



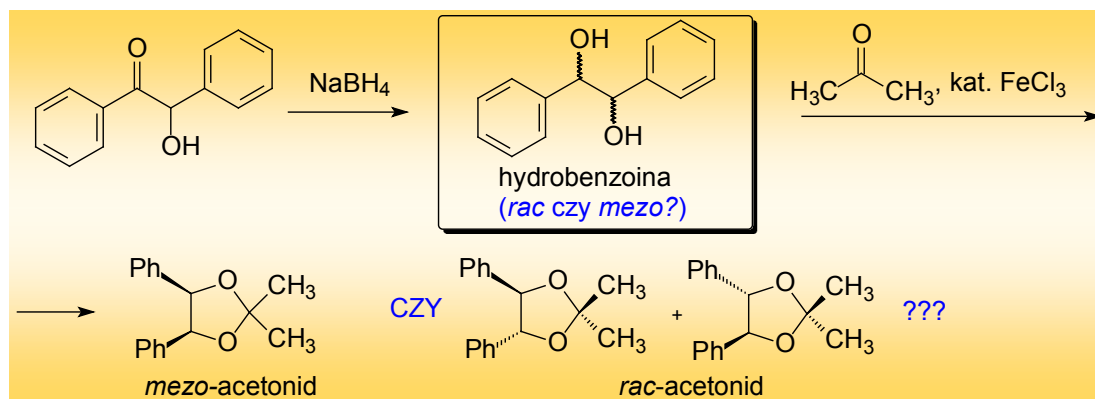
Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

ZADANIE 4C

ACETONID HYDROBENZOINY



Celem ćwiczenia jest przeprowadzenie redukcji benzoiny przy użyciu tetrahydroboranu sodu oraz określenie diastereoselektywności procesu. Aby ustalić budowę przestrzenną otrzymanej hydrobenzoiny, poddaje się ją reakcji z bezwodnym acetonem w obecności kwasu Lewisa. Dla uzyskanego cyklicznego acetalu (tzw. acetonidu) rejestruje się widma ^1H oraz ^{13}C NMR i w oparciu o nie ustala budowę przestrzenną acetonidu oraz, pośrednio, hydrobenzoiny. Przypuszczenia dotyczące struktury hydrobenzoiny należy zweryfikować w oparciu o pomiar temperatury topnienia (zakres temp. topnienia *rac*- oraz *mezo*-hydrobenzoiny należy wyszukać samodzielnie w literaturze).



Odczynniki:

benzoina ^S	1,06 g (5,0 mmola)	kwas solny stęż. ^D	0,5 ml w 20 ml wody
NaBH_4 ^{P (nawążka)}	0,20 g (5,3 mmola)	chlerek metylenu ^D	ok. 40 ml
etanol ^S	12 cm ³	eter naftowy 60-90 ^D	15 ml
aceton bezw. ^S	30 cm ³	węglan potasu ^S	1,0 g
FeCl_3 bezw. ^{P (nawążka)}	0,30 g (1,9 mmola)		

UWAGA: Tetrahydroboran sodu jest związkiem żrącym, a w kontakcie z kwasami lub wodą rozkłada się, wydzielając gazowy wodór.

^S - dostępne w szafie; ^D - dostępne pod dyktando; ^P - pobrać z przygotowania

⚡ możliwość przerwania



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Redukcja benzoiny

W kolbie Erlenmeyera o poj. 50 (lub 100) cm³ sporządza się roztwór (zawiesinę) benzoiny w etanolu. Kolbkę umieszcza się na mieszadle magnetycznym i podczas mieszania wprowadza się porcjami w ciągu kilku minut tetrahydroboran sodu. Po ok. 15 minutach kolbkę oziębia się w łaźni lodowej i podczas mieszania wkrapla się powoli roztwór kwasu chlorowodorowego w wodzie (Uwaga: wydziela się wodór, a zawartość kolbki może się pnieć!). Po następnych 10 minutach wytrącony osad hydrobenzoiny odsącza się na lejku Hirscha, przemywa wodą¹ i suszy w temperaturze poniżej 100°C. ⚡ Otrzymany produkt, po wysuszeniu, można użyć do następnego etapu syntezy, zachowując małą próbkę do pomiaru temperatury topnienia.

