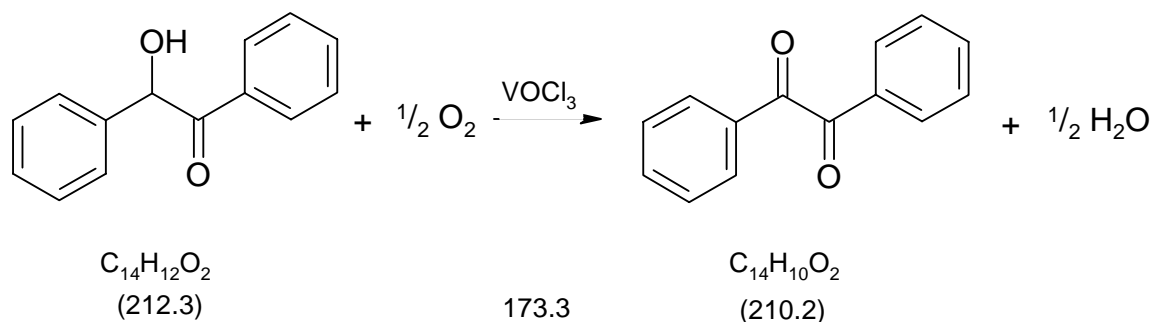


4002 Synthese von Benzil aus Benzoin



Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Oxidation

Alkohol, Keton, Schwermetallkatalysator

Arbeitsmethoden

Arbeiten mit Gasen, Rühren mit Magnetrührer, Ausschütteln, Extrahieren, Abfiltrieren, Umkristallisieren, Abrotieren

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 10 mmol)

Geräte

25 mL Zweihalskolben, Magnetrührer, Magnetrührstab, Übergangsstück (mit Schliff, Hahn und Olive), Gasballon, Scheidetrichter, Rotationverdampfer

Chemikalien

| | |
|-----------------------------------|---|
| Benzoin (Schmp. 132-134 °C) | 2.12 g (10.0 mmol) |
| Vanadium(V)-oxychlorid | 0.017 g (0.10 mmol) |
| Aceton (trocken) (Sdp. 56 °C) | 10 mL |
| Essigsäureethylester (Sdp. 77 °C) | 34 mL |
| Diethylether (Sdp. 35 °C) | 15 mL |
| Natriumhydrogencarbonat | etwa 3 g (für 30 mL gesättigte wässrige Lösung) |
| Natriumchlorid | etwa 6 g (für 16 mL gesättigte wässrige Lösung) |
| Magnesiumsulfat zum Trocknen | |
| Sauerstoff | |

Durchführung der Reaktion

In einem 25 mL Zweihalskolben mit Magnetrührstab werden 10 mL trockenes Aceton vorgelegt und 0.017 g (0.10 mmol) Vanadium(V)-oxychlorid sowie 2.12 g (10.0 mmol) Benzoin hinzugefügt. Auf die eine Kolbenöffnung setzt man einen Glashahn, an dem ein mit Sauerstoff gefüllter Ballon befestigt ist. Der Kolben wird kurz mit Sauerstoff durchgespült, dann

verschließt man die zweite Kolbenöffnung. Die Schliffe müssen gegen Überdruck gesichert werden. Das Reaktionsgemisch wird unter Sauerstoffatmosphäre 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die zunächst grüne trübe Lösung wird nach etwa einer Stunde klar. Der Gasballon wird bei Bedarf nachgefüllt.

Aufarbeitung

Die Reaktionslösung wird mit 10 mL Essigester versetzt und im Scheidetrichter zweimal mit je 15 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Die vereinigten wässrigen Phasen werden dreimal mit je 8 mL Essigester ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 8 mL gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel abrotiert. Es bleibt ein kristalliner Rückstand als Rohprodukt.

Rohausbeute: 1.6 g

Das Rohprodukt wird aus etwa 15 mL Diethylether umkristallisiert und zum Auskristallisieren in den Kühlschrank gestellt.

Ausbeute: 1.13 g (5.37 mmol, 54%), gelbe Nadeln; Schmp. 95-96°C

Anmerkungen

Die Produktausbeute kann etwas gesteigert werden, wenn man 2 weitere Stunden bei Raumtemperatur rührt und den Gasballon bei Bedarf mit Sauerstoff nachfüllt. Die Reaktionslösung kann auch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt werden.

