



Kondensacja

Symbol	Nazwa otrzymywanego preparatu	strona
	Kondensacja – część teoretyczna	2
K1	2,4-dinitrofenylohydrazon acetaldehydu	4
K2	2,4-dinitrofenylohydrazon acetonu	5
K3	Benzylidenoanilina	6
K4	Dibenzylidenoaceton	7
K5	<i>N</i> -(3-nitrobenzylideno)anilina	8
K6	Kwas cynamonowy	9

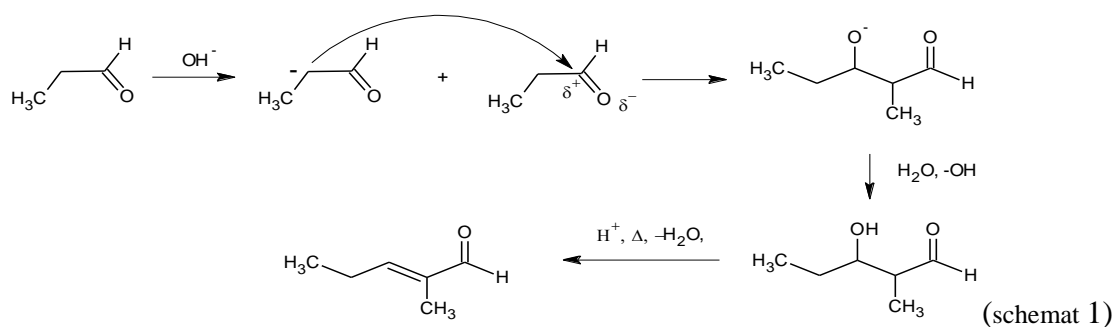
Kondensacja

Reakcjami kondensacji nazywamy takie przemiany chemiczne, w których substraty łączą się ze sobą, tworząc **większą od nich cząsteczkę produktu głównego**, oraz **jedną lub więcej małych cząsteczek produktu ubocznego** – najczęściej wody. Reakcje kondensacji często mają charakter równowagowy i dlatego, aby osiągnąć wysoką wydajność często należy usuwać ze środowiska małowczątkowy produkt uboczny. Zazwyczaj robi się to poprzez odparowywanie tego produktu lub wiązanie go w reakcji następczej.

Zgodnie z powyższą definicją do reakcji kondensacji zaliczyć można zarówno reakcje estryfikacji (umieszczone w oddzielnym dziale) jak i reakcje z udziałem grup karbonylowych takie jak:

1. **Kondensacja aldolowa** – Zachodząca w środowisku zasadowym reakcja pomiędzy dwoma cząsteczkami aldehydu(ów) lub ketonu(ów). Warunkiem niezbędnym do zajścia omawianej reakcji jest obecność atomów wodoru przy atomie węgla sąsiadującym z grupą karbonylową (tzw. protony α). (Patrz UJ CM, KChO. Materiały dodatkowe – związki karbonylowe, str.7-8)
2. **Kondensacja Claisena** – Reakcja zachodząca pomiędzy dwoma cząsteczkami estru(ów) w silnie zasadowym środowisku (zazwyczaj alkoholanu sodu lub potasu) o mechanizmie podobnym do kondensacji aldolowej. (Patrz UJ CM, KChO Materiały dodatkowe – Kwasy i pochodne, str.9-10)
3. **Reakcje aldehydów i ketonów z nukleofilami azotowymi** takimi jak: amoniak, I i II rz. aminy, hydroksyloamina, anilina, hydrazyna i jej pochodne (fenylohydrazyna, 2,4-dinitrofenylohydrazyna, semikarbazyd). (Patrz UJ CM, KChO Materiały dodatkowe – związki karbonylowe, str.2-3).

Zarówno przedstawiona na schemacie (1) kondensacja aldolowa jak i kondensacja Claisena zachodzą dzięki uaktywnieniu przez grupę karbonylową atomów wodoru w pozycji α . W obecności zasad łatwo zachodzi oderwanie takiego protonu od cząsteczki aldehydu (ketonu lub estru) i utworzenie stabilizowanego przez mezomerię anionu. Anion taki będąc nukleofilem atakuje karbonylowy atom węgla drugiej cząsteczki aldehydu (ketonu lub estru) rezultatem czego jest dimer będący β -hydroksyaldehydem (ketonem) w przypadku kondensacji aldolowej lub β -hydroksy- β -alkoksyestrem w przypadku kondensacji Claisena.

