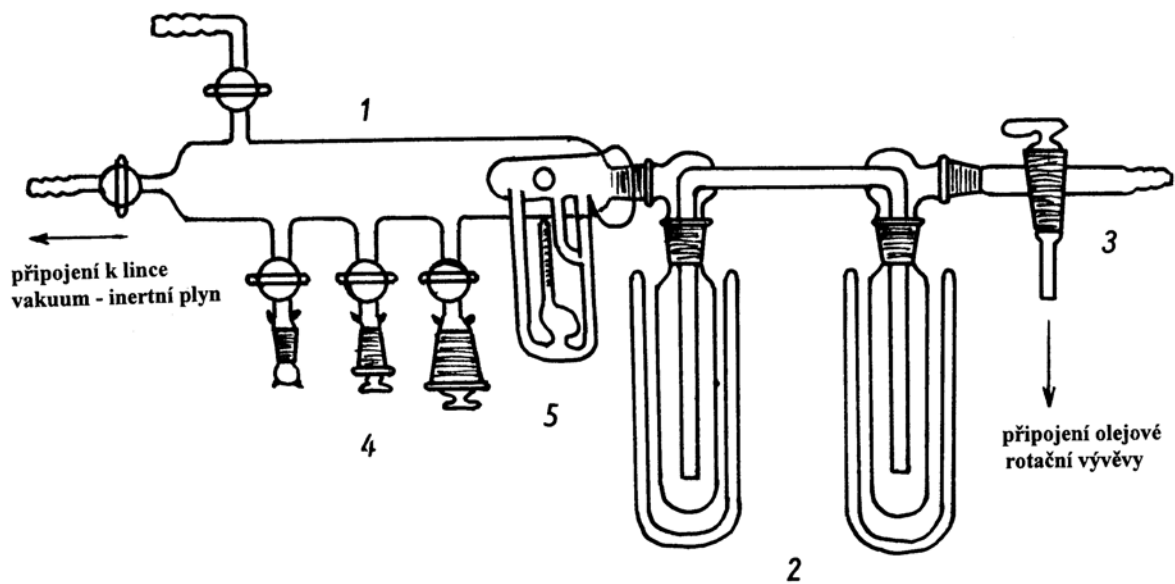
Obr.2: Rukavicový (suchý) box

A - uzavíratelné poklopy, B₁ - tlakoměr, B₂ - ventil pro přívod plynu do přístupní komory, B₃ - ventil vakua, C - vývěva, D - potrubí pro recirkulaci atmosféry v komoře, E - osvětlení, F - box, komora z plastické hmoty nebo kovu, G - poličky, H - elektrické zásuvky, I - kruhové otvory pro nasazení gumových rukavic, J - zařízení pro čištění inertního plynu, K - ventily pro přívod plynů.



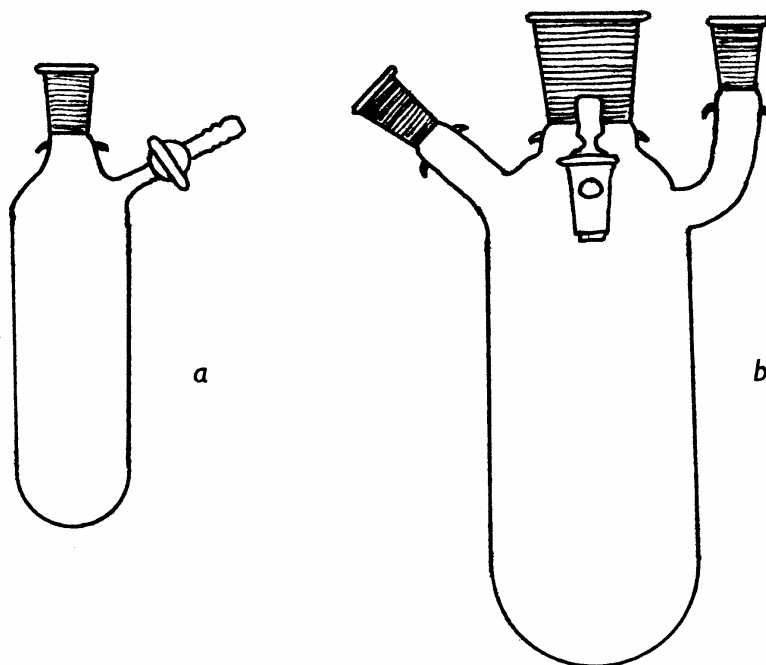
Obr.3: Schema linky vakuu - inertní plyn

- 1 - rtuťová pojistka (sloupec rtuťi 10 - 15 cm, celková délka alespoň 76 cm)
- 2 - promývačka s konc. kyselinou sírovou a pojistky
- 3 - sušicí trubice s pecičkovým KOH
- 4 - věž s katalyzátorem k odstranění zbytků kyslíku
- 5 - zásobník inertního plynu
- 6 - sušicí trubice s molekulovými sítý
- 7 - sada propojených dvoucestných kohoutů
- 8 - bublačka se silikonovým olejem
- 9 - manometr k indikaci přetlaku inertního plynu
- 10 - zkrácený vakuometr

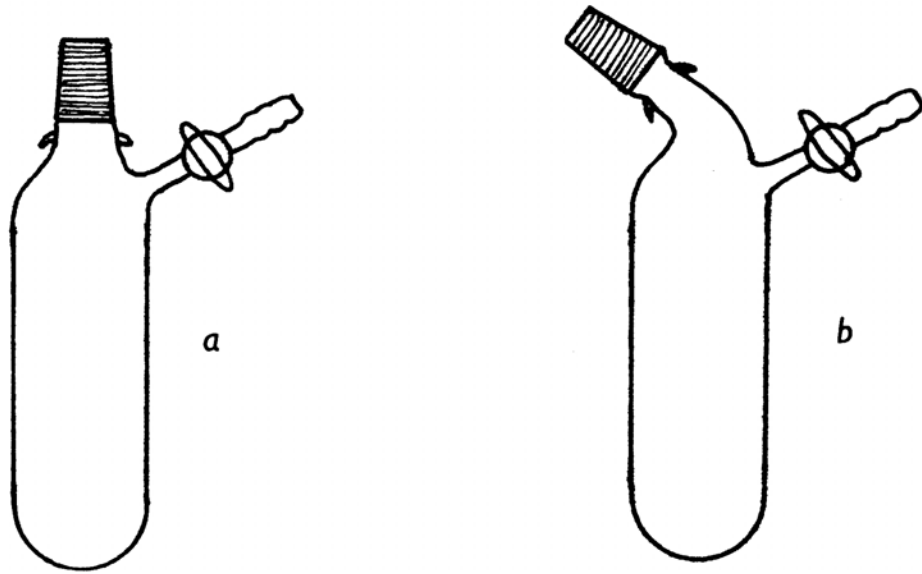


Obr.4: Rozvod vakua a jištění vývěvy chladicími prsty

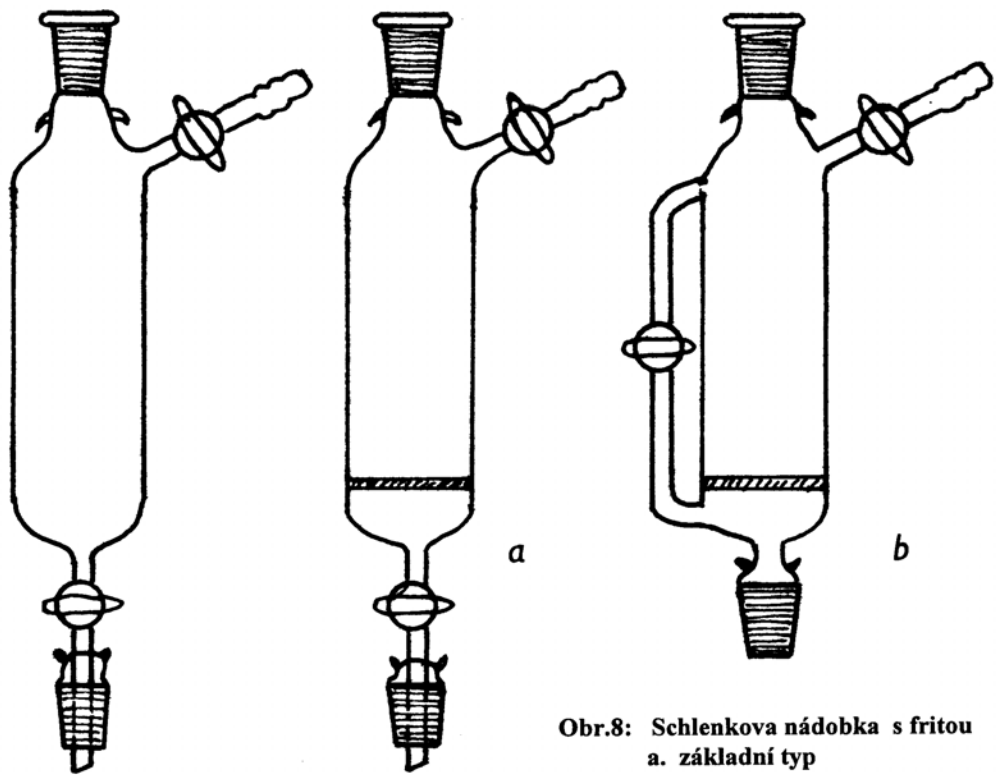
- 1 - rozvod vakua (umožňuje též dosoušení preparátů ve vysokém vakuu příp. přímé připojení sublimátoru)
- 2 - jímadla na kondenzát v termoskách s kapalným dusíkem nebo vzduchem
- 3 - trojcestný vakuový kohout k připojení vývěvy
- 4 - zábrusy k připojení Schlenkových baněk
- 5 - zkrácený MacLeodův vakuometr nebo připojení elektronického vakuometru



Obr.5: Schlenkova baňka a - jednohrdlá, základní typ
b - vícehrdlá

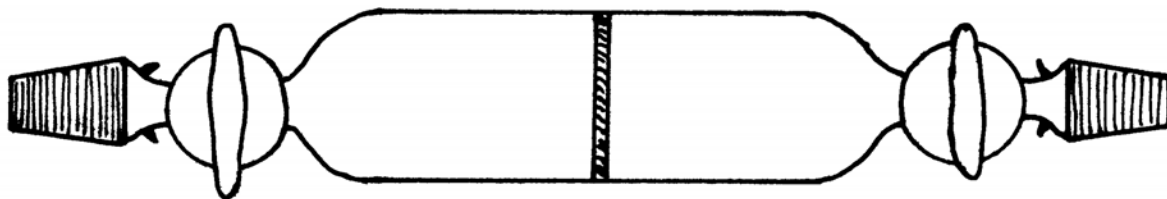


Obr.6: Schlenkův zásobník a - rovný, b - zahnutý

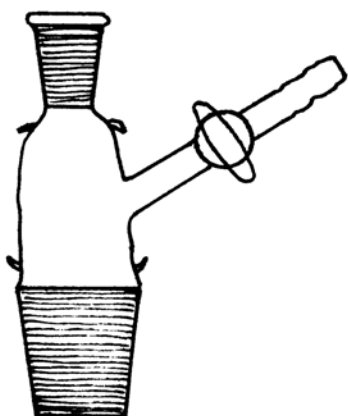


Obr.7: Schlenkova dělička

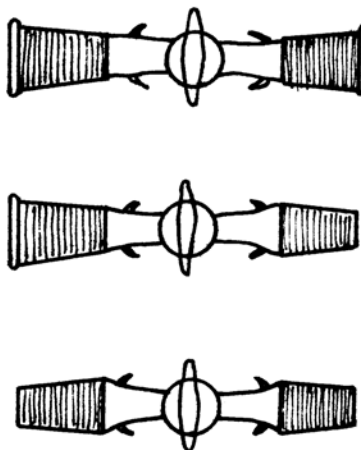
Obr.8: Schlenkova nádobka s fritou
a. základní typ
b. bez kohoutu, pro extrakce



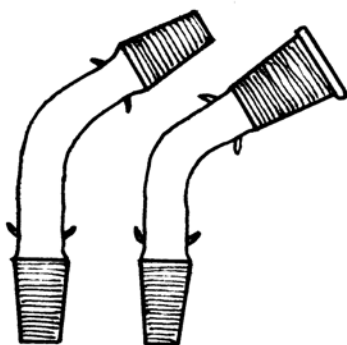
Obr.9: Frita pro oboustranné použití (Umkehrfritte)
(kohouty jsou širokovrtané - průměr 5-6 mm)



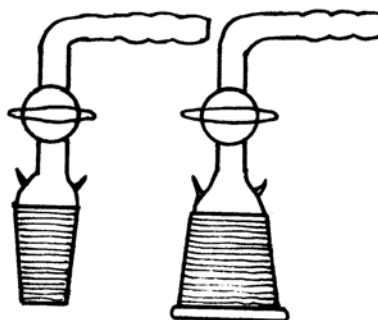
Obr.10: Redukce s kohoutem
(příklad)