Als Nebenprodukt wird Benzoesäure gebildet, die beim Ausschütteln in die wässrige Phase übergeführt wird.

Abfallbehandlung

Entsorgung

| Abfall | Entsorgung |
|---------------------------------------|--------------------------------------|
| wässrige Phase | wässrige Abfälle, schwermetallhaltig |
| abrotiertes Lösungsmittel-Gemisch | Lösungsmittel, halogenfrei |
| Mutterlauge von der Umkristallisation | Lösungsmittel, halogenfrei |
| Magnesiumsulfat | Feststoffabfall, quecksilberfrei |

Zeitbedarf

4-5 Stunden, ohne die Zeit zum Auskristallisieren

Unterbrechungsmöglichkeit

Nach dem Rühren und vor dem Umkristallisieren

Schwierigkeitsgrad

Leicht

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 100 mmol)

Geräte

250 mL Zweihalskolben, Magnetrührer, Magnetrührstab, Übergangsstück (mit Schliff, Hahn und Olive), Gasballon, Scheidetrichter, Rotationverdampfer

Chemikalien

| | |
|-------------------------------|---|
| Benzoin (Schmp. 132-134 °C) | 21.2 g (100 mmol) |
| Vanadium(V)-oxychlorid | 0.174 g (1.00 mmol) |
| Aceton (trocken) (Sdp. 56 °C) | 100 mL |
| Essigester (Sdp. 77 °C) | 250 mL |
| Diethylether | etwa 5 mL |
| Natriumhydrogencarbonat | etwa 30 g (für 300 mL gesättigte wässrige Lösung) |
| Natriumchlorid | etwa 60 g (für 160 mL gesättigte wässrige Lösung) |
| Magnesiumsulfat zum Trocknen | |
| Sauerstoff | |

Durchführung der Reaktion

In einem 250 mL Zweihalskolben mit Magnetrührstab werden 100 mL trockenes Aceton vorgelegt und 0.174 g (1.00 mmol) Vanadium(V)-oxychlorid sowie 21.2 g (100 mmol) Benzoin hinzugefügt. Auf die eine Kolbenöffnung setzt man einen Glashahn, an dem ein mit Sauerstoff gefüllter Ballon befestigt ist. Der Kolben wird kurz mit Sauerstoff durchgespült, dann verschließt man die zweite Kolbenöffnung. Die Schliffe müssen gegen Überdruck gesichert werden. Das Reaktionsgemisch wird unter Sauerstoffatmosphäre 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die zunächst grüne trübe Lösung wird nach etwa drei Stunden klar. Der Gasballon wird bei Bedarf nachgefüllt.

Aufarbeitung

Die Reaktionslösung wird mit 50 mL Essigester versetzt und im Scheidetrichter dreimal mit je 100 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Die vereinigten wässrigen Phasen werden dreimal mit je 50 mL Essigester ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 80 mL gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel abrotiert. Es bleibt ein kristalliner Rückstand als Rohprodukt.

Rohausbeute: 15.5 g

Das Rohprodukt wird aus etwa 50 mL Essigester/Diethylether (9:1) umkristallisiert und zum Auskristallisieren in den Kühlschrank gestellt.

Ausbeute: 12.3 g (585 mmol, 59%), gelbe Nadeln; Schmp. 93 - 94°C

Anmerkungen

Die Produktausbeute kann etwas gesteigert werden, wenn man 2 weitere Stunden bei Raumtemperatur rührt und den Gasballon bei Bedarf mit Sauerstoff nachfüllt. Die Reaktionslösung kann auch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt werden.

Als Nebenprodukt wird Benzoesäure gebildet, die beim Ausschütteln in die wässrige Phase übergeführt wird.

