

# Sintesi del benzoino dalla benzaldeide

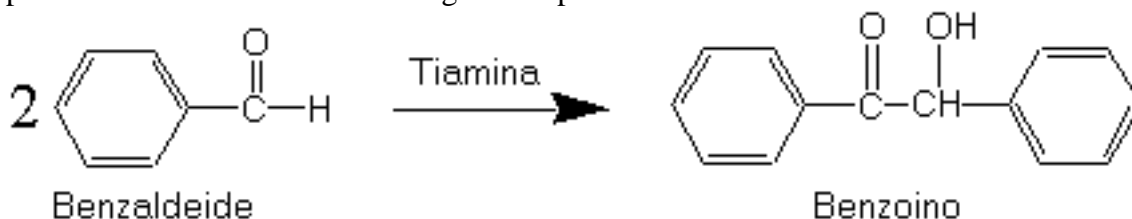
## Introduzione

Il benzoino può essere sintetizzato partendo dalla benzaldeide, mediante l'utilizzo di un catalizzatore, la tiamina (vitamina B1), un coenzima presente universalmente in tutti i sistemi viventi. Il meccanismo è facilmente comprensibile ma abbastanza articolato.

## Procedimento

### Sintesi di benzoino

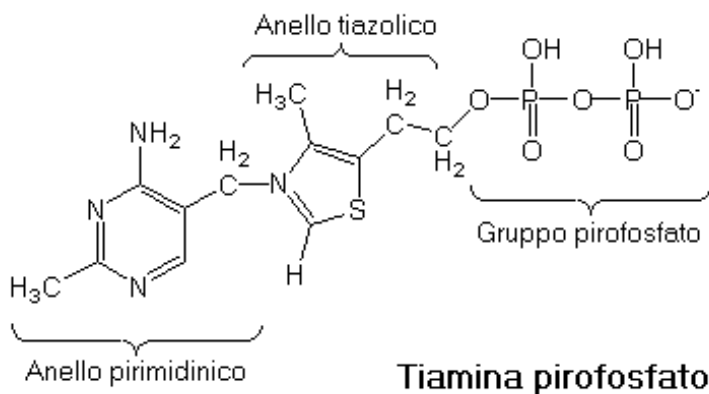
In questo stadio la benzaldeide sarà condensata, usando il coenzima come catalizzatore, per produrre il benzoino. La reazione generale per la conversione di benzaldeide in benzoino è:



Pesare g 1,30 di tiamina cloridrato in una beuta asciutta da 50 mL. Dissolvere il solido in 4,0 ml di acqua, agitando. Aggiungere 15 ml di etanolo al 95% e raffreddare la soluzione per alcuni minuti in un bagno a ghiaccio. Con molta attenzione e lentamente, aggiungere 2,5 ml di NaOH 3M goccia a goccia e agitando, controllando che la temperatura della soluzione non superi i 20 ° C. Alla soluzione gialla, aggiungere 7,5 ml di benzaldeide pura e riscaldare la miscela a 60 ° C per circa 1 ora e mezza ( *la temperatura di questa reazione non può superare i 65 ° C. Il controllo costante della temperatura è fondamentale in questa parte della prova.*

Raffreddare la miscela di reazione in un bagno del ghiaccio. Se la cristallizzazione non si verifica immediatamente, prelevare una goccia della soluzione su una bacchetta e lasciarla asciugare: poi la bacchetta viene sfregata contro la superficie interna della beuta per indurre la cristallizzazione. Raccogliere il prodotto solido tramite filtrazione sotto vuoto e lavarlo accuratamente con una miscela 1:1 di etanolo 95% acqua, in modo tale da eliminare completamente l'acqua madre gialla. Il prodotto dovrebbe essere incolore e di purezza sufficiente (punto di fusione 134-135 ° C) da poter essere utilizzato nelle reazioni successive. Il rendimento atteso è di circa 5-6 g. Se possibile, il prodotto umido può essere ricristallizzato con etanolo al 95% (circa 8 ml di etanolo per grammo di prodotto).