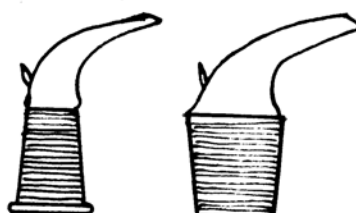
Obr.11: Mezikusy s kohoutem



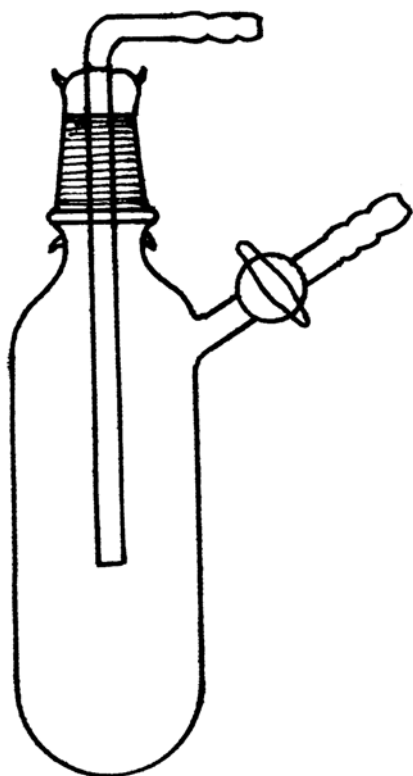
Obr.12b: Ohyby se zábrusy



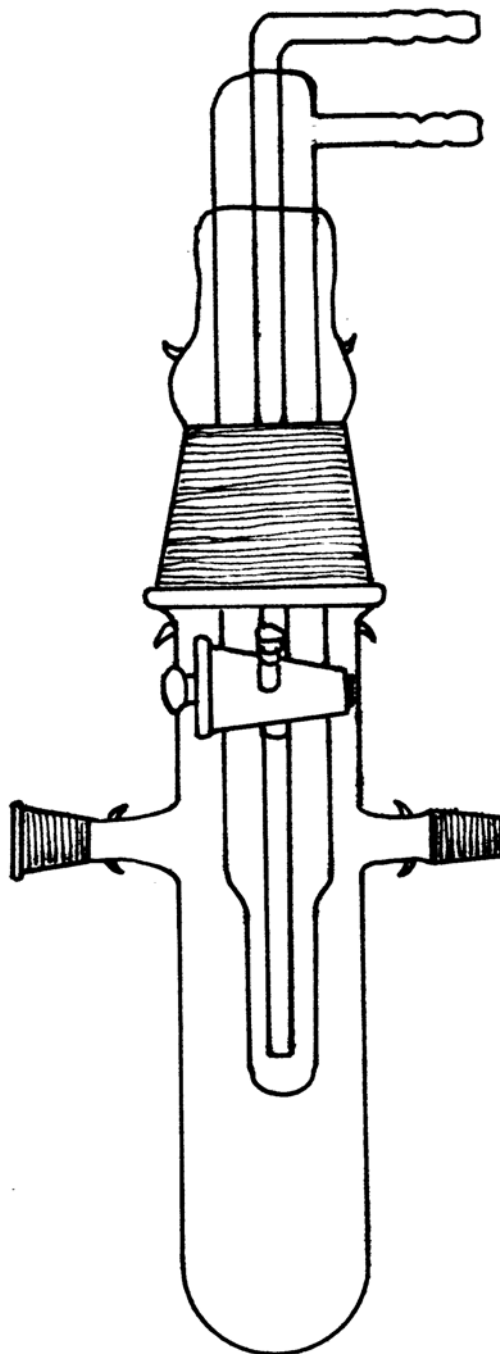
Obr.12a: Kohouty se zábrusy



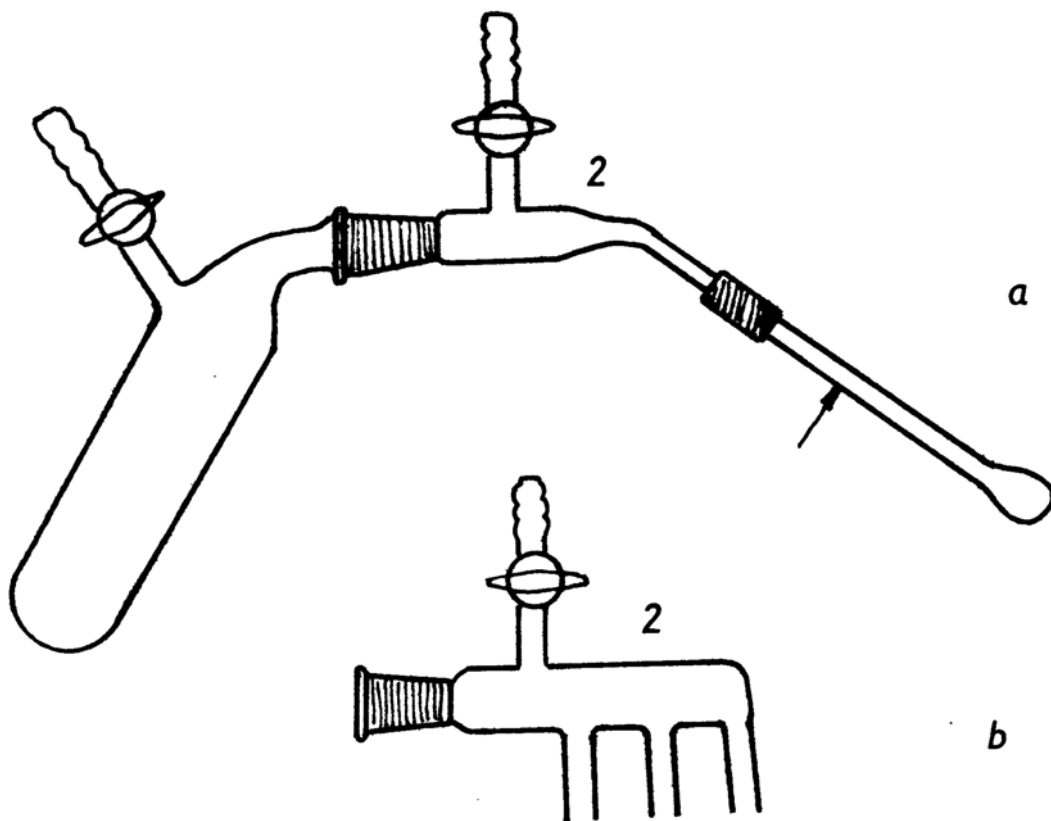
Obr.12c: Nástavce pro přelévání kapalin
a pro jednoduchou filtraci



Obr.13: Vymrazovací baňka



Obr.14: Vakuový sublimátor



Obr.15: Příklady sestav pro přesypávání tuhých látek pro analytické účely:

a - pro jednu ampuli

b - pro tři ampule

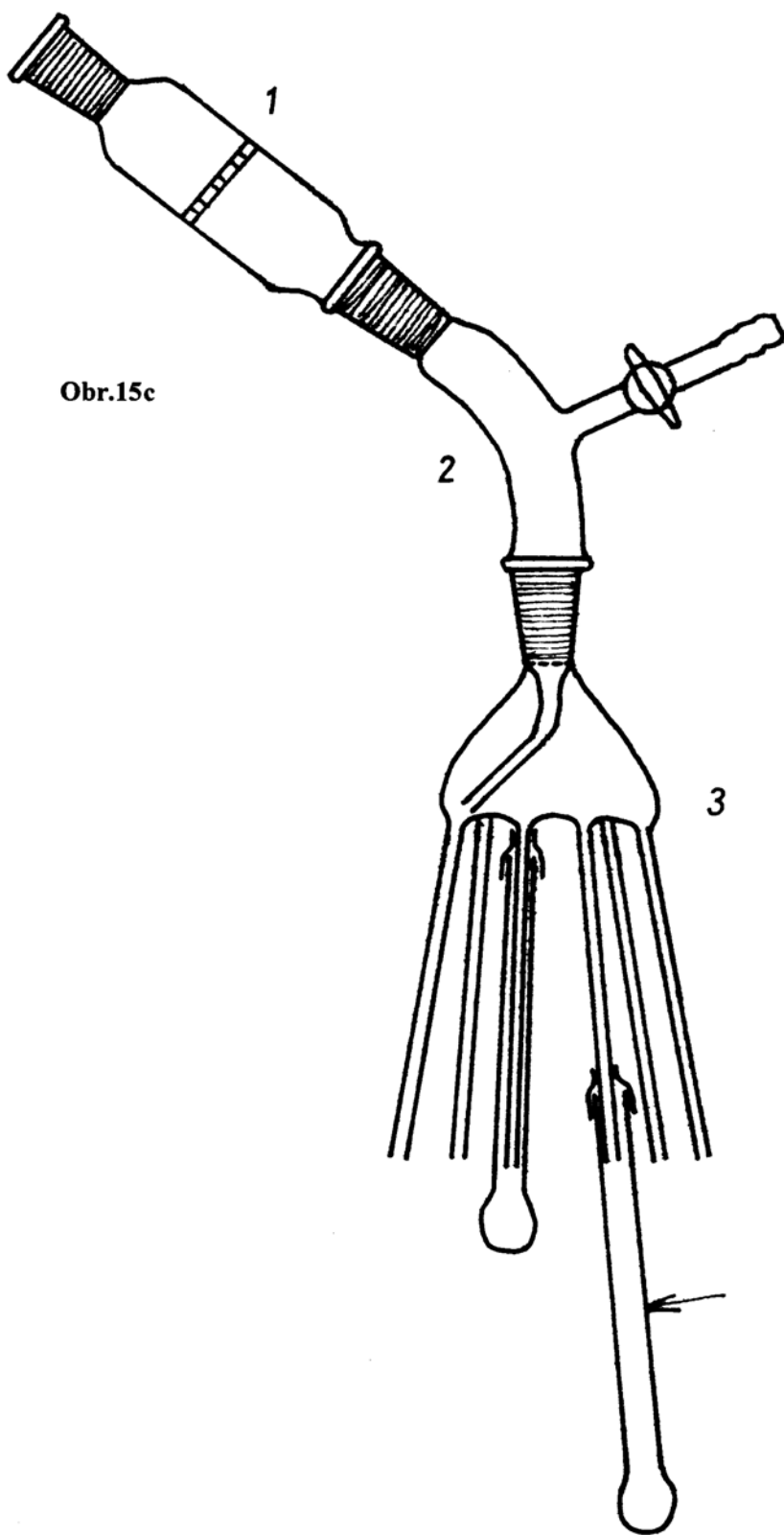
c - pro 6 ampulí s vyloučením znečištění stěn přesypávanou látkou

Šipkou je vyznačeno místo zátavu.

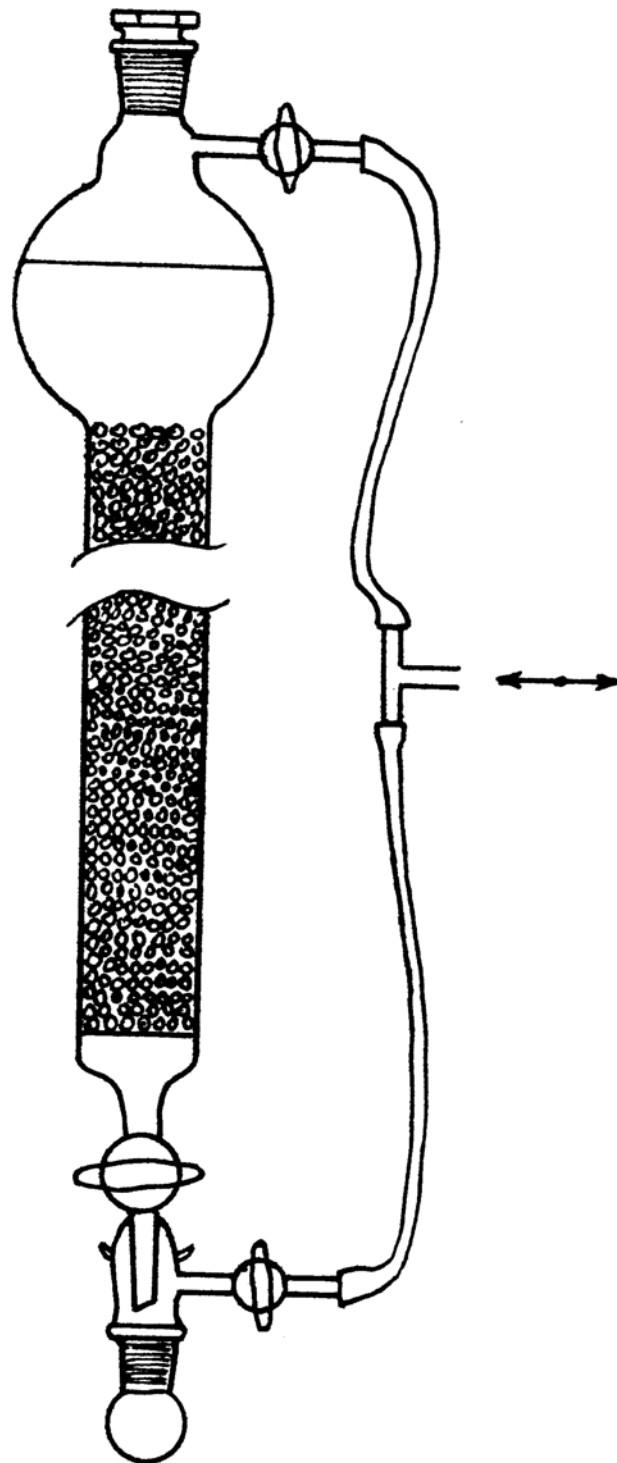
1 - skleněné síto s průměrem ok menším než průměr nejužší trubičky

2 - přechodový kus

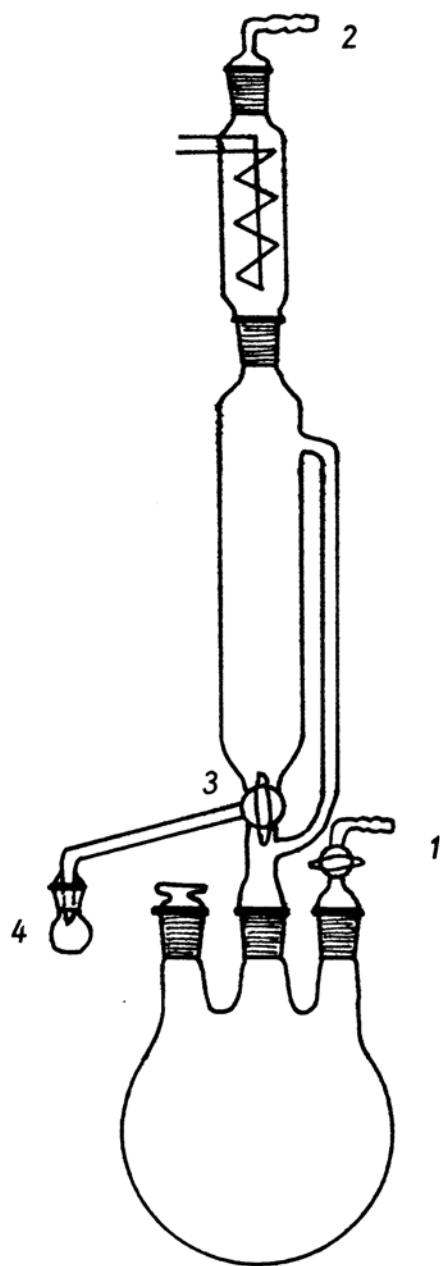
3 - „pavouček“



Obr.15c

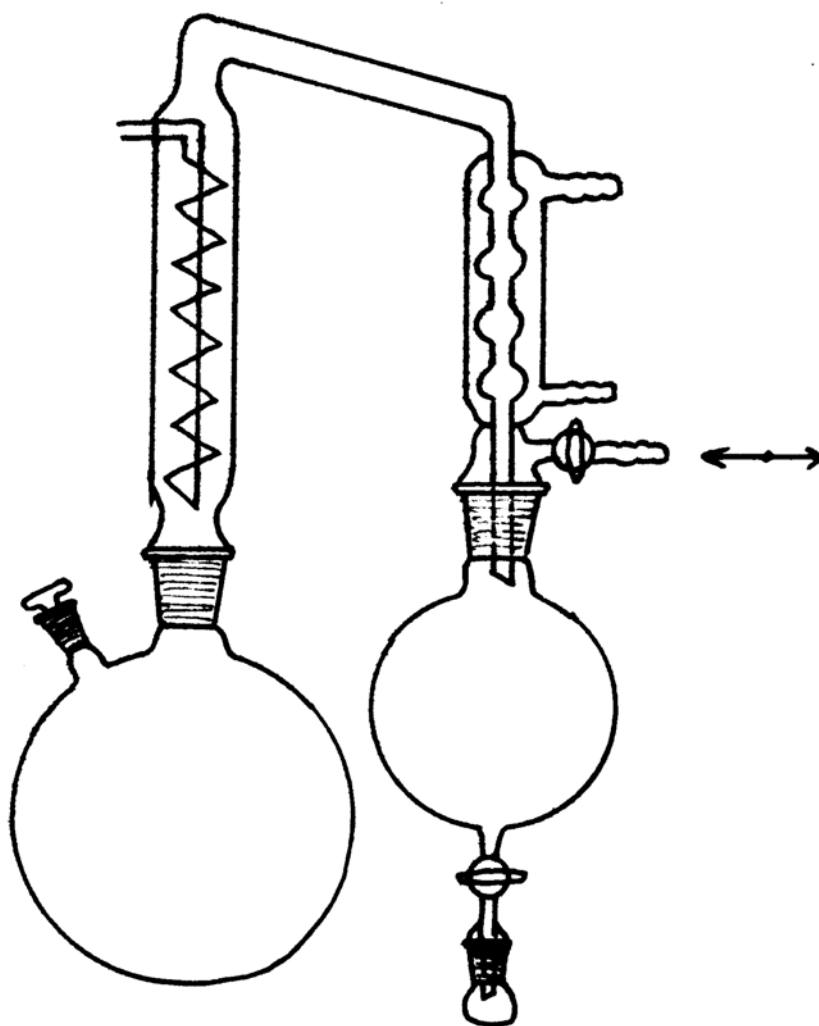


Obr.16: Sušení rozpouštědel v dynamickém uspořádání.