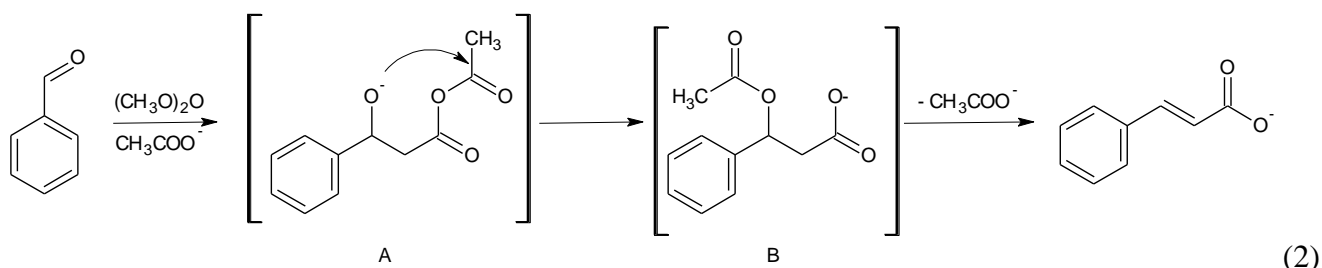


Dalszy przebieg omawianych reakcji kondensacji zależy od budowy otrzymanych dimerów. β -hydroksyaldehydy i β -hydroksyketony tworzące się w pierwszym etapie kondensacji aldolowej można stosunkowo łatwo odwodnić i to właśnie z powodu utraty tej cząsteczki wody nadano reakcjom tego typu nazwę **kondensacji aldolowej**. Usuwana cząsteczka wody tworzy się z grupy hydroksylowej i protonu α , dzięki czemu powstaje wiązanie podwójne sprzężone z grupą karbonylową. Odłączanie wody czasami zachodzi samorzutnie, zazwyczaj jednak wymaga obecności niewielkiej ilości jonów H^+ lub OH^- i (lub) niewielkiego podgrzania. [1]

Wg mechanizmu kondensacji aldolowej przebiegają reakcje w ćwiczeniach **K4**.

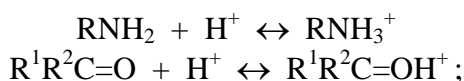
Utworzony w wyniku kondensacji Claisena β -hydroksy- β -alkoksyester z powodu silnego zatłoczenia wokół atomu węgla β łatwo traci anion alkoksylowy (małowczątkowy produkt reakcji kondensacji) i tworzy się β -oksoester.

Otrzymywanie kwasu cynamonowego z benzaldehydu i bezwodnika octowego będące tematem ćwiczenia **K6** jest procesem o mechanizmie zbliżonym do kondensacji aldolowej. Reakcje tego typu zostały nazwane (1868 r.) na część ich odkrywcę kondensacją Perkina. Ogólnie, są to reakcje pomiędzy aldehydem aromatycznym i bezwodnikiem kwasowym posiadającym wodory α , w obecności soli sodowej lub potasowej kwasu karboksylowego odpowiadająca użytemu w reakcji bezwodnikowi. [2] Mechanizm reakcji otrzymywania kwasu cynamonowego został przedstawiony w skróty sposób na schemacie (2).



Reakcja ta, jak każda kondensacja aldolowa, rozpoczyna się od oderwania przez anion octanowy protonu α grupy metylenowej bezwodnika octowego. Utworzony karboanion atakuje karbonylowy atom węgla aldehydu benzoowego dając addukt A. Ten ulega wewnątrzcząsteczkowemu przegrupowaniu dając produkt pośredni B. Po odszczepieniu cząsteczki katalizatora - anionu octanowego otrzymujemy anion kwasu cynamonowego, a po zakwaszeniu mieszany reakcyjnej kwas.

