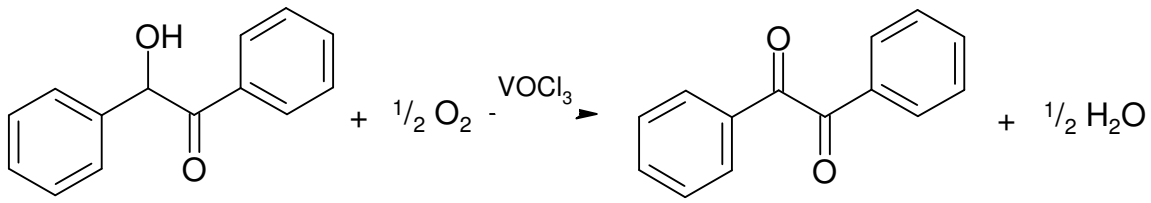
4002 Síntesis de bencilo a partir de benzoina



$C_{14}H_{12}O_2$ (212.3) 173.3 $C_{14}H_{10}O_2$ (210.2)

Clasificación

Tipos de reacción y clases de productos
oxidación
alcohol, cetona, catalizador de metal de transición

Métodos o técnicas de trabajo
entrada de gases, agitación con barra de agitación magnética, agitación, extracción, filtración, recristalización, evaporación con rotavapor

Instrucciones (escala 10 mmol)

Equipo
matraz de 2 bocas de 25 mL, agitador magnético, barra de agitación magnética, adaptador con junta esmerilada, cierre esmerilado y acoplamiento para gases, globo relleno de gas, embudo de separación, rotavapor

Productos

benzoina (pf 132-134 °C)	2,12 g (10,0 mmol)
oxicloruro de vanadio(V)	0,017 g (0,10 mmol)
acetona (seca) (p eb 56 °C)	10 mL
acetato de etilo (p eb 77 °C)	34 mL
dietil eter (p eb 35 °C)	15 mL
hidrógeno carbonato de sodio	unos 3 g (para 30 mL de disolución acuosa saturada)
cloruro sódico	unos 6 g (para 16 mL de disolución acuosa saturada)
sulfato magnésico para secar	
oxígeno	

Reacción

Se introducen 10 mL de acetona seca en un matraz de dos bocas de 25 mL equipado con barra de agitación magnética, y se añaden 0,017 g (0,10 mmol) de oxicloruro de vanadio(V) y 2,12 g (10,0 mmol) de benzoina. En una de las bocas del matraz se conecta un adaptador con junta esmerilada, cierre esmerilado y acoplamiento conectado a un globo lleno de oxígeno. Se limpia brevemente el matraz con oxígeno, y se cierra la segunda boca del matraz. Los cierres del matraz deben asegurarse contra sobrepresiones. La mezcla de reacción se agita en atmósfera de oxígeno durante 3 horas a temperatura ambiente. La disolución inicial turbia de color verde se hace transparente al cabo de una hora. Si es necesario, se rellena el balón de oxígeno.

Elaboración

Se añaden 10 mL de acetato de etilo a la disolución de la reacción y la mezcla se agita dos veces en un embudo de decantación con 15 mL de disolución saturada de hidrógeno carbonato sódico cada una. Las fases acuosas combinadas se agitan tres veces con 8 mL de acetato de etilo cada una. Las fases orgánicas combinadas se lavan dos veces con 8 mL de disolución saturada de cloruro sódico cada una y se secan sobre sulfato magnésico. Una vez filtrado el agente desecante se evapora el disolvente en un rotavapor. Se obtiene un resíduo cristalino como producto bruto.
Rendimiento bruto: 1,6 g

El producto bruto se recristaliza de unos 15 mL de dietil eter y se guarda en el frigorífico para su cristalizaciónand.
Rendimiento: 1,13 g (5,37 mmol, 54%), agujas amarillas; pf 95-96°C

Comentarios

El rendimiento del producto puede aumentarse ligeramente si se agita la mezcla durante dos horas más a temperatura ambiente y se rellena el globo de oxígeno, si es necesario. También puede agitarse la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante toda la noche.

