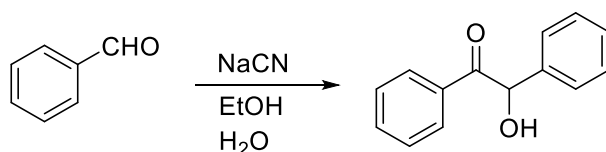


V Preparat

1. Benzoin

Benzoiniska kondenzacija – kuplovanje aromatičnih aldehida katalizovano cijanidom. Inverzija polarosti karbonilne grupe (umpolung)



Supstanca	m (g)	V (mL)	mol	eq
EtOH		25		
Benzaldehid	20	19,2	0,19	
NaCN	2		0,041	

Natrijum-cijanid je veoma otrovna supstanca, koja čak i u blago kiselim uslovima oslobađa ekstremno otrovan gas – cijanovodonik. Cijanovodonik i natrijum-cijanid imaju miris na gorki badem, a odmeravanje natrijum-cijanida je neophodno izvoditi u digestoru. Ceo eksperiment se izvodi u digestoru, u sobi za otrove.

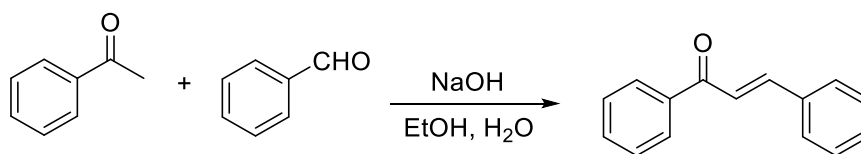
U balon od 250 mL, opremljen povratnim kondenzatorom, odmeri se 25 mL etanola, 20 g (19,2 mL; 0,19 mol) benzaldehida i rastvor 2 g natrijum-cijanida (0,041 mol; 22 mol%) u 20 mL vode. Reakciona smesa se zagreva da ključa na vodenom kupatilu u toku 30 min, a zatim ohladi u ledenom kupatilu, pri čemu se taloži benzoin. Izdvojeni proizvod se procedi na Büchner-ovom levku i dobro ispere hladnom vodom.* Sirovi benzoin se suši na vazduhu i može se prekrystalisati iz etanola (za 1 g benzoina potrebno je 8 mL etanola). Dobija se 18 g (90%) benzoina, u obliku svetlo-žutih kristala (t.t. 137 °C).

* Ceđenje reakcione smese i ispiranje taloga se mora izvoditi u digestoru. Posuđe korišćeno u ovoj sintezi obavezno oprati u digestoru.

Referenca: R. Adams, C. S. Marvel, Organic Syntheses Coll. Vol. 1, 94

2. Benzalacetofenon

Claisen-Schmidt-ova kondenzacija acetofenona sa benzaldehidom u baznoj sredini



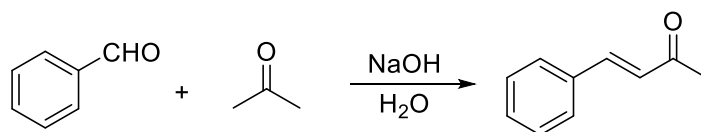
<i>Supstanca</i>	<i>m (g)</i>	<i>V (mL)</i>	<i>mol</i>	<i>eq</i>
<i>NaOH</i>	5,5		0,137	
<i>EtOH</i>		30		
<i>Acetofenon</i>	2		0,041	
<i>Benzaldehid</i>	11,5	11	0,108	

U dvogrlom balonu od 250 mL, opremljenom povratnim kondenzatorom, kapalicom i magnetnom mešalicom, rastvori se 5,5 g (0,137 mol) natrijum-hidroksida u 50 mL vode, a zatim se doda i 30 mL etanola. Smesa se hladi u ledenom kupatilu i iz kapalice se, uz mešanje, doda 13 g (12,6 mL; 0,108 mol) acetofenona. U reakcionu smesu se zatim ukapava 11,5 g (11 mL; 0,108 mol) benzaldehida, takvom brzinom da se temperatura održava ispod 25 °C. Reakciona smesa se meša na sobnoj temperaturi 2-3 h, a zatim ostavi da stoji u frižideru, preko noći. Dobijeni talog se procedi pomoću vodene vakuum-pumpe, ispira hladnom vodom do neutralne reakcije na lakmus i na kraju hladnim etanolom (10 mL). Sirovi benzalacetofenon se suši na vazduhu i prekrystalise iz etanola (5 mL etanola na 1 g benzalacetofenona). Dobija se 19 g (84%) benzalacetofenona, u obliku svetlo žutih igličastih kristala (t.t. 56-57 °C).