Pozostałe ćwiczenia z omawianego działu (**K3**, **K5**) dotyczą reakcji kondensacji aldehydów (ketonów) z nukleofilami azotowymi. Reakcje tego typu przebiegają wg wspólnego mechanizmu addycji-eliminacji. Rozpoczynają się one nukleofilową addycją związku azotowego do podwójnego wiązania C=O, po czym następuje eliminacja cząsteczki wody. Reakcje te na ogół wymagają katalizatorów kwasowych a ich szybkość zależy w dość skomplikowany sposób od pH środowiska reakcji i wykazuje maksimum przy jego pewnej wartości, zależnej od budowy obu substratów. Zjawisko występowania maksymalnej szybkości przy określonym pH wynika z faktu, że w środowisku kwaśnym możliwe jest istnienie form sprotonowanych zarówno grupy aminowej jak i karbonylowej co przedstawiają równania:



Gdzie R, R^1 , R^2 = alkil, aryl lub H.

Z punktu widzenia reakcji substytucji nukleofilowej korzystna jest sytuacja w której amina występuje w formie obojętnej natomiast związek karbonylowy jest sprotonowany. Wraz ze wzrostem pH spada ilość sprotonowanych cząsteczek związku karbonylowego i zaczynają pojawiać się nie sprotonowane cząsteczki nukleofila azotowego. pH reakcji należy zatem dobrać, by iloczyn stężeń $[\text{RNH}_2][\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{OH}^+]$ był maksymalny. [3,4]

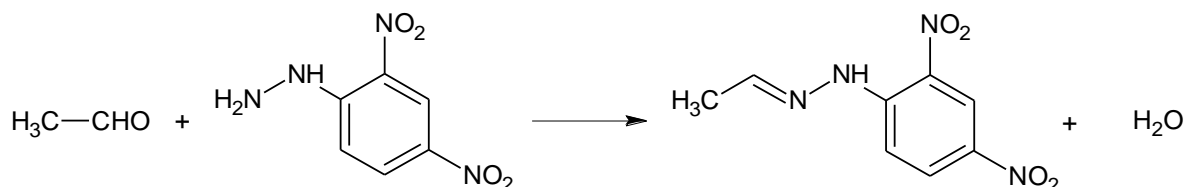
1. McMurry J. „Chemia Organiczna”, PWN, W-wa, 2000.
2. Bobrański B., „Chemia Organiczna”, PWN, W-wa, 1992.
3. Roberts J.D., Caserio M.C., „Chemia Organiczna”, PWN, W-wa, 1969.
4. Morrison R.T., Boyd R.N., „Chemia Organiczna”, PWN, W-wa, 1985.

Kondensacja

2,4-dinitrofenylohydrazon acetaldehydu

[wg IUPC – 1-(2,4-dinitrofenylo)-2-etylidenohydrazyna]

K1



Odczynniki do reakcji		Oczyszczanie
2,4-dinitrofenylohydrazyna	1 g	* Etanol
Aldehyd octowy	2 cm ³	
Kwas chlorowodorowy stężony	2 cm ³	
Etanol	30 cm ³	

Zalecenia:

Dla otrzymanego produktu po dokładnym wysuszeniu należy zmierzyć temperaturę topnienia.

Dla otrzymanego związku należy zinterpretować widma spektroskopowe otrzymane od asystenta.

BHP

1. 2,4-dinitrofenylohydrazyna działa drażniąco na oczy i skórę.
2. Etanol jest substancją wysoce łatwo palną.
3. Aldehyd octowy jest zarówno substancją wysoce łatwo palną jak również działającą drażniąco na oczy i drogi oddechowe – cylinder miarowy, w którym był odmierzany szybko wypłukać pod digestorium.
4. Kwas chlorowodorowy stężony jest substancją żrącą, drażniącą drogi oddechowe i powodującą oparzenia.
5. Przesącz po krystalizacji zlać do butelki z napisem „Zlewki etanolowe”.
6. **Reakcję należy prowadzić pod digestorium!**

Synteza

Do kolby okrągłodennej o pojemności 100 cm³ wsypuje się 1 g 2,4-dinitrofenylohydrazyny, następnie wlewa się 30 cm³ etanolu i dodaje kamyczki wrzenne. Kolbę zaopatruje się w chłodnicę zwrotną i całość ogrzewa doprowadzając do wrzenia. Po przerwaniu ogrzewania, do ciepłego jeszcze roztworu, dodaje 2 cm³ stężonego HCl, ponownie doprowadza do wrzenia, dodaje się 2 cm³ aldehydu octowego (przez chłodnicę zwrotną) i ogrzewa całość w temperaturze wrzenia przez 45 minut. Po zakończeniu ogrzewania całość ochładza w celu wytrącenia osadu. Wydzielony osad odsąca na lejku Büchnera.