Como subproducto se forma ácido benzoico, que pasa a la fase acuosa durante la agitación.

Manejo de resíduos

Eliminación de resíduos

resíduo	Eliminación
fase acuosa	resíduos acuosos, conteniendo metales pesados
mezcla de disolventes evaporados	disolventes orgánicos, libres de halógenos
aguas madres de la recristalización	disolventes orgánicos, libres de halógenos
sulfato magnésico	resíduos sólidos, libres de mercurio

Tiempo

4-5 horas, sin tiempo de recristalización

Pausa
Después de agitar y antes de recristalizar

Grado de dificultad
Fácil

Instrucciones (escala 100 mmol)

Equipo
matraz de 2 bocas de 250 mL, agitador magnético, barra de agitación magnética, adaptador con junta esmerilada, cierre esmerilado y acoplamiento para gases, globo relleno de gas, embudo de separación, rotavapor

Productos

benzoina (pf 132-134 °C)	21,2 g (100 mmol)
oxicloruro de vanadio(V)	0,174 g (1,00 mmol)
acetona (seca) (p eb 56 °C)	100 mL
acetato de etilo (p eb 77 °C)	250 mL
dietil eter (p eb 35 °C)	unos 5 mL
hidrógeno carbonato de sodio	unos 30 g (para 300 mL de disolución acuosa saturada)
cloruro sódico	unos 60 g (para 160 mL de disolución acuosa saturada)
sulfato magnésico para secar	
oxígeno	

Reacción
Se introducen 100 mL de acetona seca en un matraz de dos bocas de 250 mL equipado con barra de agitación magnética, y se añaden 0,174 g (1,00 mmol) de oxicloruro de vanadio(V) y 21,2 g (100 mmol) de benzoina. En una de las bocas del matraz se conecta un adaptador con junta esmerilada, cierre esmerilado y acoplamiento conectado a un globo lleno de oxígeno. Se limpia brevemente el matraz con oxígeno, y se cierra la segunda boca del matraz. Los cierres del matraz deben asegurarse contra sobrepresiones. La mezcla de reacción se agita en atmósfera de oxígeno durante 5 horas a temperatura ambiente. La disolución inicial turbia de color verde se hace transparente al cabo de tres horas. Si es necesario, se rellena el balón de oxígeno.

Elaboración
Se añaden 50 mL de acetato de etilo a la disolución de la reacción y la mezcla se agita tres veces en un embudo de decantación con 100 mL de disolución saturada de hidrógeno carbonato sódico cada una. Las fases acuosas combinadas se agitan tres veces con 50 mL de acetato de etilo cada una. Las fases orgánicas combinadas se lavan dos veces con 8o mL de disolución saturada de cloruro sódico cada una y se secan sobre sulfato magnésico. Una vez

filtrado el agente desecante se evapora el disolvente en un rotavapor. Se obtiene un resíduo cristalino como producto bruto.
Rendimiento bruto: 15,5 g

El producto bruto se recristaliza de unos 50 mL de acetato de etilo/dietil eter (9:1) y se guarda en el frigorífico para su cristalizaciónand.
Rendimiento: 12,3 g (585 mmol, 59%), agujas amarillas; pf 95-96°C

Comentarios
El rendimiento del producto puede aumentarse ligeramente si se agita la mezcla durante dos horas más a temperatura ambiente y se rellena el globo de oxígeno, si es necesario. También puede agitarse la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante toda la noche.

Como subproducto se forma ácido benzoico, que pasa a la fase acuosa durante la agitación.