Abfallbehandlung

Entsorgung

| Abfall | Entsorgung |
|---------------------------------------|--------------------------------------|
| wässrige Phase | wässrige Abfälle, schwermetallhaltig |
| abrotiertes Lösungsmittel-Gemisch | Lösungsmittel, halogenfrei |
| Mutterlauge von der Umkristallisation | Lösungsmittel, halogenfrei |
| Magnesiumsulfat | Feststoffabfall, quecksilberfrei |

Zeitbedarf

7-8 Stunden, ohne die Zeit zum Auskristallisieren

Unterbrechungsmöglichkeit

Nach dem Rühren und vor dem Umkristallisieren

Schwierigkeitsgrad

Leicht

Analytik

Reaktionskontrolle mit DC

Probenvorbereitung:

Der Reaktionslösung werden mit Hilfe einer Pasteurpipette zwei Tropfen entnommen und mit 1 mL Dichlormethan verdünnt.

DC-Bedingungen:

Trägermaterial: DC-Aluminiumfolie (Kieselgel 60)

Laufmittel: Petrolether (60/80)/Diethylether/Methanol = 14 : 6 : 2

Sichtbarmachung: Die DC-Aluminiumfolie wird in 2N H₂SO₄ eingetaucht und anschließend mit einem Heißluftfön getrocknet.

R_f (Benzil) 0.49 (UV-aktiv)

Reaktionskontrolle mit GC

Probenvorbereitung:

Der Reaktionslösung werden mit Hilfe einer Pasteurpipette zwei Tropfen entnommen und mit 10 mL Dichlormethan verdünnt. Von dieser Lösung werden 0.2 µL injiziert.

Vom festen Produkt werden 10 mg in 10 mL Dichlormethan gelöst. 0.2 µL der Lösung werden injiziert.

GC-Bedingungen:

Säule: DB-1, 28 m, Innendurchmesser 0.32 mm, Filmdicke 0.25 µm

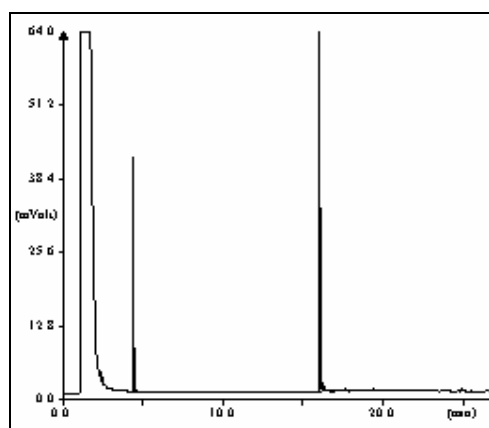
Aufgabesystem: On-Column-Injektion

Trägergas: Wasserstoff (40 cm/s)

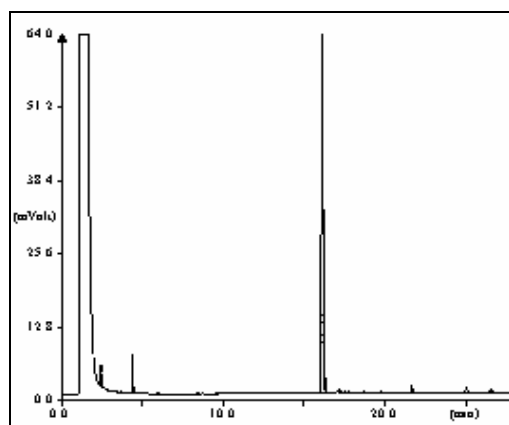
Ofentemperatur: 90 °C (5 min), 10 °C/min auf 240 °C (30 min)

Detektor: FID, 270 °C

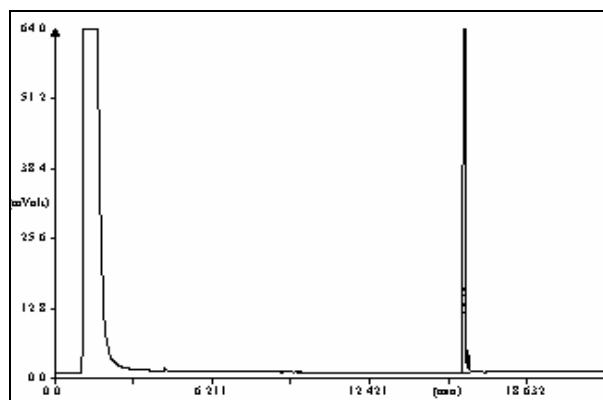
Der Prozentgehalt wurde jeweils aus den Peakflächenverhältnissen bestimmt.