Izolacja i oczyszczanie produktu

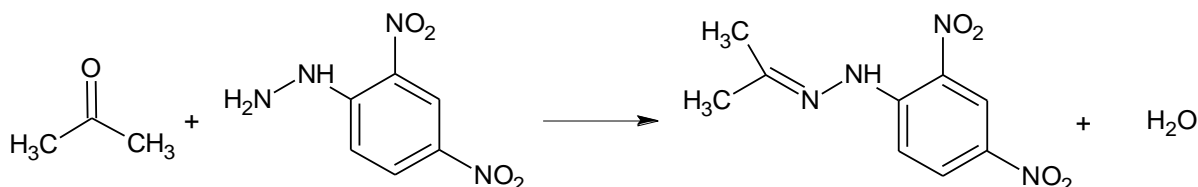
Surowy produkt umieszcza się w kolbie okrągłodennej, dodaje się kamyczki wrzenne i 15 cm³ etanolu. Kolbę zaopatruje się w chłodnicę zwrotną i całość ogrzewa doprowadzając do wrzenia. Otrzymany roztwór przelewa się do zlewki o pojemności 100 cm³, oziębia się, a następnie wydzielony osad odsąca się na lejku Büchnera (w etanolu rozpuszczają się zanieczyszczenia).

Kondensacja

2,4-dinitrofenylohydrazon acetonu

[wg IUPC – 1-(2,4-dinitrofenylo)-2-(propan-2-ylideno)hydrazyna]

K2



Odczynniki do reakcji		Oczyszczanie
2,4-dinitrofenylohydrazyna	1 g	* Etanol
Aceton	2,5 cm ³	
Kwas chlorowodorowy stężony	2 cm ³	
Etanol	25 cm ³	

Zalecenia

Dla otrzymanego produktu po dokładnym wysuszeniu należy zmierzyć temperaturę topnienia.
Dla otrzymanego związku należy zinterpretować widma spektroskopowe otrzymane od asystenta.

BHP

1. 2,4-dinitrofenylohydrazyna działa drażniąco na oczy i skórę.
2. Etanol jest substancją wysoce łatwo palną.
3. Aceton jest substancją łatwopalną, działającą drażniąco na oczy, może powodować zawroty głowy.
4. Kwas chlorowodorowy stężony jest substancją żrącą, drażniącą drogi oddechowe i powodującą oparzenia.
5. Przesącz po krystalizacji zlać do butelki z napisem „Zlewki etanolowe”.

Synteza

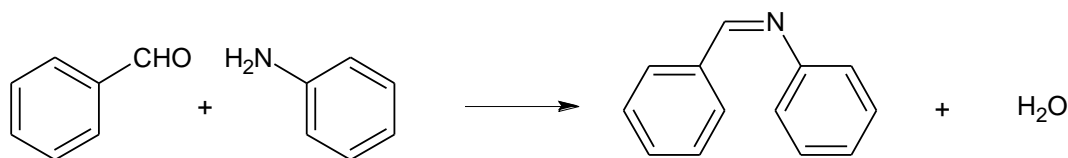
Do kolby okrągłodennej o pojemności 100 cm³ wsypuje się 1 g 2,4-dinitrofenylohydrazyny, następnie wlewa się 25 cm³ etanolu i dodaje kamyczki wrzenne. Kolbę zaopatruje się w chłodnicę zwrotną i całość ogrzewa doprowadzając do wrzenia. Po przerwaniu ogrzewania, do ciepłego jeszcze roztworu dodaje się 2 cm³ stężonego HCl. Po ponownym doprowadzeniu do wrzenia dodaje się przez chłodnicę zwrotną 2,5 cm³ acetonu i ogrzewa całość w temperaturze wrzenia przez 45 minut. Po zakończeniu ogrzewania całość ochładza w celu wytrącenia osadu.