Manejo de resíduos

Eliminación de resíduos

resíduo	Eliminación
fase acuosa	resíduos acuosos, conteniendo metales pesados
mezcla de disolventes evaporados	disolventes orgánicos, libres de halógenos
aguas madres de la recristalización	disolventes orgánicos, libres de halógenos
sulfato magnésico	resíduos sólidos, libres de mercurio

Tiempo
7-8 horas, sin tiempo de recristalización

Pausa
Después de agitar y antes de recristalizar

Grado de dificultad
Fácil

Analíticas

Monitorización de la reacción con TLC

Preparación de muestras:

Se coge con una pipeta Pasteur dos gotas de la disolución de la reacción y se diluyen con 1 mL de diclorometano.
Condiciones de TLC:

adsorbente:	placas de aluminio para TLC (silica gel 60)
eluyente:	eter de petróleo (60-80 °C)/acetato de etilo 7 : 3
visualización:	La placa de aluminio para TLC se sumerje en H_2SO_4 2N y luego se seca con pistola de aire caliente.
R_f (bencilo)	0,49 (activo en UV)

Monitorización de la reacción con GC

Preparación de la muestra:

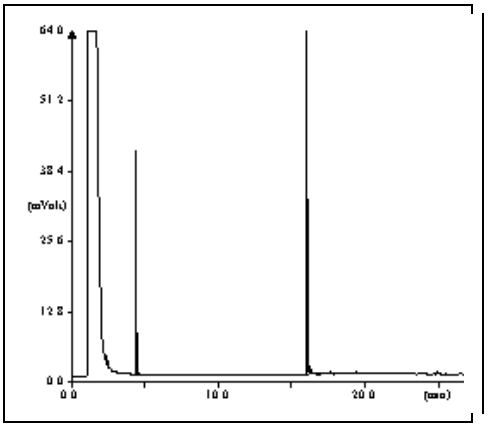
Usando una pipeta Pasteur se cogen dos gotas de la disolución de la reacción y se diluyen con 10 mL de diclorometano. Se inyectan 0.2 µl de esta disolución.

A partir del producto sólido, se disuelven 10 mg en 10 mL dichloromethane. Se inyectan 0.2 µl de esta disolución.
Condiciones de GC:

columna:	DB-1, 28 m, diámetro interno 0,32 mm, capa 0,25 µm
inyección:	injection en la columna
gas portador:	hidrógeno (40 cm/s)
horno:	90 °C (5 min), 10 °C/min hasta 240 °C (30 min)
detector:	FID, 270 °C

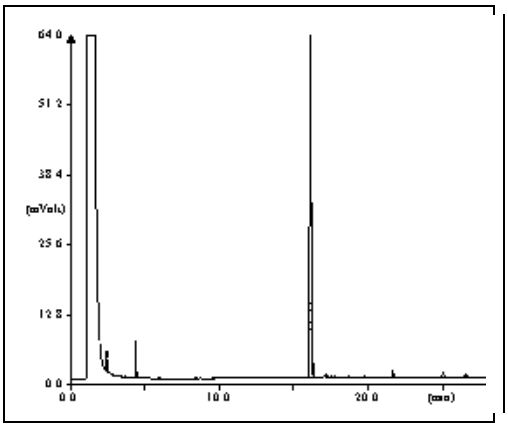
El porcentaje de concentración se calculó a partir del área de los picos.

GC de la disolución de la reacción (Tiempo de reacción: 5 horas)



Tiempo de retención (min)	Producto	Area del pico %
16,05	producto (bencilo)	87,8
4,40	ácido benzoico	12,1