GC der Reaktionslösung (Reaktionszeit: 5 Stunden)

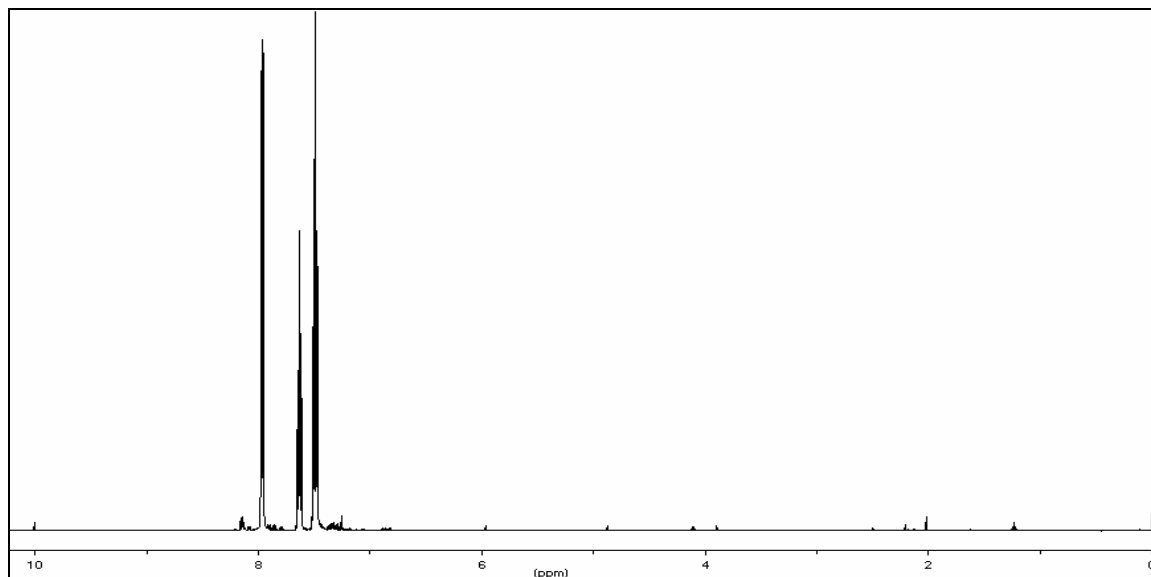
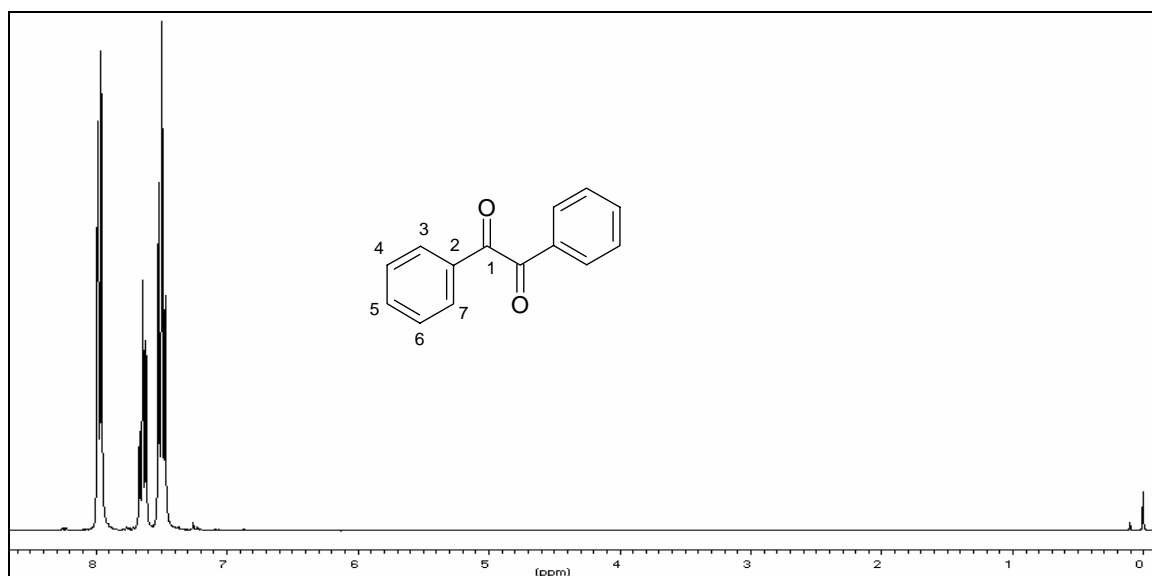
| Retentionszeit (min) | Verbindung | Flächen-Prozent |
|----------------------|------------------|-----------------|
| 16.05 | Produkt (Benzil) | 87.8 |
| 4.40 | Benzoessäure | 12.1 |