Izolacja i oczyszczanie produktu reakcji

Wytrącony osad odsączamy na lejku Büchnera i oczyszczamy przez krystalizację z etanolu i suszy na powietrzu.

Kondensacja

Benzylidenoanilina [wg IUPC – N-fenylometylidenoanilina] K3



Odczynniki do reakcji		Oczyszczanie
Aldehyd benzoesowy	3 cm ³	* 70 % Etanol
Anilina	3 cm ³	

Zalecenia

Dla otrzymanego produktu po dokładnym wysuszeniu należy zmierzyć temperaturę topnienia. Dla otrzymanego związku należy zinterpretować widma spektroskopowe otrzymane od asystenta. Ustalić z asystentem sposób oczyszczania produktu.

BHP

1. Anilina działa toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu; ryzyko poważnego uszkodzenia oczu; może powodować uczulenie w kontakcie ze skórą.
2. Aldehyd benzoesowy jest substancją toksyczną; działa drażniąco na skórę i oczy.
3. Etanol jest substancją wysoce łatwo palną.
4. Przesącz po krystalizacji zlać do butelki z napisem „Zlewki etanolowe”.
5. **Reakcję należy prowadzić pod digestorium!**

Synteza

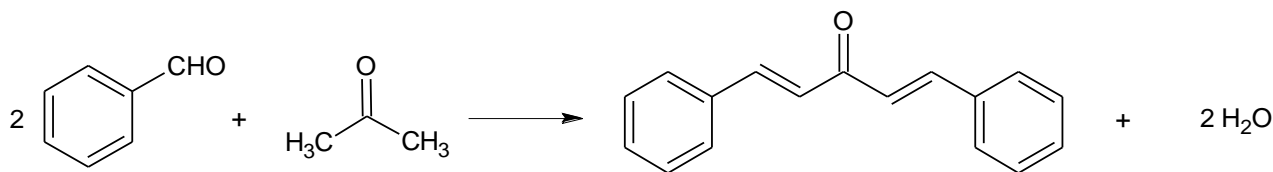
Do kolby okrągłodennej o pojemności 50 cm³ wlewamy 3 cm³ aldehydu benzoesowego, 3 cm³ aniliny (**uwaga:** anilinę pobrać bezpośrednio do kolby okrągłodennej) i dodajemy kamyczki wrzenne. Kolbę zaopatrujemy w chłodnicę zwrotną i zawartość kolby doprowadzamy do wrzenia. Ogrzewamy w tej temperaturze przez 1 godzinę. Po tym czasie mieszaninę reakcyjną przenosi się szybko (możliwość skrzepnięcia w kolbie) do małej zlewki i chłodzi, umieszczając zlewkę w misce wypełnionej mieszaniną wody z lodem, pocierając jednocześnie o ścianki zlewki bagietką szklaną w celu wytracenia osadu w postaci gęstej masy.

Izolacja i oczyszczanie produktu reakcji

Otrzymany surowy produkt należy oczyścić poprzez krystalizację lub destylację z parą wodną. Jako rozpuszczalnika do krystalizacji należy użyć 70% etanolu. Aby uniknąć podczas krystalizacji powstania oleju, otrzymany w jej trakcie nasycony roztwór benzylidenoaniliny, po przesączeniu na gorąco przez sączek karbowany, należy szybko ochłodzić w lodzie. Przesącz należy energicznie mieszać bagietką szklaną pocierając ją jednocześnie o ścianki zlewki, co ma na celu przyspieszenie wypadania kryształów. Benzylidenoanilina jest lotna z parą wodną co można również wykorzystać dla jej oczyszczenia. W trakcie destylacji należy destylat zbierać do naczynia chłodzonego w lodzie aby zapobiec wypadnięciu jej z roztworu w postaci oleju.

Kondensacja**Dibenzylidenoaceton**

[wg IUPC – 1,5-difenylopento-1,4-dien-3-on]

K4

Odczynniki do reakcji		Oczyszczanie
Aldehyd benzoesowy	1,5 cm ³	* Etanol
Aceton	0,5 cm ³	
Etanol	10 cm ³	
Wodorotlenek sodu	1 g	

Zalecenia

Dla otrzymanego produktu po dokładnym wysuszeniu należy zmierzyć temperaturę topnienia.