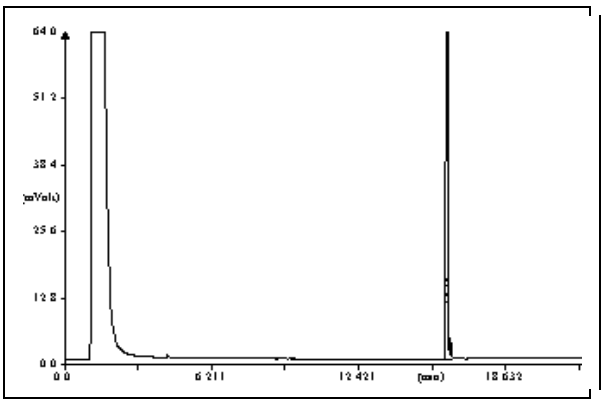
GC del producto bruto



Tiempo de retención (min)	Producto	Area del pico %
16,15	producto (bencilo)	92,7

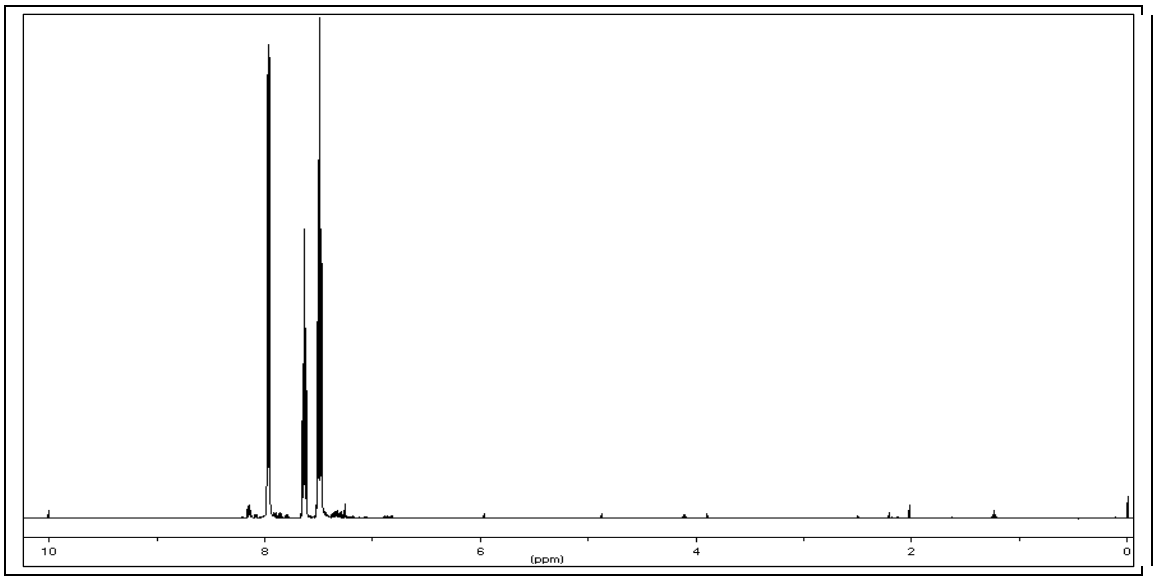
4,40	ácido benzoico	2,2

GC del producto puro

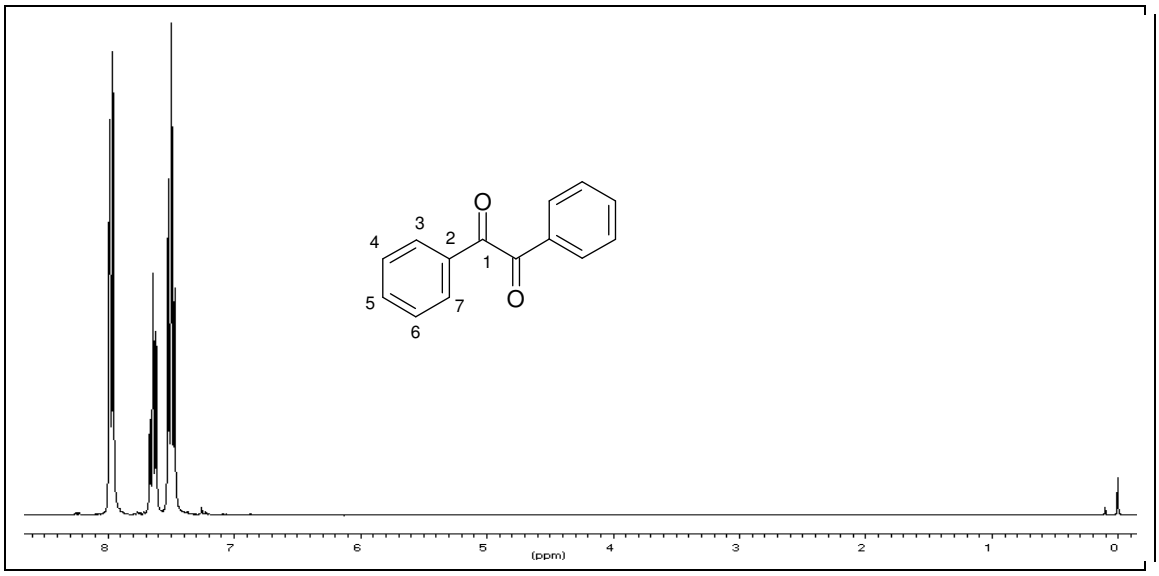