Referenca: S. Wattanasin, W.S. Murphy, Synthesis, 1980, 647

3. Benzalaceton (Benzilidenaceton)

Claisen-Schmidt-ova kondenzacija benzaldehida sa acetonom u baznoj sredini



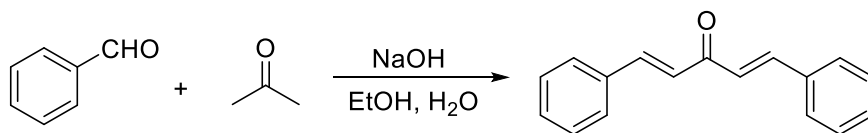
<i>Supstanca</i>	<i>m (g)</i>	<i>V (mL)</i>	<i>mol</i>	<i>eq</i>
<i>Benzaldehid</i>	15,8	15,1	0,15	1
<i>Aceton</i>	25	32	0,45	3
<i>10% NaOH</i>		4		

U trogirli balon od 250 mL, opremljen povratnim kondenzatorom, kapalicom, termometrom i magnetnom mešalicom, odmeri se 15,8 g (15,1 mL; 0,15 mol) benzaldehida i 25 g (32 mL; 0,45 mol; 3 ekv) acetona. Rastvor u balonu se, uz mešanje, doda 4 mL 10% vodenog rastvora natrijum-hidroksida, tokom 20 min, tako da temperatura u balonu ne pređe 30 °C (hlađenje u vodenom kupatilu). Reakciona smesa se meša na sobnoj temperaturi još 2 h, a zatim zakiseli razblaženom hlorovodoničnom kiselinom i prenese u levak za odvajanje. Organski sloj se odvoji, a donji, vodeni sloj, se ekstrahuje dietil-etrom (100 mL). Kombinovani organski ekstrakt se ispere vodom i suši iznad anh. natrijum-sulfata. Rastvor se procedi, rastvarači se uklone uparavanjem pomoću vakuum-uparivača, a ostatak u balonu se prečisti destilacijom pod sniženim pritiskom. Dobija se 16 g (74%) benzalacetona, u obliku žutog ulja, koje hlađenjem kristališe (t.k. 137-142 °C/16 mmHg; t.t. 42 °C).

Referenca: N. L. Drake, P. Allen, Jr., Organic Syntheses Coll. Vol. 1, 77

4. Dibenzalacetone

Dvostruka Claisen-Schmidt-ova kondenzacija benzaldehida sa acetonom u baznoj sredini



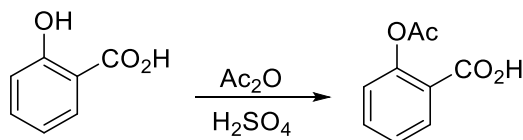
<i>Supstanca</i>	<i>m (g)</i>	<i>V (mL)</i>	<i>mol</i>	<i>eq</i>
<i>NaOH</i>	12,5		0,31	
<i>EtOH</i>		100		
<i>Benzaldehid</i>	13,2	12,6	0,124	2
<i>Aceton</i>	3,7	4,7	0,064	1

U dvogrlom balon od 500 mL, opremljenim mehaničkom mešalicom i kapalicom, rastvori se 12,5 g (0,31 mol) natrijum-hidroksida u 125 mL vode, a zatim se doda 100 mL etanola. Balon se uroni u vodeno kupatilo i iz kapalice se, uz mešanje, doda polovina rastvora koji sadrži 13,2 g (12,6 mL; 0,124 mol; 2 ekv) benzaldehida i 3,7 g (4,7 mL; 0,064 mol) acetona. Reakciona smesa se intenzivno meša i ubrzo počinje da se izdvaja žuti talog. Posle 15 min mešanja, u smesu se doda i druga polovina smeše benzaldehida i acetona. Reakciona smesa se meša još 30 min na sobnoj temperaturi, a zatim procedi na vakuumu i talog se dobro ispere hladnom vodom. Sirovi dibenzalacetone se suši na vazduhu i prekrystalise iz etil-acetata (2,5 mL etil-acetata na 1 g dibenzalacetona), ili etanola. Dobija se 13,5 g (90%) dibenzalacetona, u obliku žutih kristala (t.t. 112 °C).

Referenca: C. R. Conard, M. A. Dolliver, Organic Syntheses Coll. Vol. 2, 167

5. Aspirin (acetilsalicilna kiselina)

Dobijanje aspirina acetilovanjem fenolne OH-grupe salicilne kiseline



<i>Supstanca</i>	<i>m (g)</i>	<i>V (mL)</i>	<i>mol</i>	<i>eq</i>
<i>Salicilna kiselina</i>	13,8		0,1	1
<i>Ac₂O</i>	12,6	11,7	0,123	1,23
<i>H₂SO₄</i>		0,7		

U balon od 250 mL, opremljen povratnim kondenzatorom, odmeri se 13,8 g (0,1 mol; 1 ekv) salicilne kiseline, 12,6 g (11,7 mL; 0,123 mol; 1,23 ekv) anhidrida sirćetne kiseline i 0,7 mL konc. sumporne kiseline. Reakciona smesa se pažljivo promućka i zagreva na vodenom kupatilu, koje je prethodno zagrejano do temperature od 50-60 °C, uz povremeno mešanje štapićem. Smesa se ostavi da se ohladi do sobne temperature, razblaži se vodom (150 mL) i nastali talog se procedi na vakuumu. Sirovi aspirin se potom prečišćava kristalizacijom iz vodenog etanola (etanol/voda = 1:3; oko 100 mL). Dobija se 16,7 g (93%) aspirina, u obliku belih kristala (t.t. 128-135 °C uz razlaganje).

Referenca: A. I. Vogel: A Textbook of Practical Organic Chemistry (3. izdanje), Longman Group Limited, 1956, str. 996