## Meccanismo di reazione



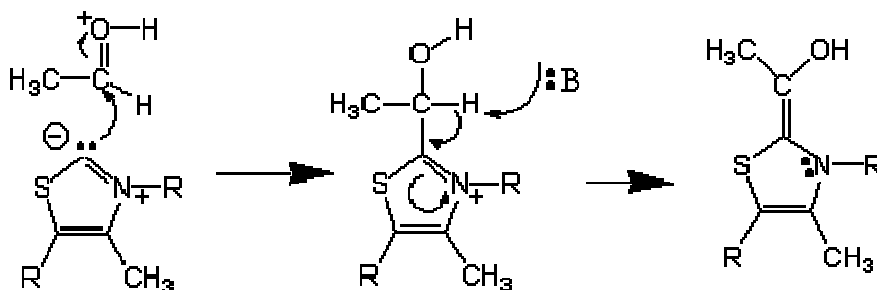
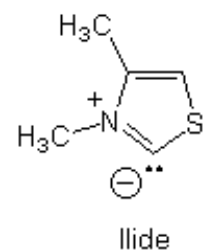
Nella terminologia biochimica, la tiamina funziona come coenzima, una molecola biologica che aiuta le reazioni enzimatiche. Nella maggior parte dei casi, i coenzimi sono coinvolti direttamente nella reazione biochimica che l'enzima catalizza poiché legano solitamente il substrato (reattivo) per la reazione. Senza il coenzima, nessuna reazione avverrà. L'enzima, che è il catalizzatore biologico, lega il substrato, controlla la stereochimica, l'energia ed i

fattori entropici. Nell'esperimento corrente, useremo la tiamina per catalizzare la reazione di benzaldeide in benzoino.

La tiamina, funzionante come coenzima, può essere usata per la decarbossilazione non ossidativa degli  $\alpha$ -chetoacidi, per la decarbossilazione ossidativa degli  $\alpha$ -chetoacidi e per la formazione degli  $\alpha$ -idrossichetoni idrossilati. La maggior parte dei processi biochimici altro non sono che reazioni organiche condotte in condizioni speciali. Come la maggior parte delle reazioni in chimica organica, molte reazioni biochimiche possono ora essere spiegate usando meccanismi familiari di reazione. Per aumentare la reattività e per essere stereoselettivi, gli enzimi sono usati per legare il substrato in un modo che permette soltanto una singola reazione. In più, le reazioni enzimatiche possono essere effettuate in condizioni blande di temperatura e di pH. Reazioni che richiedono condizioni apolari e che non potrebbero essere possibili in un ambiente acquoso.

**La prima parte** di questo esperimento è destinata per illustrare questi tipi di processi. Come reagente biologico, il coenzima tiamina in questa reazione sarà usato per effettuare una reazione di chimica organica senza usare un enzima.

Responsabile del comportamento chimico della tiamina è il protone acido legato al carbonio situato tra lo zolfo e l'azoto nell'anello tiazolico. Questo protone può essere facilmente rimosso formando un intermedio di reazione detto ilide; l'ilide successivamente reagisce con un'aldeide formando un' enamina.



L'enamina che produrremo, usando la benzaldeide, può reagire con una seconda molecola della benzaldeide per produrre il prodotto voluto, seguente la via di condensazione dell'aciloina. L'enamina funziona molto meglio che come partner dell'enolato in una condensazione aldolica catalizzata da un acido. Può condensare con un gruppo carbonilico adatto per formare un nuovo legame carbonio-carbonio. La decomposizione dell'intermediario per rigenerare l'ilide della tiamina fornisce l'aciloina protonata, il benzoino. Il prodotto finale rappresentato alla fine della reazione, mediante una deprotonazione, produce il benzoino.