Tiempo de retención (min)	Producto	Area del pico %
16,17	producto (bencilo)	98,8

Espectro ^{1}H NMR del producto bruto (500 MHz, $CDCl_3$)

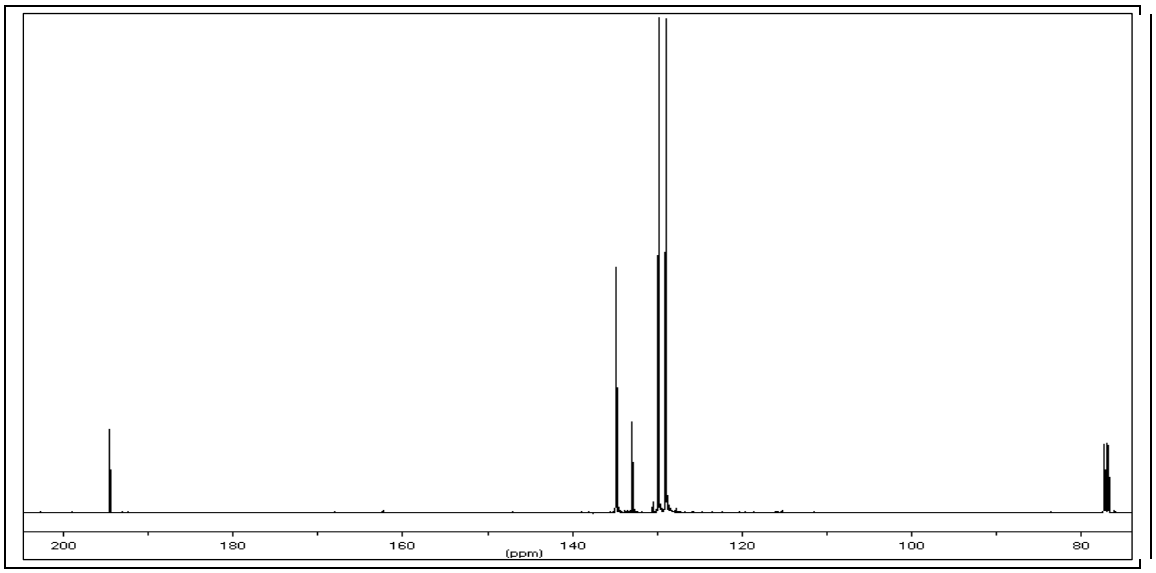


Espectro ^{1}H NMR del producto puro (300 MHz, $CDCl_3$)