Obr.17: Aparatura k sušení rozpouštědel a jejich současnému zbavování kyslíku destilací v průtoku inertního plynu:

- 1 - vstup inertu z linky vakuum - inertní plyn
- 2 - odvod inertního plynu přes rtuťovou pojistku do odtahu
- 3 - dvoucestný kohout s teflonovým jádrem: 1.poloha - reflux; v mezipoloze se předestiluje potřebné množství do střední části aparatury; 2.poloha - nadeštilované rozpouštědlo se odpustí do vhodné předlohy připojené pod inertem k zábrusu 4



Obr.18: Destilační most pro dosoušení rozpouštědel a jejich současné zbavování kyslíku chemickou cestou.

Kapitola 3: Ú l o h y

1. Příprava tetrafenylstannanu :

1.1. Příprava lithiového písku.

Do tříhrdlé baňky o objemu 1 litr se předloží 200 ml suchého parafinového oleje a 10 g (1,35 mol) kusového lithia. Baňka se opatří jedním kohoutem pro připojení přívodu inertního plynu z linky, ostatní hrdla se uzavřou zátkami. Po nahrazení vzduchu v baňce inertním plynem se zátka v prostředním hrdle nahradí kovovým spirálovým míchadlem se zábrusovým vodítkem a obsah baňky se za občasného zamíchání zahřívá v topném hnízdě, dokud lithium neroztaje. Na horní konec kovového míchadla se nasadí kousek silnější pryžové hadice a roztavené lithium se ručně rozšlehá na drobné kuličky. Po přerušení šlehání se baňka zvedne z topného hnízda a její obsah se nechá volně vychladnout. Míchadlo s vodítkem se nahradí zátkou.

Po vychladnutí se na postranní hrdlo baňky, případně přes redukci, nasadí mezikus s kohoutem s vloženým řídkým smotkem hrubší skelné vaty. K mezikusu se připojí tříhrdlá baňka o objemu 500 ml opatřená přívodním kohoutem, zátkou a ohybem se zábrusy. Do ní se přes smotek skelné vaty oddekantuje použitý parafinový olej.

Parafinový olej z baňky se vrátí do zásobní lahve a do baňky s lithiovým pískem se prostředním hrdlem přilije 100-150 ml suchého éteru. Lithiový písek se jím omyje od většiny zbylého parafinového oleje a etherický roztok se přes mezikus s kohoutem a skelnou vatou odfiltruje do opětně připojené tříhrdlé baňky. Po skončení filtrace se tříhrdlá baňka s filtrátem oddělí a na mezikus se nasadí Schlenkova dělička. Ta se naplní suchým éterem, jimž se spláchne do baňky lithiový písek, který ulpěl v mezikuse a v hrdle baňky. Poté se odstraní dělička i mezikus a hrdlem baňky se množství éteru doplní na celkových 600 ml.

1.2.. Příprava fenyllithia a stanovení koncentrace jeho roztoku.

Přípravu fenyllithia a řady dalších aryllithných sloučenin popsal Gilman et al. [1]. Probíhá podle reakce

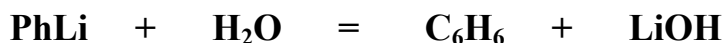


Tříhrdlá baňka s připravenou éterickou suspenzí lithiového písku se opatří Schlenkovou děličkou (objem 500 ml), účinným kuličkovým chladičem s přívodem inertu a skleněným zábrusovým míchadlem s vodítkem. Do Schlenkovy děličky se nalije směs 63 ml suchého brombenzenu (0,6 molu; $M = 157,1$; $\rho = 1,495 \text{ g.cm}^{-3}$; bod varu $155\text{-}156^\circ \text{C}$; $n_D^{20} = 1,5597$) [2] zředěného stejným objemem suchého éteru.

K nastartování reakce se k míchané suspenzi lithiového písku přidá z děličky asi 20 až 30 ml roztoku brombenzenu. Reakční směs se postupně samovolně ohřeje k bodu varu a objeví se reflux. Po jeho odeznění se přidává roztok brombenzenu z děličky takovým tempem, aby vroucí rozpouštědlo stačilo kondenzovat v dolní třetině zpětného chladiče. Celková doba přidávání činidla se pohybuje okolo 1 hodiny. Po odeznění samovolného refluxu se obsah baňky opatrně zahřívá z topného hnízda k mírnému refluxu po dobu 10 minut a poté se nechá vychladnout.

Míchadlo s vodítkem se nahradí zabroušenou zátkou, dělička kohoutem se zábrusem a chladič redukcí a mezikusem s kohoutem, do něhož se vloží smotek skelné vaty. K mezikusu se připojí za pomoci ohybu se zábrusy dělička o objemu zhruba 1 litr s přívodem inertu (příp. doplněná redukcí s přívodem inertu. Připravený roztok fenyllithia se obezřetně přefiltruje přes smotek skelné vaty do děličky. Oddělí se tak zejména od nadbytečného nezreagovaného lithia.

Z přefiltrovaného roztoku se odpipetují dva vzorky o objemu 2 ml; použije se k tomu pipeta s pístovým nástavcem, vypláchnutá inertním plynem. Odpipetované vzorky se hydrolyzují v titračních baňkách v předložených 20 - 50 ml vody:



Hydrolýzou vzniklý hydroxid lithný se titruje ca 0,1M kyselinou sírovou na fenolftalein, spotřeba A (ml). Platí: $n(\text{PhLi}) : n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 : 1$

$$c(\text{PhLi}) \cdot 2 = 2 \cdot c(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot A$$

Je-li celkový objem připraveného činidla v děličce $V(\text{PhLi, roztok})$, pak jeho látkové množství

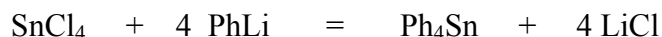
$$n(\text{PhLi}) = c(\text{PhLi}) \cdot V(\text{PhLi})$$

a praktický výtěžek přípravy odpovídá

$$\eta = \frac{n(\text{PhLi}) \cdot 100}{n(\text{PhBr})} \quad [\%]$$

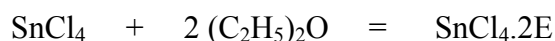
1.3. Solvatace chloridu cíničitého

Potřebné látkové množství chloridu cíničitého pro reakci s fenyllithiem stanovíme s přihlédnutím ke stechiometrii děje, který probíhá podle rovnice



Pro zajištění mírného přebytku činidla v závěru reakce použijeme látkové množství $n(\text{SnCl}_4) = n(\text{PhLi}) / 4,1$ (nadbytek činidla zhruba 2,5 %).

Odměřený objem nejlépe čerstvě predestilovaného SnCl_4 ($M = 260,5 \text{ g.mol}^{-1}$; $\rho = 2,23 \text{ g.cm}^{-3}$) se přelije do malé Schlenkovy děličky. Tříhrdlá baňka o objemu 1 litr se opatří chladičem s přívodem inertu a po nahrazení vzduchu inertem se do ní předloží 150 ml suchého éteru. Baňka se dále opatří míchadlem a děličkou s vypočteným množstvím chloridu cíničitého. Za míchání se postupně přidává SnCl_4 a vzniká dietherát:



který je v nadbytečném éteru málo rozpustný a vylučuje se jako bílá krystalická sraženina. Po skončení solvatace se dělička sejme a vrstva solvátu nalepená v hrdle baňky se špachtlí opatrně seškrábe do éterické suspenze.

1.4. Příprava, izolace, čištění a charakterizace tetrafenylstannanu.

Na uvolněné hrdlo se nasadí Schlenkova dělička s roztokem fenyllithia. Činidlo se přidává za stálého míchání takovým tempem, aby páry rozpouštědla, vznikající reakčním teplem, stačily kondenzovat v dolní třetině zpětného chladiče. Po zreagování čtvrtého ligandu reflux samovolně opadne a zbývá světle béžově zbarvená suspenze produktu a chloridu lithného v éteru. Dělička se nahradí kohoutem s přívodem inertu, míchadlo zátkou a zpětný chladič chladičem sestupným s jímadlem odpovídajícího objemu (inertní plyn je přiveden alonží). Z reakční směsi se pod inertem postupně oddestiluje většina rozpouštědla (viz níže pozn.(x)). Další operace ja pak již možno provádět na vzduchu.

Na baňku se nasadí zpětný chladič a míchadlo v zábrusovém vodítku. Baňka se umístí do nádoby se studenou vodou. Nadbytečné fenyllithium se hydrolyzuje vodou po kapkách přidávanou chladičem. Dalšími porcemi vody (celkově 200-300 ml) se postupně rozpustí chlorid lithný. Získaná dvouvrstvá suspenze se zfiltruje na fritě, surový produkt se promyje dvakrát vodou, dvakrát ethanolem a dvakrát nesuseným éterem a nechá se v digestoři volně na vzduchu uschnout. Surový produkt se zváží a stanoví se jeho teplota tání.

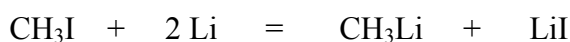
Surový produkt se naplní do papírové patrony a čistí extrakcí 400-500 ml chloroformu v Soxhletově extraktoru. Ochlazením vykrystalizovaný produkt se odsaje na fritě vhodných rozměrů a suší v digestoři volně na vzduchu. Praktický výtěžek jehličkovitých, bezbarvých až slabě nažloutlých krystalků se pohybuje od 75 do 90 % teorie. Bod tání 229-231⁰ C, lit. [2] uvádí 228,5-229⁰ C.

Poznámka (x): Oddestilovaný, recyklovaný éter je nejen suchý, ale i deoxidovaný. Použití takového éteru pro přípravu fenyllithia a další kroky syntézy Ph₄Sn poskytne zřetelně kvalitnější, prakticky bezbarvý produkt.

2. Příprava tetramethylstannanu :

2.1. Příprava methyllithia

Postupem popsaným v úloze 1.1. se připraví lithiový písek z 18,5 g Li (2,68 mol) a po oddekantování a promytí od použitého parafinového oleje se suspenduje v 600 ml suchého éteru. Tříhrdlá baňka s lithiovým pískem se opatří děličkou, zábrusovým míchadlem a účinným zpětným chladičem (6-8 kuliček). Do děličky se nalije směs 75 ml CH₃I (1,2 mol; M = 141,94; ρ = 2,279) a 75 ml suchého éteru. Reakce probíhá podle rovnice [1] :



Pro nastartování děje se za míchání přidá k éterické suspenzi lithiového písku 3-5% připraveného roztoku methyljodidu. Po opadnutí refluxu se roztok CH₃I přidává takovým tempem, aby aby se udržoval mírný reflux. Doba přidávání činidla se pohybuje okolo 1 hodiny. Po přidání veškerého činidla se reflux udržuje vnějším ohřevem ještě 15 minut a reakční směs se nechá vychladnout.

Získaný roztok methyl lithia se odfiltruje od nadbytečného nezreagovaného lithia přes smotek skelné vaty do Schlenkovy děličky způsobem popsaným v úloze 1.2. Obdobným způsobem se pak ze zfiltrovaného vzorku odeberou vzorky k analýze a ke stanovení obsahu methyllithia a jeho praktického výtěžku.

Poznámky :

- Komerčně dodávaný methyljodid je obvykle třeba dosušit alespoň bezv. chloridem vápenatým a predestilovat (bod varu 41-43⁰ C).
- Není - li methyljodid k dispozici, dá se připravit reakcí konc. vodného roztoku KI s dimethylsulfátem podle [3] .

c. Je-li namísto methyljodidu k dispozici zkapalněný methylbromid v tlakové nádobce, zavádí se do reakční směsi za míchání vhodnou, nepříliš širokou trubicí přes promývačku s konc. kyselinou sírovou. Tlaková nádobka se připojí k aparatuře přes Y- nebo T-kus, druhým z přívodů se může vést nosný inert z linky. Na zpětný chladič se zapojí rtuťová pojistka jako zpětný ventil. Tlaková nádobka s methylbromidem se čas od času uzavře, odpojí a zvaží.

2.2. Příprava, izolace a čištění tetramethylstannanu

Tetramethylstannan vzniká reakcí



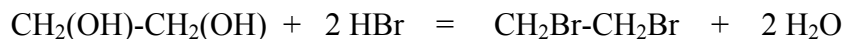
Vypočtené množství chloridu cíničitého ($n(\text{SnCl}_4) = n(\text{MeLi}) : 4,1$; zhruba 2,5 % nadbytek MeLi) se nasolvatuje do předloženého suchého éteru (zhruba 150 ml) postupem popsáním v úloze 1.3. K suspenzi solvátu chloridu cíničitého se pak z děličky přidává roztok MeLi takovým tempem, aby se udržoval přiměřený reflux. Po přidání veškerého činidla, což trvá zhruba 1 hodinu, se reakční směs ještě 10 minut refluxuje z topného hnízda. Další operace již není nutné provádět pod inertním plynem.