GC vom Rohprodukt

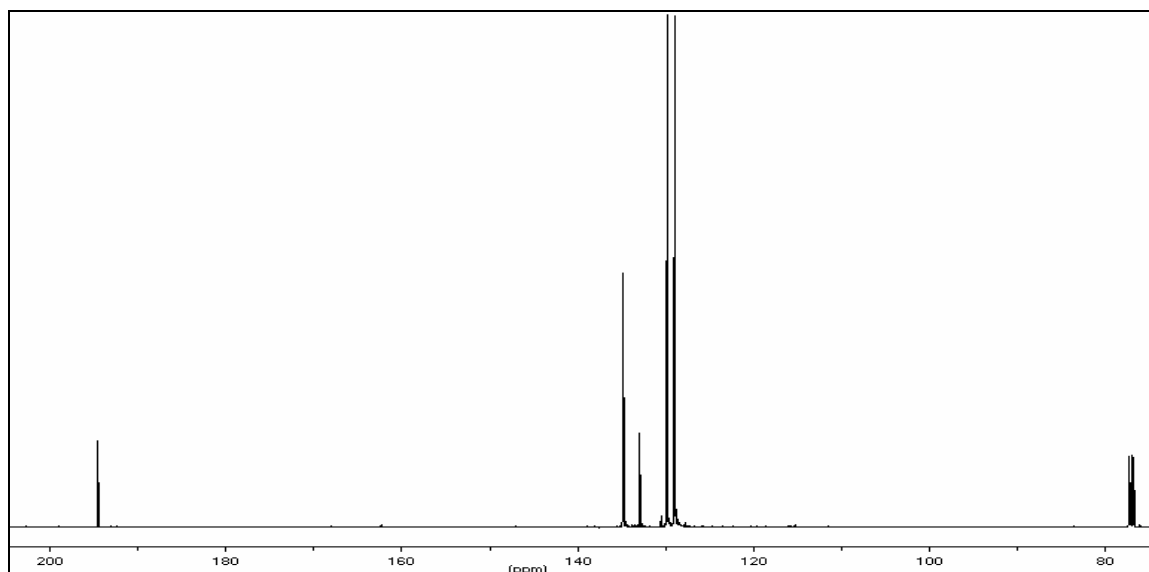
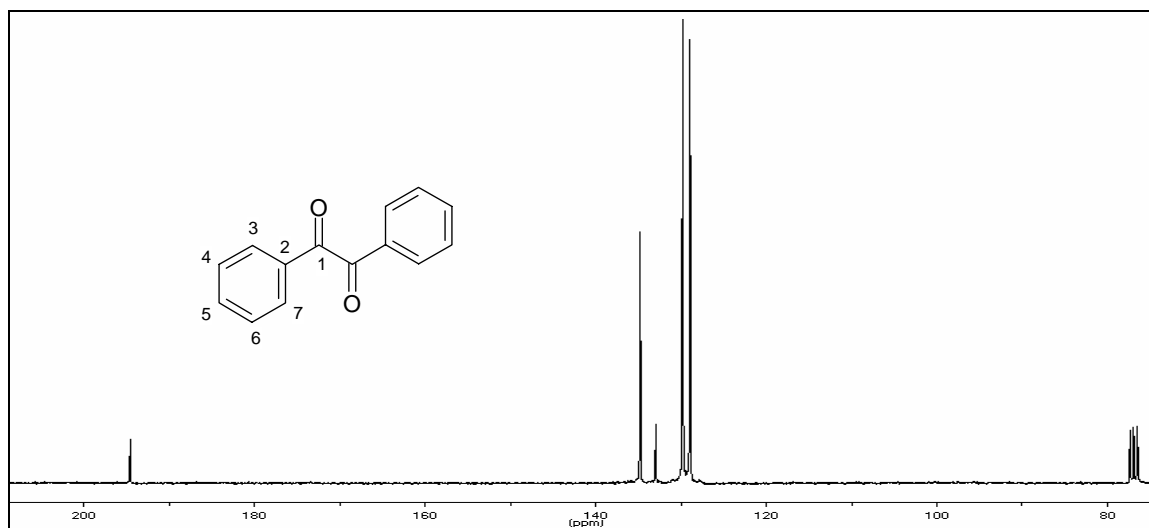
| Retentionszeit (min) | Verbindung | Flächen-Prozent |
|----------------------|------------------|-----------------|
| 16.15 | Produkt (Benzil) | 92.7 |
| 4.40 | Benzoessäure | 2.2 |