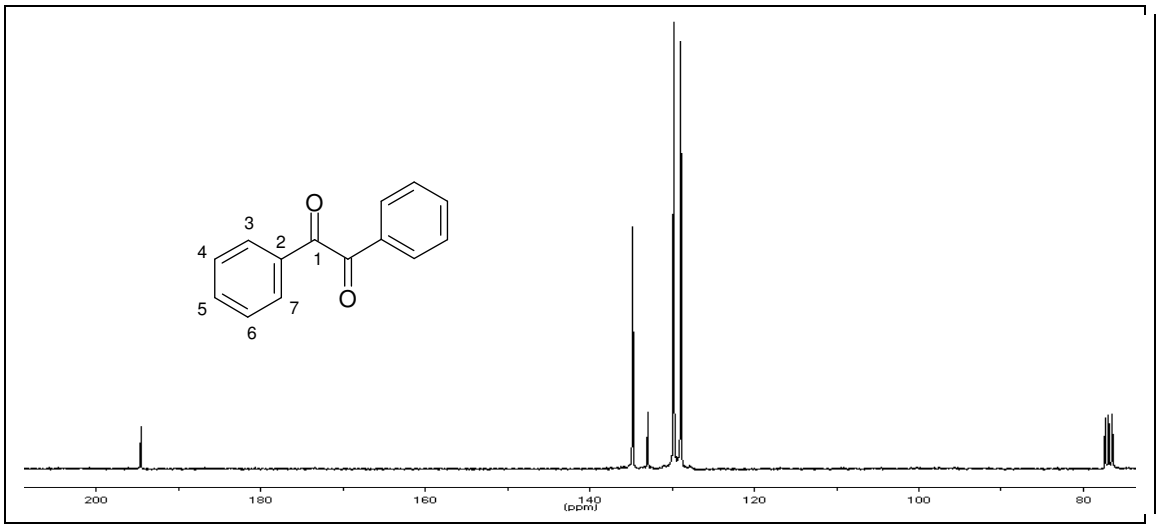


δ (ppm)	Multiplicidad	Número de H	Asignación
7,50	m (d)	4	3-H, 7-H
7,64	m (dd)	2	5-H
7,95	m (dd)	4	4-H, 6-H

Espectro ^{13}C NMR del producto bruto (125.5 MHz, $CDCl_3$)

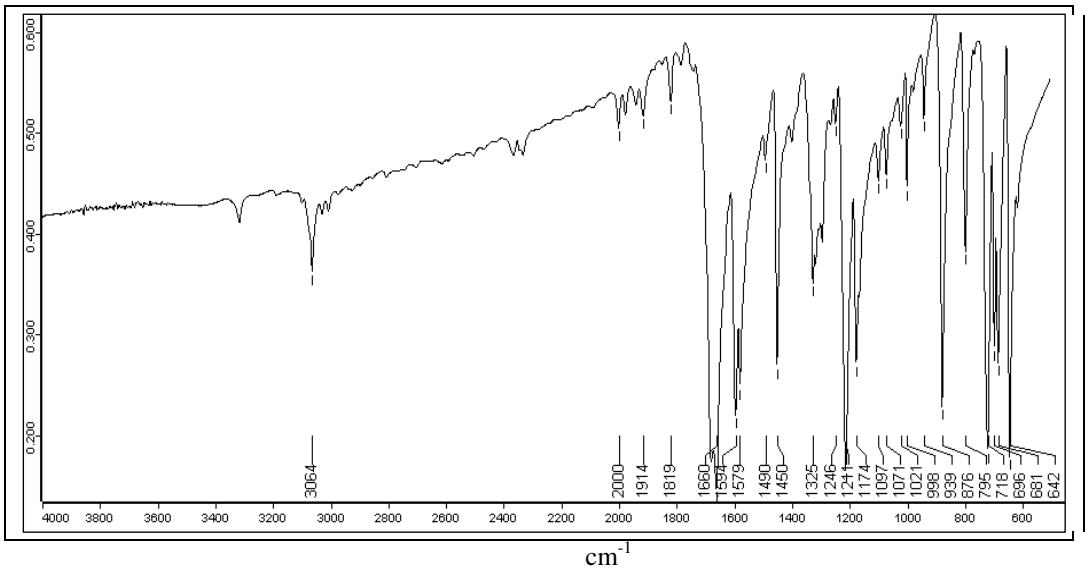


Espectro ^{13}C NMR del producto puro (75.5 MHz, $CDCl_3$)



δ (ppm)	Asignación
194,5	C-1
154,8	C-2
133,0	CH arene
129,8	CH arene
129,0	CH arene
76,5-77,5	disolvente

Espectro IR del producto puro (KBr)



(cm^{-1})	Asignación
3064	tensión C-H, areno
1660	tensión C=O, cetona
1594	tensión C=C, areno
1579	tensión C=C, areno