Dla otrzymanego związku należy zinterpretować widma spektroskopowe otrzymane od asystenta.

BHP

1. Zalecana praca w rękawiczkach ochronnych.
2. Aceton jest substancją łatwopalną, działającą drażniąco na oczy, może powodować zawroty głowy.
3. Aldehyd benzoesowy jest substancją toksyczną; działa drażniąco na skórę i oczy.
4. Etanol jest substancją wysoce łatwo palną.
5. Wodorotlenek sodu wykazuje silnie żrące właściwości.
6. Przesącz po krystalizacji zlać do butelki z napisem „Zlewki etanolowe”.

Synteza

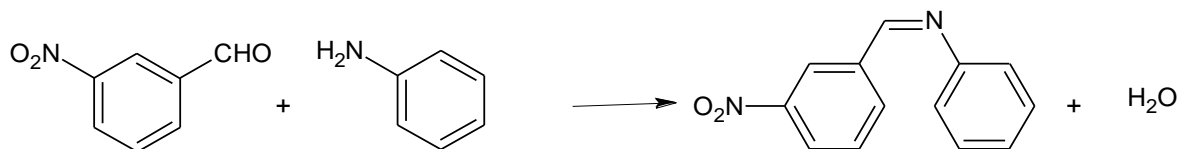
W kolbie stożkowej o pojemności 100 cm³ zaopatrzonej w termometr i umieszczonej w naczyniu (krystalizator lub plastikowa miska) z wodą na mieszadle magnetycznym, rozpuszczamy 1 g NaOH w 10 cm³ wody destylowanej. Po całkowitym rozpuszczeniu się wodorotlenku do erlenmajerki dodaje się 10 cm³ etanolu. Do tak przygotowanego roztworu wlewa się powoli, energicznie mieszając przygotowany wcześniej roztwór złożony z 0,5 cm³ acetonu i 1,5 cm³ aldehydu benzoesowego. Kontynuuje się mieszanie jeszcze przez pół godziny, utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej w granicach 20-25°C. W razie przekroczenia 25°C należy dodać nieco lodu do wody w łaźni wodnej. W trakcie reakcji w roztworze wydziela się jasnożółty kłaczkowaty osad dibenzylidenoacetonu.

Izolacja produktu reakcji i oczyszczanie

Wydzielony osad odsącza się na lejku Büchnera i przemywa wodą destylowaną aż do obojętnego odczynu przesącza. Dobrze odsączony, surowy produkt krystalizuje się z etanolu. Otrzymany po krystalizacji związek suszy się na powietrzu.

Kondensacja

***N*-(3-nitrobenzylideno)anilina** [wg IUPAC – *N*-[(3-nitrofenylo)metylidenoanilina] **K5**



Odczynniki do reakcji		Oczyszczanie
Aldehyd 3-nitrobenzoesowy	1,6 g	* Etanol * 4 cm ³ 70% Etanolu
Anilina	0,9 cm ³	
Etanol	10 cm ³	

Zalecenia

Dla otrzymanego produktu po dokładnym wysuszeniu należy zmierzyć temperaturę topnienia.
Dla otrzymanego związku należy zinterpretować widma spektroskopowe otrzymane od asystenta.

BHP

1. Anilina działa toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu; ryzyko poważnego uszkodzenia oczu; może powodować uczulenie w kontakcie ze skórą.
2. Etanol jest substancją wysoce łatwo palną.
3. Przesącz po krystalizacji zlać do butelki z napisem „Zlewki etanolowe”.
4. **Reakcję należy prowadzić pod digestorium!**

Synteza

W kolbie okrągłodennej o pojemności 50 cm³ umieszcza się 1,6 g aldehydu 3-nitrobenzoesowego, 0,9 cm³ aniliny (**uwaga:** anilinę pobrać bezpośrednio do kolby okrągłodennej), 10 cm³ etanolu oraz dodaje kamyczki wrzenne. Kolbę zaopatruje się w chłodnicę zwrotną i zawartość kolby ogrzewa się do wrzenia i utrzymuje w tej temperaturze przez 40 minut. Po zakończeniu ogrzewania mieszaninę reakcyjną pozostawia się do ochłodzenia. W tym czasie wydziela się olej, który rozcierany bagietką szklaną zaczyna krystalizować.