Baňka s reakční směsí se ochladí ponořením do nádoby se studenou vodou a opatrnými, zpočátku velmi malými přídávky vody zpětným chladičem za míchání se rozloží event. nadbytečné methyllithium a rozpustí se vzniklý chlorid lithný. Směs se rozdělí v děličce, éterická vrstva se promyje vodou, vysuší bezv. síranem sodným nebo chloridem vápenatým a podrobí se pečlivé rektifikaci za použití účinné destilační kolony. Tato operace je časově náročná, vyžaduje zajištění vysokého refluxního poměru, pro dobrý výtěžek preparace je ale naprosto nezbytná. Po oddělení většiny éteru se zbytek přelije do menší destilační aparatury a v rektifikaci se pokračuje. Mezifrakce (b.v. 36 - 70^o C) se rovněž zachytí a odevzdá. Produkt se jímá v rozmezí b.v. 70 - 76^o C, b.v. lit. [4a] = 76^o C; n_D^{20} lit. [4b] = 1,4429; hustota $d_{20} = 1,2995 \text{ g.cm}^{-3}$. Produkt je bezbarvá těkavá kapalina. Používá se pro přípravu methylstannylhalogenidů a jako standard při měření NMR - parametrů (chemické posuny ¹¹⁹Sn). Praktický výtěžek se pohybuje okolo 70 % teorie.

3. Příprava tetravinylstannanu :

3.1. Příprava 1,2-dibromethanu (podle [5])

Látka se připravuje reakcí ethylenglykolu s kyselinou bromovodíkovou v přítomnosti kyseliny sírové:



Reakce se uskutečňuje v aparatuře složené z dvouhrdlé baňky o objemu 2 litry, destilační kolony s náplní Raschigových kroužků, nástavce pro azeotropickou destilaci a zpětného chladiče, opatřeného chlorkalciovým uzávěrem.

Do baňky se předloží 800 ml 48% HBr (7 mol) a 170 ml ethylenglykolu (3 moly). Za chlazení a promíchávání se postranním hrdlem z děličky pomalu přidává 400 ml konc. kyseliny sírové. Operace trvá zhruba 1 hodinu. Pak se reakční směs zahřívá v topném hnízdě a destilující azeotropická směs voda-dibromethan (b.v. 92^o C) se dělí v azeotropickém nástavci. Těžší fáze se odpouští a shromažďuje v Erlenmeyerově baňce. Operace trvá zhruba 6 hodin.

Surový produkt se protřepe dvakrát se 100 ml kyseliny sírové zředěné 1:1 (po vychladnutí !), jedenkrát se 100 ml vody a jedenkrát se 100 ml 2% roztoku uhličitanu sodného. Po oddělení se suší třepáním s bezvodým CaCl₂ a čistí se destilací. Jímá se frakce o b.v. 130 - 131^o C. Praktický výtěžek se pohybuje okolo 50% teorie.

1,2-dibromethan je bezbarvá kapalina o b.v. 131^o C za standardního tlaku, hustotě 2,18 g.cm⁻³ a indexu lomu $n_D^{20} = 1,5389$ ev. $n_D^{25} = 1,5360$ [6].

3.2. Příprava vinylbromidu

Vinylbromid se připravuje z 1,2-dibromethanu eliminací bromovodíku vodně - alkoholickým roztokem hydroxidu draselného [7] :



Reakce se provádí v aparatuře znázorněné na obr.19. Do reakční baňky se předloží 200 g KOH, 700 ml ethanolu a 350 ml vody. Směs se zahřeje na 60^o C a po kapkách se přidává 200 g 1,2-dibromethanu. Po několika minutách se začne vylučovat plynný produkt. Po průchodu deflegmátorem a chladičem se promyje vodou v promývačce a vysuší průchodem vrstvou bezvodého CaCl₂. Plynný vinylbromid se zkapaňuje ve spirálovém chladiči ochlazovaném na



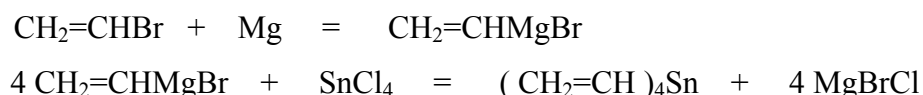
Obr.19: Aparatura pro přípravu vinylbromidu

1 - reakční nádoba, 2 - destilační kolonka, 3 - deflegmátor,
 4 - plynová promývačka, 5 - chlorkalciová rourka, 6 - spirálový chladič, 7 - Schlenkova nádoba (dochlazovaná v termosce), 8 - plynotěsné KPG míchadlo s Gufero-kroužkem

teplotu -10 až -20°C . Jímá se ve Schlenkově nádobce chlazené směsí ethanol - tuhý oxid uhličitý. Vinylbromid má b.v. 17°C , a proto se uchovává v chladu.

Získá se 73 g (0,68 mol) vinylbromidu, což představuje zhruba 69% teorie.

3.3. Příprava vinylmagnesiumbromidu a tetravinylstannanu [8]



Do dvouhrdlé baňky o objemu 1 litr, opatřené prstovým chladičem, se předloží 15,5 g (0,63 mol) suchých hořčíkových hoblin. Přidá se několik zrnek jodu a obsah baňky se krátce ohřeje v topném hnízdě do uvolnění fialových par jodu. Po vychladnutí se z děličky připustí 100 ml suchého THF. Dělička se naplní 70 g (0,65 mol) vinylbromidu zředěného stejným objemem suchého THF. Do baňky se k suspenzi aktivovaných hořčíkových hoblin přidá 20 ml připravené směsi a vyčká se „nastartování“ reakce. Pak je roztok vinylbromidu přidáván takovým tempem, aby reakční směs mírně vřela. V prstovém chladiči se udržuje teplota -20 až -30⁰ C. Po přidání veškerého činidla se reakční směs vnějším ohřevem udržuje ještě po dobu 2 hodin v mírném varu.

Po ochlazení roztoku činidla na laboratorní teplotu se prstový chladič zamění za zpětný chladič kuličkový opatřený chlorkalciovým uzávěrem. Z děličky se pak opatrně v průběhu 1 hodiny přikape roztok 15,7 ml (0,134 mol) SnCl₄ ve 150 ml pentanu. Reakce je značně exotermní. Reakční směs se potom 20 hodin refluxuje.

Reakční směs se hydrolyzuje opatrným přidáváním celkově 100 ml ledové vody za současného chlazení směsi v nádobě se studenou vodou. Organická fáze se oddělí a vodná fáze se extrahuje dvakrát 50 ml pentanu. Extrakty se spojí s hlavní organickou fází a vysuší se bezv. chloridem vápenatým. Rozpouštědla se oddestilují a destilační zbytek se podrobí destilaci za sníženého tlaku.

Získá se 20 g Vi₄Sn (67% teorie, vztaženo na SnCl₄), b.v. 57-59⁰ C / 19 Torr , ev. 55-57⁰ C / 17 Torr [8].

4. Příprava halogenidů alkyl(aryl)cíničitých Kočeškovovou reakcí [9] :

4.1. Příprava trifenylstannylchloridu



Do kapkovité baňky o objemu 100 ml se předloží 25 g tetrafenylstannanu a 2,3 ml chloridu cíničitého. Baňka se opatří krátkým vzdušným chladičem a chlorkalciovým uzávěrem

a zahřívá se v regulovaném hliníkovém bloku: nejprve 1 hod na 110-120^o C, pak se v průběhu 1 hod zvýší na 225^o C a posléze 3 hod na 225-230^o C.

Po vychladnutí reakční směsi zhruba na 100^o C se obsah baňky vylije do kádinky, na jejíchž stěnách a dně za kroužení ztuhne. Po opatrném sloupání špachtlí se získaná krusta rozetře a čistí extrakcí:

Postup A :

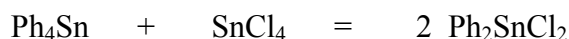
Surový produkt se přesype do papírové extrakční patrony a v Soxhletově extraktoru se extrahuje 150 ml suchého ethanolu. Extrakt se povaří s aktivním uhlím a za horka se zfiltruje. Odbarvený extrakt se zahustí oddestilováním za normálního tlaku nebo na vakuové rotační odparce. Ochlazením získané krystaly se odsají na fritě a suší v evakuovaném exsikátoru. Matečný louh po zahuštění, přidavku hexanu nebo tech.benzinu a ochlazení poskytne druhý produkt. Oba produkty po spojení a rekrystalizaci poskytují produkt o b.t. 105-106^o C [10] s praktickým výtěžkem 50-60 % .

Poznámka: Zbytek v extrakční patroně obsahuje nezreagovaný Ph₄Sn, a proto se nevyhazuje.

Postup B :

Rozetřený surový produkt se pod zpětným chladičem a za občasného promíchání extrahuje spolu s přidavkem aktivního uhlí 100 ml lékárenského benzinu (b.v. 77-115^o C). Extrakt se za horka zfiltruje (digestoř !) a ochladí na teplotu 0^o C. Získá se bezbarvý jehličkovitý produkt o b.t. 99-103^o C. Jeho rekrystalizací se získá čistý trifenylstannylchlorid o b.t. 104-105^o C s výtěžkem 66 % [11] . Extrakci je s výhodou možno provést s použitím Soxhletova extraktoru.

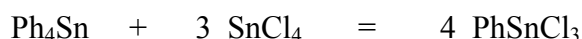
4.2. Příprava difenylstannyldichloridu.



Do kapkovité baňky o objemu 100 ml se předloží 21,4 g Ph₄Sn (0,05 mol) a 13 g SnCl₄ (5,85 ml; 0,05 mol) a směs se zahřívá v obdobné aparatuře, jaká je popsána v úloze 4.1., nejprve na teplotu 110-120^o C, v průběhu 1 hod se teplota zvýší na 170^o C a 2 hod se udržuje v rozmezí 170-180^o C [11] . Ochlazená směs se extrahuje 60-70 ml petroléteru (b.v. 30-40^o C) za přidavku aktivního uhlí. Směs se za tepla zfiltruje (digestoř !) a filtrát se nechá přes noc stát v lednici. Získá se produkt o b.t. 38-41^o C. Jeho rekrystalizací získáme čistý produkt o b.t. 41-42^o C ve výtěžku okolo 50 %.

Směs po reakci je možno předdělit též vakuovou rektifikací [12]. Produkt A (ca 25%) představuje převážně PhSnCl_3 (b.v. $88\text{-}132^\circ\text{C} / 1\text{ Torr}$), produkt B (ca 50% hmotnosti) pak hlavní produkt - Ph_2SnCl_2 (b.v. $146\text{-}148^\circ\text{C} / 1\text{ Torr}$). Po sejmutí destilační hlavy s kolonou lze ze zbytku vydestilovat s použitím límcového destilačního nástavce surový, ale zcela bezbarvý Ph_3SnCl - produkt C (rychle tuhnoucí frakce). Produkt B se čistí rekrystalizací z petroléru, produkt C rekrystalizací ze směsi ethanol -hexan.

4.3. Příprava fenylstannyltrichloridu [13]



Do dvouhrdlé baňky o objemu 250 ml, opatřené teploměrem s dlouhým stonkem a vzdušným chladičem s chlorkalciovým uzávěrem se předloží 35 g Ph_4Sn (0,083 mol) a 29 ml SnCl_4 (0,248 mol). Směs se zahřívá v topném hnízdě pozvolna za občasného promíchání na teplotu 180°C . Tato teplota se pak udržuje po dobu 3 hodin. Hnědě zbarvená reakční směs se čistí destilací za sníženého tlaku přes krátkou kolonu, bod baru $100\text{-}105^\circ\text{C} / 400\text{-}500\text{ Pa}$. Získá se okolo 85 g bezbarvé kapaliny (85% teorie), index lomu $n_D^{20} = 1,586$; lit.[14] b.v. $128^\circ\text{C} / 15\text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,5860$.

4.4. Příprava trimethylstannylchloridu (podle [15])



Ke 23 g (0,128 mol) Me_4Sn v kapkovité baňce objemu 100 ml, opatřené Y - kusem, děličkou a zpětným chladičem s chlorkalciovým uzávěrem, se za míchání magnetickým míchadlem přidá v průběhu 2 hodin 5 ml (0,0426 mol) SnCl_4 . Vlastním reakčním teplem se teplota reakční směsi udržuje v rozmezí $25\text{-}80^\circ\text{C}$. Pak se reakční směs 3 hodiny zahřívá na lázni na $60\text{-}80^\circ\text{C}$. Po vychladnutí může produkt spontánně vykrystalovat, nebo se krystalizace stimuluje krátkým odsátím těkavých podílů na vodní vývěvě. Vyloučený produkt se odsaje na fritě, případně dosuší v evakuovaném exsikátoru. Výtěžek představuje zhruba 25 g bílé krystalické látky, b.t. $36\text{-}38^\circ\text{C}$, lit. [16] b.t. $37\text{-}38^\circ\text{C}$, b.v. $154\text{-}156^\circ\text{C} / 760\text{ Torr}$.

Upozornění: Látka je vysoce toxická a nepříjemně páchnoucí. Všechny manipulace je třeba provádět v digestoři, pracovat v rukavicích a použité součástky znečištěné látkou odmořovat alkoholickým roztokem louhu !

4.5. Příprava $(\text{CH}_2=\text{CH})_n\text{SnCl}_{4-n}$ ($n = 1$ až 3) (podle [17])

4.5.1. Vinylstannyltrichlorid

V baňce o objemu 250 ml se za dobrého míchání během 2 hodin přidá ke 25 g Vi_4Sn (0,11 mol) 42 ml SnCl_4 (0,33 mol + 10% navíc). V průběhu přidávání se teplota udržuje na 30°C . Pak se teplota zvýší na 90°C a udržuje se 2 hodiny. Reakční směs se destiluje; za normálního tlaku se získá 16 g surového SnCl_4 (b.v. $115\text{-}125^\circ\text{C}$), za sníženého tlaku pak 95 g (86% teorie) ViSnCl_3 (b.v. $64\text{-}65^\circ\text{C} / 2\text{ kPa}$); $n_D^{25} = 1,5361$, $d_4^{25} = 1,9981$.

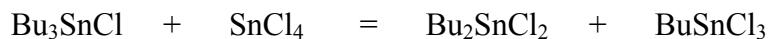
4.5.2. Divinylstannyldichlorid

Do baňky o objemu 250 ml se předloží 34 g (0,15 mol) Vi_4Sn a v průběhu 2 hodin se za dobrého míchání přidá 17,5 ml (0,15 mol) SnCl_4 . Teplota se udržuje na 30°C . Reakční směs se ještě 2 hodiny míchá a za sníženého tlaku pečlivě frakcionuje. Získá se 71,8 g (98% teorie) Vi_2SnCl_2 , b.v. $54\text{-}56^\circ\text{C} / 400\text{ Pa}$.

4.5.3. Trivinylstannylchlorid

Do baňky o objemu 250 ml se předloží 30 g Vi_4Sn (0,132 mol) a v průběhu 1 hodiny se k němu přidá 5,2 ml SnCl_4 (0,044 mol). Teplota se udržuje na 30°C . Reakční směs se ještě 2 hodiny míchá a předestiluje se za sníženého tlaku. Získá se 40 g (96% teorie) Vi_3SnCl , b.v. $59\text{-}60^\circ\text{C} / 800\text{ Pa}$.