GC vom Reinprodukt

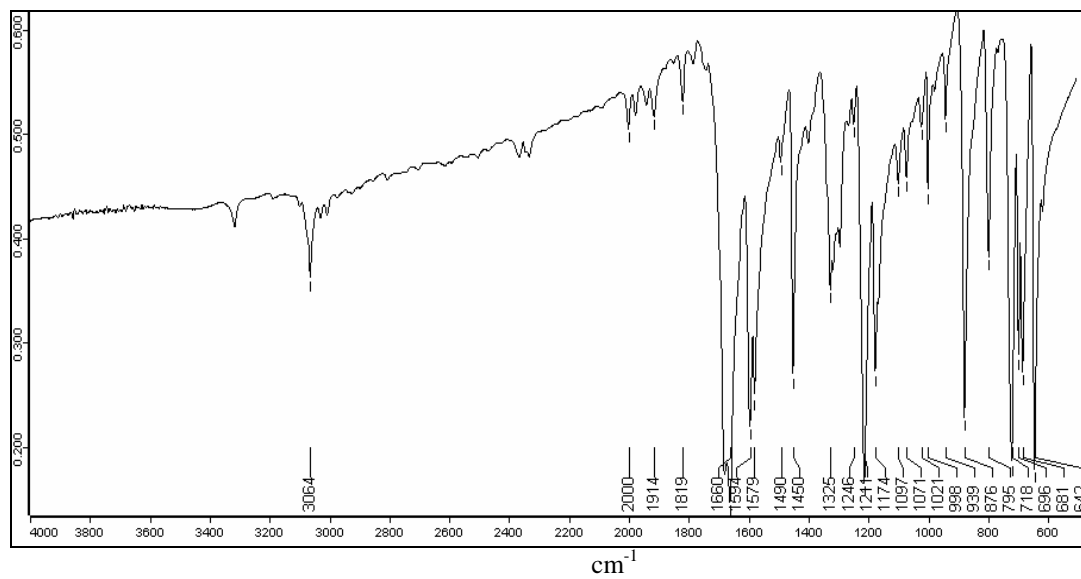
| Retentionszeit (min) | Verbindung | Flächen-Prozent |
|----------------------|------------------|-----------------|
| 16.17 | Produkt (Benzil) | 98.8 |

^1H NMR-Spektrum vom Rohprodukt (500 MHz, CDCl_3) **^1H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (300 MHz, CDCl_3)**

| δ (ppm) | Multiplizität | Anzahl H | Zuordnung |
|----------------|---------------|----------|-----------|
| 7.50 | m (d) | 4 | 3-H, 7-H |
| 7.64 | m (dd) | 2 | 5-H |
| 7.95 | m (dd) | 4 | 4-H, 6-H |

^{13}C NMR-Spektrum vom Rohprodukt (125.5 MHz, CDCl_3) **^{13}C NMR-Spektrum vom Reinprodukt (75.5 MHz, CDCl_3)**

| δ (ppm) | Zuordnung |
|----------------|-----------|
| 194.5 | C-1 |
| 154.8 | C-2 |
| 133.0 | CH Aromat |
| 129.8 | CH Aromat |
| 129.0 | CH Aromat |
| 76.5-77.5 | Lsgm. |

IR-Spektrum vom Reinprodukt (KBr)

| Wellenzahl (cm ⁻¹) | Zuordnung |
|--------------------------------|--------------------|
| 3064 | C-H-Valenz, Aromat |
| 1660 | C=O-Valenz, Keton |
| 1594 | C=C-Valenz, Aromat |
| 1579 | C=C-Valenz, Aromat |