Izolacja produktu reakcji i oczyszczanie

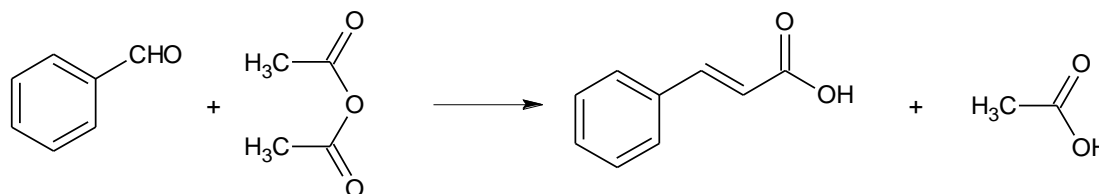
Powstały produkt odsącza się na lejku Büchnera, na zakończenie przemywając 4 cm³ zimnego 70% etanolu. Surowy produkt oczyszcza poprzez krystalizację z etanolu. Otrzymany po krystalizacji związek suszy się na powietrzu.

Kondensacja

Kwas cynamonowy

[wg IUPC – Kwas 3-fenylprop-2-enowy]

K6



Odczynniki do reakcji		Oczyszczanie
Aldehyd benzoesowy	3 cm ³	* Woda * Mieszanina woda-etanol (3:1)
Bezwodnik octowy	8 cm ³	
Węglan potasu bezwodny	4,2 g	

Zalecenia

Szkło użyte do pobierania odczynników i prowadzenia reakcji powinno być **dokładnie wysuszone!**

Rodzaj rozpuszczalnika do krystalizacji uzgadnia się z asystentem.

Dla otrzymanego produktu po dokładnym wysuszeniu należy zmierzyć temperaturę topnienia.

Dla otrzymanego związku należy zinterpretować widma spektroskopowe otrzymane od asystenta.

BHP

1. Bezwodnik octowy jest substancją łatwo palną; działa szkodliwie na drogi oddechowe i po połknięciu; powoduje oparzenia.
2. Aldehyd benzoesowy jest substancją toksyczną; działa drażniąco na skórę i oczy.
3. Etanol jest substancją wysoce łatwo palną.
4. Przesącz po krystalizacji zlać do butelki z napisem „Zlewki etanolowe”.

Synteza

W kolbie okrągłodennej o pojemności 250 cm³ zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną zabezpieczoną rurką z chlorkiem wapnia umieszcza się 3 cm³ czystego aldehydu benzoesowego, 8 cm³ bezwodnika octowego, 4,2 g węglanu potasu oraz kamyki wrzenne. Po wymieszaniu substratów kolbę ogrzewa się w płaszczu elektrycznym. W początkowej fazie reakcji obserwuje się silne pienienie mieszaniny (wydzielanie CO₂). Po uspokojeniu reakcji kontynuuje się ogrzewanie kolby w temperaturze wrzenia mieszaniny przez 1 godzinę.

Izolacja i oczyszczanie produktu reakcji

Gorącą mieszaninę przenosi się do kolby destylacyjnej zawierającej 100 cm³ wody i poddaje destylacji z parą wodną w celu oddestylowania nieprzereagowanego aldehydu benzoesowego. Destylację prowadzi się do momentu aż destylat będzie klarowny. Pozostały w kolbie roztwór ochładza i pod digestorium przenosi do zlewki. Następnie energicznie mieszając, zakwasza się stężonym kwasem solnym. Kwas solny dodaje się powoli ze względu na intensywne wydzielanie się ditlenku węgla.

Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej odsącza się wydzielony kwas cynamonowy na lejku Büchnera, przemywa zimną wodą i dobrze odciska. Produkt krystalizuje się z gorącej wody lub mieszaniny woda-etanol (w stosunku objętościowym 3:1) otrzymując kwas cynamonowy w postaci bezbarwnych kryształów.