4.6. Příprava butylstannyltrichloridu z tributylstannylchloridu (podle [18])



V baňce o objemu 100 ml se zahřívá směs 50 g Bu_3SnCl (0,1536 mol) a 18 ml SnCl_4 (0,153 mol) na teplotu 100°C po dobu 1 hodiny. Reakční směs se podrobí vakuové rektifikaci a získají se dvě hlavní frakce: $80\text{-}100^\circ\text{C} / 400\text{-}500\text{ Pa}$ surový BuSnCl_3 a okolo 120°C téměř čistý Bu_2SnCl_2 (37 g) (frakce tuhne, b.t. lit. [19] $40\text{-}41^\circ\text{C}$). Surový BuSnCl_3 se rektifikuje ještě jednou, získá se 35 g bezbarvé kapaliny o b.v. $87\text{-}89^\circ\text{C} / 550\text{-}650\text{ Pa}$ (výtěžek okolo 80% teorie), lit. [18] b.v. $44\text{-}45^\circ\text{C} / 0,1\text{ Torr}$.

4.7. Příprava triethylstannylchloridu (podle [9]):



Reakcí 53,4 g Et_4Sn a 9,4 ml SnCl_4 v kapkovité baňce o objemu 100 ml (0,5 hod při 70°C , pak 3 hod při $190 - 210^\circ \text{C}$) opatřené vzdušným zpětným chladičem a chlorkalciovým uzávěrem byl získán surový produkt. Jeho vakuovou rektifikací bylo připraveno 50 g Et_3SnCl , což představuje 91 % teorie, o bodu varu $100 - 101^\circ \text{C} / 16 \text{ Torr}$ ev. $209 - 211^\circ \text{C}$ při st.tlaku. Látka má index lomu $n_D^{20} = 1,5080$ [9].

Pozor: Látka je jednou z nejjedovatějších organocínitých sloučenin. Pracujte v digestoři, používejte gumové rukavice, všechny kontaminované součástky odmořte alkoholickým roztokem KOH. Látka velmi intenzívně a nepříjemně zapáchá.

4.8. Příprava diethylstannyldichloridu :



Reakce se uskutečňuje $200 - 220^\circ \text{C}$ v průběhu 2,5 hod. Výtěžek je prakticky 100 % [9]. Látka je bezbarvá, tuhá, b.t. $80 - 82^\circ \text{C}$, b.v. $100 - 102^\circ \text{C} / 10 \text{ Torr}$.

5. Příprava halogenidů benzylcínitých :

5.1. Příprava dibenzylstannyldichloridu (podle [20])



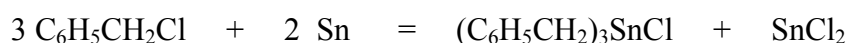
K 17,8 g (0,15 mol) práškového cínu se přidají 3 kapky vody (1 - 2% hmotnosti cínu) a společně se utřou. Připravený práškový cín se suspenduje ve 150 ml toluenu v tříhrdlé baňce o objemu 500 ml, opatřené účinným kovovým míchadlem obdélníkového tvaru, děličkou a zpětným chladičem. K suspenzi se po kapkách v průběhu 3 minut přidá 19,2 ml (0,15 mol; $\rho = 1,1 \text{ g.cm}^{-3}$) benzylchloridu (nejlépe čerstvě předestilovaného) a směs se za míchání refluxuje ještě 3 hodiny. Jako chladič se doporučuje jednoduchý typ, např. Liebigův, aby se kapky vody

vracely do reakční směsi. Po uplynutí reakční doby lze toluenový roztok za horka odlít od nezreagovaného cínu; ochlazením se vyloučí surový produkt. Ten se po odsátí a vysušení rekrystalizuje z ethylacetátu. Získá se okolo 22 g (80% teorie, vztaženo na použitý benzylchlorid) bílého, hedvábně lesklého produktu, b.t. 161-163^o C.

Vznikne-li směs produktu a nezreagovaného cínu, dělí se extrakcí acetonem, který se pak odpaří za sníženého tlaku do sucha. Odparek se opět rekrystalizuje z ethylacetátu.

5.2. Příprava tribenzylstannylchloridu

Postup A (podle [20])



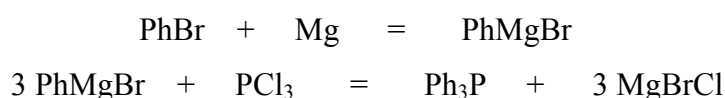
Do tříhrdlé baňky o objemu 250 ml opatřené zpětným chladičem, děličkou a kovovým míchadlem obdélníkového tvaru se předloží 17,5 g (0,15 mol) práškového cínu a 150 ml vody. Směs se zahřívá na 100^o C (doporučuje se vhodná lázeň, např. silikonový olej). Za varu a za intenzivního míchání se v průběhu 2 minut přidá 17,5 ml (0,15 mol) benzylchloridu a reakční směs se za míchání zahřívá ještě 1,5 hod k refluxu. Po vychladnutí se směs produktu a nezreagovaného cínu odsaje, promyje vodou, vysuší a extrahuje acetonem v Soxhletově extraktoru. Extrakt se odpaří za sníženého tlaku do sucha a rekrystalizuje dvakrát z ethylacetátu. Získá se 18 g (84%) bezbarvých jehlicovitých krystalků, b.t. 142-144^o C [20]; pozorované výsledky se pohybují okolo 9 g produktu (zhruba 40% teorie, vztaženo k použitému benzylchloridu), b.t. 137-142^o C.

Postup B (podle [21])

Ke směsi 20 g práškového cínu, 11,4 g práškového zinku a 40 ml vody se při teplotě 100^o C přidá během 20-30 minut 62 g benzylchloridu a směs se ještě 2 hod míchá při teplotě 100^o C. Vyloučená tuhá fáze se po vychladnutí, zfiltrování a usušení extrahuje acetonem. Po odpaření acetonu za sníženého tlaku se surový produkt rekrystalizuje z ethylacetátu. Získá se bezbarvý produkt s výtěžkem odpovídajícím 85% teorie, b.t. 141-142^o C.

6. Příprava trifenylfosfanu (podle [22]) :

Látka se připravuje reakcí chloridu fosforitého s odpovídajícím Grignardovým činidlem:



Oba naznačené syntézní kroky se provádějí v inertní atmosféře.

Do tříhrdlé baňky o objemu 500 ml se předloží 8,8 g (0,362 mol) hořčíkových hoblin a vzduch v baňce se nahradí inertním plynem. Přidá se několik zrnek jodu a obsah baňky se opatrně zahřeje až do vzniku fialových par jodu. Po vychladnutí se do baňky předloží 150 ml suchého éteru, na jedno z hrdel baňky se nasadí zpětný chladič z přívodem inertního plynu a na druhé hrdlo dělička se směsí 39 ml (0,369 mol) brombenzenu a stejného objemu suchého éteru. K éterové suspenzi hořčíkových hoblin se přidá asi 10% roztoku brombenzenu a vyčká se „nastartování“ reakce: nahnědlý roztok se odbarví, zakalí a objeví se reflux. Po zklidnění refluxu se přidává roztok brombenzenu takovým tempem, aby se živý reflux udržel (celkově asi 0,5 - 1 hod). Poté se roztok činidla ještě 15 min zahřívá v topném hnízdě k mírnému refluxu.

Baňka se vloží do lázně s ledem a vodou a třetím hrdlem se vloží silnější magnetické míchadlo. Za míchání na magnetické míchačce se po kapkách přidává roztok 6,5 ml PCl_3 (0,074 mol; $\rho = 1,56 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) v 60 ml suchého éteru. Po přidání veškeré výchozí látky se baňka vyjme z chladicí lázně a za míchání nechá vytemperovat na laboratorní teplotu. Následující operace již nevyžadují inertní atmosféru.

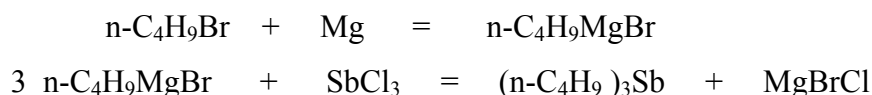
Reakční směs se hydrolyzuje roztokem 20 ml HCl (1:1) v 75 ml vody za míchání magnetickým míchadlem. Roztok kyseliny chlorovodíkové se přidává pozvolna po dobu asi 40 minut, stále pod zpětným chladičem. Po rozpuštění pevné fáze se oddělí éterická vrstva, vodná vrstva se vytřepe dvakrát 20 ml éteru a extrakty se spojí s hlavním podílem. Většina éteru se oddestiluje a po přidavku ethanolu se oddestiluje i zbytek éteru. Ochlazením a stáním silně zahuštěného roztoku se vyloučí oranžově zbarvený surový produkt. Ten se po oddělení od matečného louhu znovu rozpustí v ethanolu za horka za přidavku karborafinu a směs se zfiltruje za použití nálevky pro filtraci za horka. Ochlazením vyloučené bezbarvé krystaly se odsají a dosuší v evakuovaném exsikátoru. Praktický výtěžek činí zhruba 60%, b.t. 79,5-81^o C; lit. [22] 79-81^o C.

7. Příprava tri-n-butylstibanu

Připravovaná látka se na vzduchu rychle oxiduje na bílý, tuhý, málo rozpustný stibin-oxid, a proto je třeba celou preparaci včetně adjustace produktu provádět v inertní atmosféře.

Postup A :

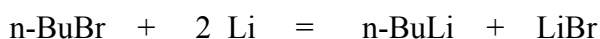
Postup s použitím Grignardova činidla byl popsán *Dykem a spol.* [23] :



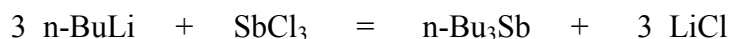
Roztok Grignardova činidla se připraví postupem popsáním v úloze č.6, a sice reakcí roztoku 69 g n-butylobromidu ve 150 ml suchého éteru s 12,1 g hořčíkových hoblin suspendovaných ve 150 ml suchého éteru a aktivovaných jodem. Připravené činidlo pak reaguje při teplotě 0° C s ekvivalentním množstvím SbCl₃ (nejlépe čerstvě destilovaného) (39,1 g) rozpuštěným ve 100 ml éteru: roztok výchozí látky se přidává k roztoku činidla po kapkách, potom se směs půl hodiny zahřívá k mírnému refluxu, znovu se ochladí na 0° C a hydrolyzuje se působením roztoku chloridu amonného. Éterická vrstva se oddělí, oddestiluje se za normálního tlaku éter a malé množství vzniklého n-oktanu a za sníženého tlaku 11 g tri-n-butylistibanu, b.v 131° C / 12 Torr (ρ = 1,191 g.cm⁻³) [23] .

Postup B :

Jako činidla se využívá roztoku **n-butyllithia v éteru** [24].



Následující konverze je pak obdobná ději v postupu A :



Do dvouhrdlé Schlenkovy baňky o objemu 300 ml se předloží 150 ml suchého éteru a 5 g (0,725 mol) lithia, roztepaného do tvaru plíšku a nastříhaného na malé kousky. Baňka se vychladí v lázni ethanol-tuhý oxid uhličitý na teplotu -10 až -15° C a za míchání magnetickým míchadlem se z děličky přidává roztok 35 ml n-BuBr (0,325 mol ; ρ = 1,276 g.cm⁻³) v 50 ml suchého éteru. Doba přidávání se pohybuje okolo 50 minut. Tempo přidávání se volí tak, aby teplota reakční směsi nepřesahovala -10° C. Za míchání se nechá reakční směs vytemperovat na 0-10° C a zfiltruje se přes smotek skelné vaty s použitím mezikusku s kohoutem do vhodné kalibrované Schlenkovy děličky. Postupem popsáním v úloze 1.2. se stanoví koncentrace připraveného roztoku BuLi a jeho látkové množství. Výtěžek BuLi bývá 75-90% [24] (vztaženo k BuBr).

Do tříhrdlé baňky o objemu 500 ml se předloží 200 ml suchého éteru a vypočtené množství SbCl₃ (volí se zhruba 2% nadbytek BuLi), tj. okolo 20 g. Baňka se opatří účinným skleněným míchadlem, děličkou s roztokem butyllithia a zpětným chladičem s přívodem inertního plynu a vychladí se v lázni z vody a ledu. Za míchání se postupně přidá činidlo k roztoku chloridu antimonitého; vylučuje se bílá sraženina LiCl a někdy též malé množství černého Sb. Po půl hodinovém pokračujícím míchání se dělička od roztoku BuLi nahradí děličkou s 200 ml vody a za chlazení ve směsi voda led se voda postupně přidá do reakční směsi: rozpustí se vzniklý LiCl. Vzniklá dvoufázová směs se rozdělí pod inertem v děličce,

z éterické fáze se oddestiluje éter a zbytek se podrobí destilaci za sníženého tlaku. Získá se okolo 23 g (82% teorie) bezbarvého řídce olejovitého produktu, b.v. 80-84^o C / 270 Pa.

Postup C :

Jako činidlo se použije **roztok n-butyllithia v petroléteru** [25]. Chemismus je obdobný jako při postupu B.

Do tříhrdlé Schlenkovy baňky o objemu 500 ml se předloží 200 ml suchého petroléteru a na drobné řízky nakrájené 4 g Li (0,58 mol). Baňka se opatří magnetickým míchadlem, kuličkovým zpětným chladičem a děličkou se směsí 27 ml n-butylchloridu (0,258 mol; $\rho = 0,886 \text{ g.cm}^{-3}$) a stejného objemu suchého petroléteru. Za míchání na magnetické míchače se přidá nejprve 10 % použitého roztoku BuCl a vyčká se „nastartování“ reakce: částice Li na povrchu ztmavnou a objeví se reflux. V průběhu 40 minut se pak přidá veškerý roztok činidla a směs se ještě 30 minut refluxuje mírným vnějším ohřevem. Po vychladnutí se nechá LiCl částečně sedimentovat a roztok BuLi se zfiltruje přes smotek skelné vaty do kalibrované Schlenkovy děličky. Stanoví se látková koncentrace roztoku BuLi a jeho látkové množství (viz úloha 1.2.). Výtěžek činidla je popsán až 85% [25].

Do tříhrdlé baňky o objemu 500 ml opatřené zpětným chladičem se předloží 60-80 ml suchého éteru a v něm se rozpustí vypočtené množství SbCl₃ (volí se 2% nadbytek BuLi). Vloží se magnetické míchadlo a nasadí dělička s roztokem butyllithia. Za chlazení v lázni voda-led a míchání na magnetické míchače se v průběhu 1 hod přidá roztok činidla k roztoku SbCl₃. Chladicí lázeň se odstraní a reakční směs se nechá vytemperovat na laboratorní teplotu. Pak se znovu vychladí v lázni voda-led a z děličky se postupně přikape 150 ml destilované vody. LiCl se rozpustí. Reakční směs se přelije do Schlenkovy děličky, organická fáze se oddělí a směs rozpouštědel se oddestiluje. Zbytek se přelije do menší destilační aparatury a podrobí se destilaci za sníženého tlaku. Získá se Bu₃Sb s výtěžkem okolo 88%, b.v. 90-96^o C / 400 Pa.