Otrzymywanie acetonidu dihydrobenzoiny

W kolbie okrągłodennej o poj. 50 cm³ zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszcza się roztwór hydrobenzoiny otrzymanej w poprzednim etapie (ok. 1,0 g) w 30 ml bezwodnego acetonu oraz bezwodny chlorek żelaza. Zawartość kolbki ogrzewa się do wrzenia przez 20 – 30 min, a następnie, po ochłodzeniu, wlewa się do rozdzielacza o poj. 250 cm³ zawierającego roztwór 1 g węglanu potasu w 60 ml wody. Fazę wodną ekstrahuje się dwukrotnie chlorkiem metylenu, porcjami po 20 cm³. Połączone warstwy organiczne przemywa się w rozdzielaczu wodą (ok. 25 cm³),² a następnie suszy nad bezw. siarczanem magnezu. ⚡ Po odsączeniu środka suszącego,³ rozpuszczalnik odparowuje się na wyparce,⁴ a do oleistej pozostałości dodaje się ok. 15 cm³ eteru naftowego i przez chwilę ogrzewa do wrzenia. Roztwór ochładza się do temperatury pokojowej i jeśli wydzieli się z niego zawiesina niezmięnionej hydrobenzoiny, sączy się przez sączek fałdowany do małej kolbki okrągłodennej (np. tzw. florentynka o poj. 25 ml).⁵ Przesącz zagęszcza się na wyparce do objętości ok. 3 cm³ i przy użyciu pipetki Pasteura przenosi do małej fiołki lub probówki, a następnie oziębia w łaźni lodowej i inicjuje krystalizację produktu (acetonid może krystalizować bardzo powoli i prawdopodobnie roztwór będzie należało pozostawić w lodówce do następnych zajęć). Kryształy produktu odsącza się na lejku Hirscha, przemywając zimnym eterem naftowym (1 – 2 cm³),⁶ suszy w temperaturze pokojowej, a następnie waży i mierzy temperaturę topnienia.

W celu rejestracji widm ¹H oraz ¹³C NMR w małej fiołce odważa się ok. 20 mg produktu, rozpuszcza się naważkę w 0,8 cm³ deuterowanego chloroformu, a otrzymany roztwór przy pomocy pipetki Pasteura przenosi się do kuwety i szczelnie zamyka.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Zadania:

1. Należy przedstawić dokładną analizę widm NMR otrzymanej próbki i na ich podstawie określić, który z diastereoizomerów acetonidu oraz hydrobenzoiny otrzymano w wykonanej syntezie. Ustalenia te należy zweryfikować porównując temperatury topnienia uzyskanych związków z danymi literaturowymi. Znając strukturę produktu proszę zaproponować szczegółowy mechanizm redukcji benzoiny tłumaczący diastereoselektywność procesu.
2. Cykliczne acetale stanowią grupy zabezpieczające w wielu syntezach z użyciem cukrów. Proszę podać jaki produkt powstanie w reakcji D-fruktozy z nadmiarem cykloheksanonu.

UWAGI I ZAGOSPODAROWANIE ODPADÓW

- ¹ Roztwór po odsączeniu i przemyciu osadu umieścić w pojemniku na odpady W-K
- ² Fazę wodną wraz z osadem umieścić w pojemniku na odpady W-M
- ³ Siarczan magnezu należy wysuszyć, rozpuścić w wodzie i wylać do kanalizacji
- ⁴ Dichlorometan należy zebrać do czystego odbieralnika wyparki i umieścić w pojemniku oznakowanym "Zlewki dichlorometanu" lub "Zlewki chlorku metylenu"
- ⁵ Sączek wraz z osadem wysuszyć i umieścić w pojemniku na odpady P (stałe, palne)
- ⁶ Roztwór po odsączeniu osadu umieścić w pojemniku na odpady O