8. Příprava ferrocenu a jeho reaktivita :

Bis(cyklopentadienyl)železnatý komplex, tzv. ferrocen, je nejznámějším představitelem cyklopentadienylových organokovových sloučenin se sendvičovou strukturou. Ferrocen lze připravit řadou metod, lišících se jak použitými výchozími sloučeninami, tak reakčním prostředím. Relativně jednoduchá metoda, založená na reakci chloridu železnatého s cyklopentadienem v silně alkalickém prostředí methanolátu sodného, bude popsána v této úloze.

8.1. Příprava ferrocenu alkoholátovou metodou

Příprava sestává z těchto kroků:

- příprava methanolátu sodného
- příprava monomerního cyklopentadienu
- příprava chloridu železnatého
- vlastní syntéza ferrocenu a jeho izolace.

Údaje dále uváděné se budou vztahovat na syntézu, kdy do reakce se bere 0,25 molu chloridu železnatého.

8.1.1 Příprava methanolátu sodného

Do suché dvouhrdlé baňky o objemu 0,5 l opatřené zpětným chladičem s Bunsenovým ventilem se předloží 250 ml suchého metanolu (suchý metanol se připraví nejjednodušeji tak, že ve 300 ml methanolu se rozpustí 3-4 g sodíku a potřebné množství se oddestiluje přímo do reakční baňky, viz též kapitola 9.3.3.).

V methanolu se po malých porcích (cca 1 g) rozpouští 23 g sodíku (1 mol). Zpočátku probíhá reakce velmi bouřlivě a reakční směs je třeba chladit, v závěru je třeba urychlit reakci zahříváním. Získá se téměř bezbarvý sirupovitý roztok methanolátu sodného v methanolu, který je nutno přechovávat dobře uzavřený.

8.1.2. Příprava monomerního cyklopentadienu

Monomerní cyklopentadien se připraví depolymerací obchodně dostupného dicyklopentadienu zahřevem k bodu varu. Aparatura sestává z dvouhrdlé baňky naplněné železnými hoblinami, kolony se stejnou náplní a sestupného chladiče s předlohou. Do varné baňky se předloží dicyklopentadien (cca 100 ml) a zahřívá se k varu tak dlouho, až do ledem chlazené předlohy nadestiluje 42 ml produktu o bodu varu 41-42°C. Do nádoby se vhodí několik kousků bezvodého CaCl₂. Produkt je třeba do doby užití udržovat v lednici, v každém případě ale co nejdříve spotřebovat.

Pokud dicyklopentadien při depolymeraci silně pění, svědčí to o špatné kvalitě a doporučuje se ho proto vakuově předestilovat při tlaku 2000-2500 Pa (vakuum vodní vývěvy).

8.1.3 Příprava chloridu železnatého

Postup A: Chlorid železnatý se připraví rozpuštěním práškového železa v tetrahydrofuranovém roztoku chlorovodíku v inertní atmosféře.

Suchý chlorovodík se vyvíjí z aparatury zobrazené na obrázku č.20.

Popis činnosti:

Z děličky (1) se připouští konc. HCl pod hladinu konc. H₂SO₄. Vyvíjený chlorovodík se dosouší v koloně zkrápěné konc. H₂SO₄ a uvádí do baňky obsahující suchý THF (150-200ml). Při použitých množstvích - 100 ml konc. HCl, 100 ml konc. H₂SO₄, v děličce (4) a 50 ml v nádobě (2) se získá cca 1 mol suchého chlorovodíku.

Přesná koncentrace chlorovodíku v THF (a tedy i množství brané do reakce) se stanoví titračně v odpipetovaném podílu. Obvykle se získá roztok o koncentraci 4-6 mol.l⁻¹.

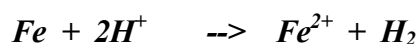
Do aparatury sestavené z 1 litrové baňky se spirálovým míchadlem opatřené zpětným chladičem, děličkou a přívodem inertu, se předloží 15 g práškového železa (0,25 mol + 1 g nadbytek). Z děličky se postupně připouští vypočtené množství roztoku HCl v THF (0,5 mol). Železo se rozpouští za živého vývoje vodíku na bezbarvý, šedivě zakalený roztok. Použité železo nesmí být povrchově zoxidováno, jinak rozpuštěním vzniká voda, což podstatně snižuje výtěžek produktu.

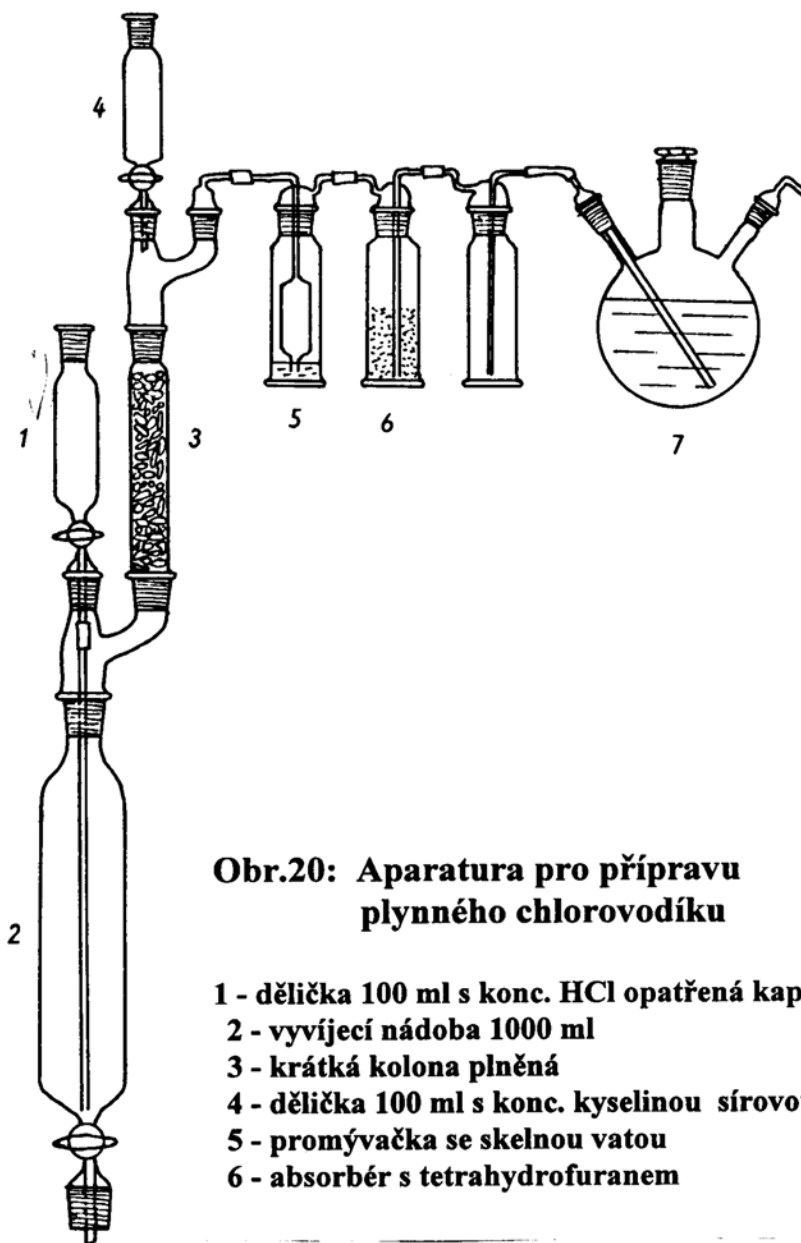
Postup B: Je-li k dispozici bezvodý chlorid železitý (černozelené krystaly), je možno připravit chlorid železnatý podle rovnice



V popsané aparatuře se zahřívá 27 g bezvodého FeCl₃ (0,167mol) rozpuštěného ve 150 ml suchého methanolu se 6 g práškového železa za intenzivního míchání. Redukce je ukončena, když původně žlutohnědá barva roztoku přejde na šedivou. Reakční směs se v proudu inertu ochladí.

Pozn.: S ohledem na heterogenní charakter redukce železem se často více osvědčí odmaštěné tenké hobliny než povrchově zoxidované práškové železo. Pokud se ani potom nedaří zredukovat trojmocné železo, doporučujeme použít přiměřené množství chloridu hydrazinia:





Obr.20: Aparatura pro přípravu plynného chlorovodíku

- 1 - dělička 100 ml s konc. HCl opatřená kapilárou**
- 2 - vyvíjecí nádoba 1000 ml**
- 3 - krátká kolona plněná**
- 4 - dělička 100 ml s konc. kyselinou sírovou**
- 5 - promývačka se skelnou vatou**
- 6 - absorbér s tetrahydrofuranem**

8.1.4. Příprava, izolace a charakterizace ferrocenu

K roztoku chloridu železnatého se v inertní atmosféře za míchání naráz připustí roztok methanolátu sodného (1 mol v 250 ml methanolu). Do směsi, zhoustlé vyloučeným methanolátem železnatým se ve čtyřech dávkách přes chladič přilije 42 ml čerstvě depolymerizovaného cyklopentadienu (0,5 molu). Směs, která se začne barvit žlutě vznikajícím ferrocenem, se udržuje ve velmi mírném varu 1,5 hod. Po celou dobu přípravy se nad hladinou reakční směsi uvádí mírný proud inertu nebo se udržuje jeho mírný přetlak.

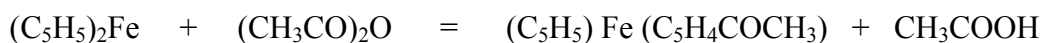
Reakční směs se ochladí a nalije do směsi 500 g ledu a 50 ml koncentrované kyseliny sírové. Do výsledné směsi je vhodné přidat 2-3 g siřičitanu sodného, aby se malé množství

vzniklého ferricenia (oxidační produkt ferrocenu modré barvy) zredukovalo na ferrocen. Vyloučená žlutá sraženina ferrocenu se odfiltruje na Buchnerově nálevce, promyje vodou a vysuší. Produkt dostatečné čistoty pro další syntézy se získá extrakcí surového produktu hexanem (benzinem) v Soxhletově přístroji. Výtěžek činí 34-35 g (73-75% teorie) oranžového krystalického produktu.

Analytický preparát získaný další krystalizací nebo sublimací má bod tání 172-174°C, lit.[26] 173-174°C.

8.2. Acetylace ferrocenu a dělení produktů s využitím TLC a sloupcové chromatografie

Ferrocen reaguje s acetanhydridem v přítomnosti kyseliny fosforečné podle rovnice:



V malém množství může vznikat i 1,1'-diacetylferrocen.

8.2.1. Acetylace ferrocenu

Do baničky o objemu 10 ml opatřené magnetickým míchadlem a zpětným chladičem s chlorkalciovou trubicí se předloží 0,3 g ferrocenu (1,61 mmol), 1 ml acetanhydridu (1,05 g; 17,4 mmol) a 5 kapek 85% H_3PO_4 . Za míchání se směs zahřívá na vodní lázni 10 minut. Reakční baňka se ochladí vodou a pak se do ní vnese ca 5 g ledové drti. Reakční směs se zneutralizuje malými podíly pevného NaHCO_3 (pozor: reakční směs může vypěnit uvolňovaným oxidem uhličitým). Hnědý acetylovaný produkt se po 30 min stání odfiltruje, promyje malým množstvím ledové vody a vysuší. Suchý produkt se rozpustí v co nejmenším množství toluenu.

8.2.2. Dělení reakčních produktů pomocí TLC

Připraví se 5 proužků silufolu (SiO_2 na Al-podložce) 2,5 cm širokých a minimálně 10 cm dlouhých. Asi 1,5 cm od počátku se měkkou tužkou vyznačí start. Na start se nanese pipetkou kapička toluenového roztoku produktu. Chromatogram se vyvíjí tak, že se vloží do vyvíjecí nádoby (spodní díl plynové promývačky uzavřený zátkou), v níž je nalito tolik mobilní fáze, aby tvořila vrstvu ca 0,5 cm. Vyzkoušejí se tyto mobilní fáze:

petrolether, diethylether, směs petrolether - diethylether 1:1, ethylacetát, směs ethylacetát - petrolether 1:9.

Dosáhne-li čelo mobilní fáze vzdálenosti ca 6-7 cm od startu, chromatogram se vyjme a tužkou se okamžitě vyznačí poloha čela.

Pokud nejsou stopy produktů dostatečně zřetelné, vyvolají se tak, že se vloží na několik minut do uzavřené nádoby obsahující několik krystalků jodu. Stopy produktů se zbarví hnědě. Na závěr se vyhodnotí: a) kolik látek obsahuje reakční směs,

b) ve které mobilní fázi se směs nejlépe dělí.

8.2.3. Dělení reakční směsi sloupcovou chromatografií.

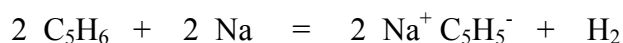
Připraví se chromatografická kolona (průměr 2 cm) tak, že se na dno vloží kotouček filtračního papíru a nalije se suspenze silikagelu pro chromatografii v petroléteru. Poklepem se odstraní bublinky vzduchu ze sloupce. Délka sedimentovaného lože by měla být v rozmezí 7-9 cm. Na horní část sloupce se opět vloží kotouček filtračního papíru. Při chromatografii nikdy nesmí dojít k zavzdušnění sloupce sorbentu, vždy nad ním musí být alespoň minimální vrstva rozpouštědla.

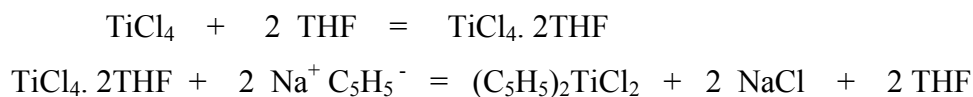
Odpustí se nadbytečný petroléter a pipetou se opatrně připustí toluenový roztok produktu. Nechá se vsáknout a kolona se začne eluovat petroléterem. Rychlost eluce se seřídí na 1 kapku za sekundu. Nejprve se vyvine žlutý pás nezreagovaného ferrocenu. Jakmile začne opouštět kolonu, jímá se do čisté baničky. V závěrečné fázi eluce prvního pásu se petroléter začne postupně nahrazovat éterem. Začne se vyvíjet oranžový pás acetylferrocenu. Jakmile dosáhne ústí kolony, začne se jímat do nové baničky. V eluci se pokračuje tak dlouho, až celý pás projde kolonou. Podle podmínek acetylace se může vyvinout ještě třetí pás, obsahující 1,1'-diacetylferrocen. Jímá se do oddělené baničky analogicky jako předchozí pás. Z baněk s roztoky čistých složek se oddestiluje na vodní lázni rozpouštědlo. Krystaly produktů se převedou na zvážené Petriho misky (zbytky ulpívající v baňkách lze vyjmout pomocí malého množství acetonu). Z přírůstku hmotnosti misek se vypočte výtěžek acetylace. Stanoví se body tání produktů a porovnají se s literaturou [27].

Podle pokynů vyučujícího se připraví KBr-tablety izolovaných látek (250 mg KBr, 1-2 mg látky) a změří se infračervená spektra. Odečtou se charakteristické pásy a s pomocí vyučujícího se vyhodnotí.

9. Příprava dichloro-bis(η^5 -cyklopentadienyl)titaničitého-komplexu (titanocendichloridu) :

Látka se připravuje konverzí chloridu titaničitého, solvatovaného tetrahydrofuranem, cyklopentadienidem sodným [28,29]. Činidlo se připraví reakcí monomerizovaného cyklopentadienu se sodíkovým pískem v tetrahydrofuranu při teplotách okolo 0^o C:





Příprava vyžaduje přísně inertní atmosféru.

9.2. Příprava sodíkového písku a cyklopentadienidu sodného

Do tříhrdlé Schlenkovy baňky o objemu 500 ml se předloží 11,87 g Na (0,515 mol) a 200 ml suchého toluenu. Baňka se opatří kovovým spirálovým míchadlem a v topném hnízdě se ohřeje její obsah na teplotu něco vyšší než bod tání sodíku (98^o C). Míchadlem se roztavený sodík rozšlehá na drobné kuličky. Po vychladnutí se míchadlo nahradí zátkou, toluen se oddekantuje s použitím vhodného ohybu do zásobní lahve a nahradí 250 ml pečlivě vysušeného THF (postup je popsán ve 2.kapitole). Do baňky se vloží magnetické míchadlo, nasadí se zpětný kuličkový chladič s přívodem inertního plynu (slouží spíše jako rezerva objemu) a dělička obsahující směs 46 ml čerstvě monomerizovaného cyklopentadienu (viz úloha 8.1.) (0,56 mol ; $\rho = 0,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) a stejného objemu suchého THF.

Baňka se ochladí ve směsi vody a ledu a začne se pomalu přidávat roztok CpH takovým tempem, aby vznikající vodík stačil odcházet bublačkou za deskou s dvoucestnými kohouty a aby reakční směs nadměrně nepěnila. Po přidání veškerého roztoku CpH se míchá tak dlouho, až se téměř všechem sodík rozpustí a nevylučuje se již další plynný vodík. Při použití kvalitního, pokud možno i deoxidovaného THF a inertního plynu má být připravený roztok cyklopentadienidu sodného zbarven nejvýše slabě růžově.

Roztok činidla se zfiltruje přes smotek skelné vaty s použitím mezikusy s kohoutem do Schlenkovy děličky.

9.2. Solvatace TiCl₄ a jeho konverze cyklopentadienidem sodným

Surový TiCl₄ se čistí destilací v inertní atmosféře. Čistý TiCl₄ je prakticky bezbarvá kapalina, b.v. 136,5^o C, hustota $\rho = 1,76 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Potřebné množství TiCl₄ se s ohledem na stechiometrii volí tak, aby byl zhruba 2% nadbytek TiCl₄. Vypočtené množství látky se nejlépe pod inertem v digestoři přelije do malé Schlenkovy děličky.

Do tříhrdlé baňky o objemu 1 litru se předloží 250 ml suchého THF. Baňka se opatří zpětným kuličkovým chladičem, skteněným zábrusovým míchadlem a Schlenkovou děličkou s

TiCl₄. Za míchání a chlazení v lázni voda-led se přidá v průběhu 20-30 minut chlorid titaničitý k THF. Vznikne suspenze žlutě zbarveného solvátu TiCl₄.2THF.

Namísto děličky, v níž byl TiCl₄, se nasadí dělička s připraveným roztokem Na⁺Cp⁻. Za stálého míchání a chlazení v ledové lázni se v průběhu 45 minut přidá roztok činidla k solvatovanému chloridu titaničitému. Směs se míchá ještě 15 minut v lázni, pak se lázeň odstraní a míchá se do vytemperování na laboratorní teplotu. Dělička a chladič se nahradí kohouty, míchadlo zátkou.

9.3. Isolace, čištění a charakterizace Cp₂TiCl₂.

Reakční baňka s produktem se temperuje ve vlažné vodní lázni a THF se za sníženého tlaku postupně všechno opatrně oddestiluje. THF je zachycován ve vymrazovací baňce chlazené směsí ethanol-tuhý oxid uhličitý. Vymrazovací baňka se čas od času vyprázdní. Utajenému varu v reakční baňce se brání trvalým mícháním a kroužením v lázni. Další operace je pak již možno provádět na vzduchu.

Suchý surový produkt se vyškrábe z baňky do extrakčních parton a extrahuje suchým toluenem v Soxhletově extraktoru suchým toluenem. Jsou-li první podíly extraktu nečisté, hnědě zbarvené, přerušíme extrakci, jakmile se odtékající extrakt z patrony stane čistě červeným. Toluem oddestilujeme a s čistým rozpouštědlem pokračujeme v extrakci. Extrakce trvá až 20 hodin. Při přerušení extrakce a vychladnutí extraktu se vyloučený produkt odfiltruje nebo oddekantuje, promyje malým množstvím čistého toluenu a filtrát, matečný loup se znovu použije k extrakci.

Celkově se získá 30-35 g produktu, což představuje výtěžek okolo 50% teorie. Bod tání - lit. [30,31] - 289-291⁰ C. Látka tvoří rubínově červené jehlicovité krystalky.

Poznámky:

1. Pro kvalitní a bez větších problémů toluenem extrahovatelný produkt je žádoucí, aby byla dodržena stechiometrie TiCl₄.2THF: NaCp = 1: 2, nebo spíše mírná (2-5%) substechiometrie NaCp. Nadstechiometrický obsah NaCp v reakční směsi je zcela nežádoucí a způsobuje nestabilitu odparku reakční směsi na vzduchu.

2. I při dodržení výše uvedených reakčních poměrů vznikají při extrakci odparku reakční směsi problémy. Doporučuje se vyzkoušet některý z následujících námětů na zpracování odparku:

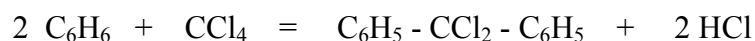
- a) provést jeho extrakci v inertní atmosféře,
- b) vyvařit odparek **pod inertem** v toluenu, po vychladnutí l.extrakt odlít a vlhký zbytek extrahovat dál toluenem popsáním způsobem,

c) k evakuovanému odparku připustit plynný HCl z vyvíječe a po 1-2 hodinách zpracovat extrakcí toluenem na vzduchu,

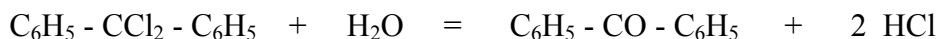
3. V posledních sezónách se osvědčilo nechat reakční směs do druhého dne sedimentovat, odlít matečný louh a směs surového produktu a chloridu sodného za sníženého tlaku usušit a zpracovat extrakcí toluenem jako hlavní, první podíl. Matečný louh lze zpracovat některým z výše naznačených postupů, přínos k celkovému výtěžku ale není příliš významný.

10. Příprava benzofenonu (podle [32]) :

Látka se připravuje Friedel-Craftsovou reakcí benzenu s chloridem uhličitým za katalýzy bezv. AlCl_3 :



Vzniklý produkt je hydrolyzován:

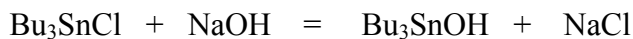


Do tříhrdlé baňky o objemu 1 litru opatřené teploměrem s dlouhým stonkem, zpětným chladičem se zábrusem a hadicí na odvod plynného HCl (odtah digestoře !) a děličkou se předloží 75 g bezv. AlCl_3 a 105 ml suchého CCl_4 . Do děličky se nalije směs 60 ml suchého CCl_4 a 60 ml suchého benzenu. Zhruba 15 ml této směsi se z děličky přidá k předloženému CCl_4 s AlCl_3 k „nastartování“ reakce. Reakce se projeví únikem plynného HCl. Směs z dělicí nálevky se pomalu připouští do reakční baňky tak, aby se teplota udržovala v rozmezí 30-40⁰ C (podle potřeby se chladí v nádobě s vodou). Poté se reakční směs zahřívá na vodní lázni po dobu 20 minut.

Reakční směs se ochladí vodou a ve směsi voda-led a za míchání se postupně přidá 150 ml vody. Po hydrolyze se směs podrobí destilaci s vodní parou, až se rozpustí prakticky veškerá pevná látka vzniklá v reakční směsi. Po ochlazení se v dělicí nálevce oddělí organická fáze, vodná fáze se vytřepe 50 ml CCl_4 a extrakt se přidá k organické fázi. Po vysušení bezvodým síranem sodným se oddestiluje chlorid uhličitý a zbytek se podrobí destilaci za sníženého tlaku přes krátkou kolonku. Produkt (b.v. 118-120⁰ C / 400 Pa ; b.v. 185⁰ C / 2 kPa) po ochlazení ztuhne na téměř bezbarvou krystalickou hmotu, b.t. 48⁰ C. Výtěžek se pohybuje okolo 60 g.

11. Příprava hexabutyldistannoxanu

Látka se připravuje hydrolyzou komerčně dostupného tributylstannylchloridu roztokem hydroxidu sodného v heterogenní fázi:

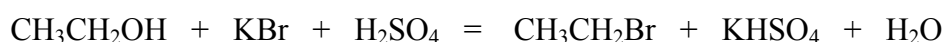


Do Erlenmeyerovy baňky o objemu 1 litr opatřené výkonným magnetickým míchadlem se předloží roztok 25 g NaOH (0,625 mol) ve 120 ml vody a 300 ml benzenu. Za intenzivního míchání se v průběhu 15 minut přidá z děličky 168 ml Bu_3SnCl ($\rho = 1,20 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) (0,615 mol). Po přidání veškeré reaktanty se směs ještě 10 minut míchá. Zkontroluje se, zda pH vodné fáze zůstalo alkalické (mírný nadbytek NaOH), a poté se organická fáze oddělí a podrobí azeotropické destilaci s použitím odpovídajícího nástavce, dokud se odděluje voda. Nadbytečný benzen se oddestiluje a jeho zbytky se odstraní s použitím kohoutu a sníženého tlaku vodní vývěvy. Surový produkt se čistí destilací za sníženého tlaku (bod varu $200^\circ\text{C}/4\text{Torr}$, $210\text{--}214^\circ\text{C}/10\text{Torr}$); získá se bezbarvá kapalina o indexu lomu $n_D^{20} = 1,486$ až $1,488$, hustota $1,1715$ [33]. Výtěžek se pohybuje okolo 80% teorie.

12. Příprava vybraných alkyhalogenidů.

12 A: Příprava ethylbromidu (podle [34]):

Látka se připravuje reakcí ethylalkkoholu s bromovodíkem uvolňovaným z KBr kyselinou sírovou:



V litrové destilační baňce za stálého míchání a chlazení pod tekoucí vodou připravíme směs 132 ml ethylalkkoholu a po malých dávkách přidávané konc.kyseliny sírové (celkem 165 ml). Po úplném vychladnutí směs zředíme 70 ml studené vody a přidáme 120 g bromidu draselného.

Baňku opatříme účinným sestupným chladičem. Jako jímadlo použijeme Erlenmeyerovu baňku naplněnou vodou, kterou chladíme v nádobě s drceným ledem. Obsah destilační baňky zvolna zahříváme v topném hnízdě. Do jímadle destilující produkt klesá vodní vrstvou ke dnu. Zbavuje se alkoholu a brání se tak ztrátám vypařováním. Přípravu ukončíme jakmile se destilát číře rozpouští ve vodě v jímadle a netvoří již těžké olejovité kapky.

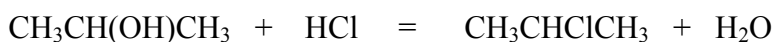
Obsah jímadla se rozdělí v děličce a vrstva obsahující ethylbromid se odpustí do jiné suché dělicí nálevky, v níž se suší a zbavuje éteru opatrně, po malých dávkách přidávanou

konc. kyselinou sírovou. Po každém přidavku se dělicí nálevka zazátkuje, obsah se opatrně promíchá a zvnějšku chladí proudem studené vody tak, aby ethylbromid nezačal vařit. Při dostatku kyseliny sírové tvoří toto sušidlo spodní vrstvu a lze ji pohodlně vypustit.

Zbytky kyseliny sírové odstraníme několikanásobným promytím vodou. Vyčištěný ethylbromid sušíme v baničce bezvodým chloridem vápenatým a poté predestilujeme z přiměřeně malé destilační aparatury tak, aby se co nejvíce omezily ztráty produktu těkáním. Bod varu činí 38,4° C, výtěžek představuje 75 - 85 g (70 - 80 % teorie vzhledem k použitému KBr). Látka má hustotu 1,4604 a index lomu $n_D^{20} = 1,4239$ [6]. Produkt se přechovává v dobře uzavřené lahvičce a v chladničce.

12 B: Příprava 2-propylchloridu (isopropylchloridu, 2-chlorpropanu) [35]:

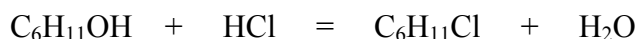
Látka vzniká reakcí odpovídajícího alkoholu s kyselinou chlorovodíkovou v přítomnosti bezvodého chloridu zinečnatého. Poměr výchozích komponent se volí tak, aby molární poměr alkohol:HCl:ZnCl₂ byl 1:2:2 :



Ke 170 ml ochlazené konc. HCl se za stálého chlazení a míchání přidá 273 g bezv. ZnCl₂ a 68 ml isopropanolu. Obsah baňky se nejprve 1 hodinu zahřívá pod zpětným chladičem, ten se pak nahradí účinným sestupným chladičem a produkt se oddestiluje do předlohy chlazené ledem. Surový produkt se po oddělení v děličce třepe se stejným objemem konc. kyseliny sírové, znovu se oddělí, promyje se vodou, vysuší se bezv. chloridem vápenatým a znovu se predestiluje z malé destilační aparatury s ledem chlazenou předlohou.

Získaný produkt má bod varu 35,5 - 37°C. Výtěžek dosahuje až 76 % teorie (vztaženo na použitý isopropanol).

12 C: Příprava cyklohexylchloridu [36] :



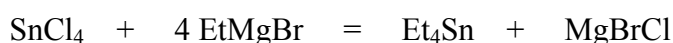
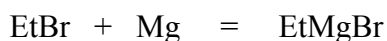
Směs 150 g čistého cyklohexanolu, 375 ml konc. HCl a 150 g bezv. (čerstvě přežíhaného a v exsikátoru vychladlého) chloridu vápenatého se za častého protřepání 16 hod zahřívá pod zpětným chladičem. Po vychladnutí se organická vrstva oddělí, promyje vodou, nasyceným roztokem NaHCO₃, znovu vodou a suší se 24 hod za občasného protřepání bezvodým CaCl₂. Suchý surový produkt se čistí rektifikací s použitím destilační kolony: po

oddělení níževroucí frakce obsahující hlavně cyklohexen (ca 6 g, bod varu 83⁰C) se jímá cyklohexylchlorid (asi 102 g, b.v. 141-142⁰C).

Produkt má index lomu $n_D^{20} = 1,4626$, cyklohexen 1,4465. Produkt má hustotu 0,989 g.cm⁻³, cyklohexen 0,811 [37].

13. Příprava tetraethylstannanu.

Látka se připravuje reakcí chloridu cíničitého v benzenu s odpovídajícím Grignardovým činidlem:



Do tříhrdlé baňky o objemu 1 litru se předloží 24,3 g hořčkových hoblin (1 mol), vzduch se nahradí inertním plynem a přidá se špetka jodu. Opatrným záhřevem v topném hnízdě se provede aktivace hořčíku jodem a po vychladnutí baňky se přidá 350 ml suchého diethyletheru. Do děličky se připraví směs 109 g ethylbromidu (1 mol, $\rho = 1,46 \text{ g.cm}^{-3}$) a 100 ml suchého diethyletheru, baňka se opatří účinným zpětným chladičem. Reakce se nastartuje přidávkem 10 - 15 ml směsi EtBr - éter a dál se udržuje přidávkou směsi tak, aby reakci provázal živý reflux. Po přidání veškerého ethylbromidu se reflux udržuje vnějším ohřevem ještě po dobu 15 minut.. Po vychladnutí se roztok připraveného Grignardova činidla zfiltruje v inertní atmosféře do kalibrované děličky. Stanoví se objem roztoku činidla a jeho látková koncentrace reakcí 2 ml vzorku s 25 ml 0,1M H₂SO₄ a titrací nadbytku kyseliny roztokem 0,2M NaOH na MO. Z obou údajů se zjistí látkové množství připraveného činidla. Potřebné látkové množství SnCl₄ se určí jako jedna pětina $n(\text{EtMgBr})$ (ne čtvrtina podle stechiometrie), aby byl zajištěn mírný nadbytek činidla.

Vypočtené množství SnCl₄ (20 - 23 ml) se zředí z děličky do 250 ml benzenu v tříhrdlé jednolitrové baňce umístěné v chladicí lázni z vody a ledu, nebo alespoň ve studené vodě. Za účinného míchání pod zpětným chladičem se z děličky v průběhu ca 1 hod přidává Grignardovo činidlo. Poté se chladicí lázeň odstraní, na baňku se pod inertem nasadí destilační kolona s hlavou a jímadlem a pozvolna se oddestilovává éter přítomný v reakční směsi, až se jeho většina oddestiluje.

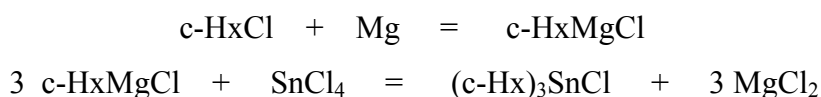
Reakční směs se opět umístí do chladicí lázně, destilační kolona se nahradí zpětným chladičem a za ručního promíchávání skleněným zábrusovým míchadlem se směs již bez inertu hydrolyzuje postupně přidávanou vodou (celkem po částech 200 ml) a roztokem chloridu amonného (10 g látky ve 100 ml vody). Dojde k rozpuštění hydroxidhořečnatých sloučenin. Organická fáze se oddělí, vodná fáze se vyextrahuje 50 ml benzenu a extrakt se spojí s hlavním

podílem. Organická fáze se nejprve destiluje s použitím kolony za laboratorního tlaku: oddělí se zbytek éteru, mezifáze, vlhký benzen (azeotrop) a benzen. Destilační zbytek se destiluje s použitím límcového nástavce nebo za sníženého tlaku.

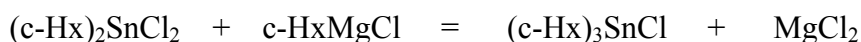
Získá se okolo 40 g (až 90% teorie - vztaženo k použitému chloridu cíničitému) bezbarvé kapaliny, b.v. 169 - 171^oC za st.tlaku. Index lomu se v literatuře uvádí v rozmezí 1,4708 až 1,4746 (n_D^{20}), hodnoty pozorované u připravených preparátů tomu odpovídají (1,471 - 1,473).

14. Příprava tris(cyklohexyl)stannylchloridu (podle [37, 38]) :

Látka se připravuje reakcí chloridu cíničitého s odpovídajícím Grignardovým činidlem:



Druhý z citovaných zdrojů [38] používá jako výchozí látku bis(cyklohexyl)derivát, který ale není snadno dostupný :



V tříhrdlé baňce o objemu 500 ml se připraví Grignardovo činidlo ze 12,6 g Mg - hoblin aktivovaných jodem a suspendovaných ve 120 ml suchého THF a ze 60 g cyklohexylchloridu (viz úloha 12C) zředěných 60 ml suchého THF. Připravené činidlo se zfiltruje přes smotek skelné vaty v kohoutu se zábrusy do Schlenkovy děličky.

Do tříhrdlé baňky objemu 1 litr opatřené účinným míchadlem a zpětným chladičem se předloží 250 ml suchého toluenu a 17,5 ml chloridu cíničitého. Malá dělička od SnCl₄ se nahradí děličkou s Grignardovým činidlem, které se za chlazení reakční baňky ve směsi led-voda postupně přidá k výchozímu chloridu cíničitému. Pak se teplota zvýší na 45^oC a udržuje po dobu 15 minut. Na reakční baňku se namísto míchadla nasadí destilační kolona s hlavou a jímadlem a pod inertem se v průběhu 1 hodiny většina THF oddestiluje. Po ochlazení se reakční směs hydrolyzuje opatrnými přídávky vody (celkem 250 ml). Další kroky lze provádět na vzduchu.

Po rozpuštění MgCl₂ se oddělí organická fáze a podrobí se destilaci: zpočátku destiluje zbylý THF, pak azeotrop toluen - voda, nakonec toluen. Zbytek se odpaří dosucha na vakuové rotační odparce a rekrystalizuje z isopropanolu za použití aktivního uhlí a nálevky pro filtraci za horka. Získá se 13 - 15 g hlavního podílu, který představuje bezbarvé až slabě nafialovělé krystalky, b.t. 122 - 124^oC, lit. [38] 128 - 129^oC. Další podíly získané zahuštěním matečného

louhu, se rovněž shromažďují a posléze rekrystalizují společně. Výtěžek hlavního podílu je relativně nízký, okolo 25% teorie, celkový pak většinou nedosahuje 50 %.

15. Příprava derivátů 2-propylcínitých.

15.1. *Příprava isopropyllithia [25, 39] :*

Činidlo se připravuje reakcí isopropylchloridu (úloha 12B) zředěného petroléterem se suspenzí lithiového písku v petroléteru způsobem popsáným u přípravy BuLi z BuCl (úloha 7, postup C). Použití éteru jako rozpouštědla je vyloučeno pro jeho rychlé štěpení sekundární alkyllithnou sloučeninou. Popsaný výtěžek představuje 75 % teorie. Koncentrace připraveného činidla se stanoví podobně jako u roztoků fenyllithia (úloha 1.2.).

15.2. *Příprava tetrakis(2-propyl)stannanu :*

Přípravu látky s výtěžkem 22,6% popisuje Sasin et al. [40], a sice reakcí chloridu cíničitého v benzenu s éterickým roztokem 2-propylmagnesiumchloridu. Výtěžek se zvýší na 85%, použije-li se namísto SnCl₄ jako výchozí látka tetrakis(isopropoxy)stannan, který ovšem nepatří mezi běžně dostupné látky.

Doporučuje se proto vyzkoušet reakci SnCl₄ s isopropyllithiem v petroléteru (nebo obdobné lehké benzinové frakci) ve stechiometrickém poměru 1 : 4,2 za chlazení směsí voda - led s následujícím půlhodinovým refluxem, hydrolýzou vychladlé směsi vodou pod zpětným chladičem a zpracováním organické fáze oddělením, vysušením a destilací. Látka má následující uváděné body varu: 89⁰/ 4 Torr, 103-104⁰/ 10 Torr, 112⁰/ 13 Torr. Hustota činí 1,1237 g.cm⁻³ (D₄²⁰) a index lomu $n_D^{20,2} = 1,485$ ev. $n_D^{25} = 1,4836$.

15.3. *Příprava tris(isopropyl)stannylchloridu :*

Příprava je popsána postupem analogickým Kočeškovově reakci s výtěžkem 84% a je patentově chráněna [41], a sice reakcí i-Pr₄Sn a SnCl₄ za katalýzy AlCl₃, teplota 100⁰C, reakční doba 6 hodin. Látka má bod varu 95⁰/ 8 Torr a 134 - 137,5 při standard. tlaku. Je jedovatá, DL₅₀ při orální aplikaci na člověka představuje 44 mg / kg.

15.4. *Příprava diisopropylstannylchloridu :*

Je popsána [42] reakcí chloridu cíničitého s isopropyllithiem v éteru (? ! ?) při teplotě -40⁰ C a molárním poměru reaktant 1 : 3 s tím, že jako vedlejší produkt vzniká též tris(isopropyl)stannylchlorid a tetrakis(isopropyl)stannan. V literatuře uváděné charakteristiky

se liší: ve francouzských zdrojích je b.t. 56,5 - 57,5^o C, v anglických [43] je to 80 - 84^o C. Bod varu: 148^o / 50 Torr. Látka je mimořádně jedovatá, popsaná DL₅₀ je jen 4 mg / kg.

Pozn.: Souborné informace o přípravě a vlastnostech výše uvedených 2-propylcínicitých sloučenin lze získat v Gmelinově kompendiu, Organotin Compounds, díly 1(s.90), 5(s.116) a 6 (s.70).

Literatura ke 3. kapitole :

1. Gilman H., Zoelner E.A., Selby W.M.: J. Am. Chem. Soc. **55** (1933) 1252-7.
2. Behaghel O., Seibert H.: Ber.**66** (1933) 922-5.
3. Wieland R.F., Schmidt K.: Ber. **38** (1905) 2327 a 3696.
- 4a. Kriegsmann H., Pischtschan S.: Z. Anorg. Allg. Chem. **308** (1961) 212-215.
- 4b. Bambynek W., Freise V.: Z. Physik. Chem. **7** (1956) 317-331.
5. Vogel A.I.: J. Chem. Soc. **1948**, 647.
6. Večeřa M. a kol.: Chemické tabulky organických sloučenin. SNTL, Praha 1975.
7. Kogerman P.N.: J. Am. Chem. Soc. **52** (1930) 5060.
8. Rosenberg S.D., Gibbons A.J., Ramsden H.E.: J. Am. Chem. Soc. **79** (1957) 2137.
9. Kocheshkov K.A.: Ber. **62** (1929) 966 a **66** (1933) 1661.
10. D'Ans J., Zimmer H.: Chem. Ber. **85** (1952) 585.
11. Eisch j.j.: Organometallic Syntheses, Vol.2, Academic Press, 1981, pp.172-3.
12. Vránová E.: Spektrální výzkum některých sloučenin difenylcínicitých. Diplomová práce. VŠCHT Pardubice 1984.
13. Zimmer H., Sparmann H.-W.: Chem. Ber. **87** (1954) 645.
14. Wilkinson G. (Ed.) : Comprehensive Organometallic Chemistry. Chap. 11, Tin (Davies A.G., Smith P.J.), p.553. Pergamon Press 1982.
15. Kushlevsky B.G.: U.S. Pat. 3,389,159. Chem. Abstr. **69** (1968) 77499b.
16. Dub M.: Organometallic Compounds, Vol. II. Compounds of Germanium, Tin and Lead including biological activity and commercial application. Second Edition, Ed. Weiss R.W. Springer Verlag 1967, p.269.
17. Rosenberg S.D., Gibbons A.J., Jr.: J. Am. Chem. Soc. **79** (1957) 2138-2140.
18. Neumann W.P., Burkhardt G.: Liebigs Ann.Chem. **663** (1963) 11-21.
19. Ingham R.K., Rosenberg S.D., Gilman H.: Chem. Rev. **60** (1960) 459.
20. Sisido K., Takeda Y., Kinugawa Z.: J. Am. Chem. Soc. **83** (1961) 538-541.
21. Nosek J.: Coll. Czech. Chem. Commun. **29** (1964) 597. Chem. Abstr. **60** (1964) 8053.

22. Dodonow J., Medox H.: Ber. **61** (1928) 907-911.
23. Dyke J.W.C., Davies W.C., Jones W.J.: J. Chem. Soc. **1930**, 463-467.
24. Gilman H. et al.: J. Am. Chem. Soc. **71** (1949) 1499.
25. Gilman H., Moore F.W., Baine O.: J. Am. Chem. Soc. **63** (1941) 2479-2482.
26. Klikorka J a kol.: Úvod do preparativní anorganické chemie. SNTL, Praha 1974.
27. Szafran Z., Pike RR.M., Singh M.M.: Microscale Inorganic Chemistry. J.Wiley & Sons, 1991.
28. Summers L., Uloth R.H.: J. Am. Chem. Soc. **76** (1954) 2278.
29. Summers L., Uloth R.H., Holmes A.: J. Am. Chem. Soc. **77** (1955) 3604.
30. Wilkinson G., Birmingham J.M.: J. Am. Chem. Soc. **76** (1954) 4281.
31. Petersen J.L. et al.: J. Am. Chem. Soc. **97** (1975) 6433.
32. Kalfus K. et al.: Organická chemie III. Laboratorní cvičení. Skriptum VŠCHT Pardubice, s.99. SNTL, Praha 1978.
33. Lit.16. str. 361
34. Lukeš R., Wichterle O., Petřů F., Hudlický M.: Základy preparativní organické chemie, s.151 - 3 . SNTL, Praha 1956.
35. Norris J.F., Taylor H.B.: J. Am. Chem. Soc. **46** (1924) 753-757.
36. Vogel A.I.: J. Chem. Soc. **1948**, 1811.
37. M. & T. Chemical Inc. Neth.Appl. 6,504,500 (Cl.C 07 f), Oct.11, 1965. U.S. Appl. April 8, 1964. Chem.Abstr. **64**: 8240 (1966).
38. M. & T. Chemical Inc. Neth. Appl. 6,505,767 (Cl. C07 f), Nov. 8, 1965. U.S. Appl. May 6, 1964. Chem.Abstr. **64**: 12723 (1966).
39. Bartlett P.D., Friedmann S., Stiles M.: J. Am. Chem. Soc. **75**, (1953), 1771.
40. Sasin G. S., Borrer A.L., Sasin R.: J. Org. Chem. **23**, (1958), 1366 - 1367.
41. Chem. Abstr. **66**: 115807 (1967).
42. Prince R.H.: J. Chem. Soc. **1959**, 1783-91.
43. Druce J. G. F.: J. Chem. Soc. **121** (1922) 1859-63 (?)