

## 實驗十三 苯甲醛的縮合與坎尼札羅反應

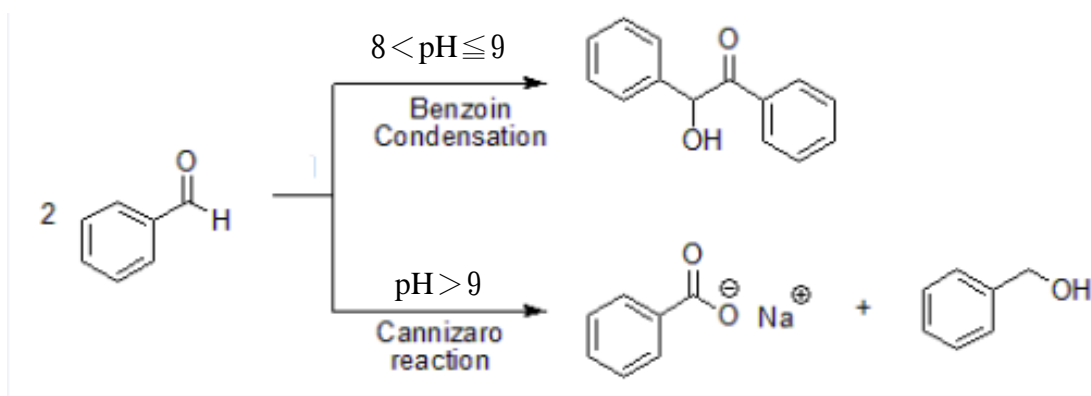
### 一、目的：

上一個實驗利用丙酮與苯甲醛在鹼性條件下形成 $\beta$ -羥基醛的縮合反應，而本實驗則學習利用添加催化劑並控制PH值的情況，來探討苯甲醛自身縮合反應。

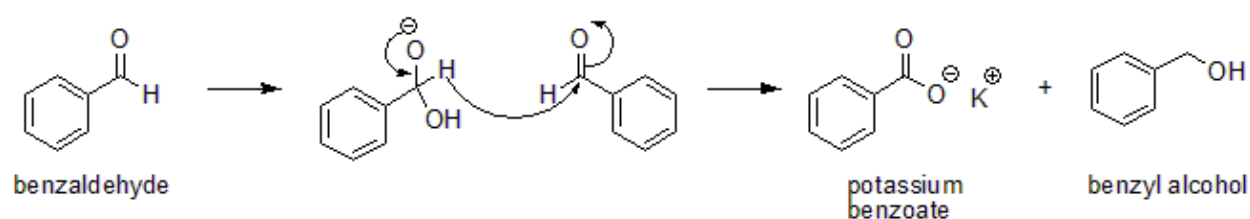
讓學生了解酸鹼值的因素及有無催化劑對一個反應的影響是非常大。

### 二、原理：

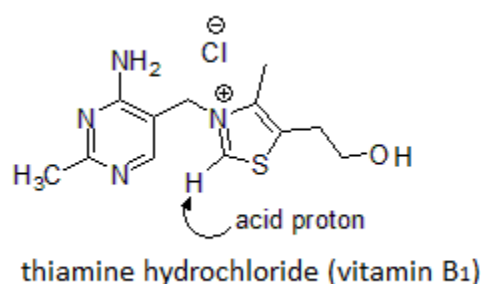
利用藉由硫胺素(Thiamine)來催化苯甲醛(Benzaldehyde)的自身縮合二聚體以合成安息香(Benzoin)，在鹼性條件下完成苯甲醛的自身縮合反應，並學習控制PH值的縮合反應；若PH值過高則進行坎尼札羅反應(Cannizzaro reaction)-為一種自身氧化還原反應，由兩分子苯甲醛產生一分子苯甲酸及一分子苯甲醇。



反應機制如下：



在進行安息香的縮合反應過程中，硫胺素(又稱維他命B<sub>1</sub>)扮演著類似生物生理情況下一個重要的輔酶模式角色。在一般的情況硫胺以硫胺鹽酸鹽結構存在，如下圖



若缺少硫胺的參與催化的情況下在鹼性條件進行苯甲醛的縮合反應則會形成四聚合體中間體以至於能夠提供氰化物來源以將另一個苯甲醛分子還原為相應的醇。因此知道pH值得控制和硫胺的存在與否是在安息香縮合反應中的重要關鍵。而硫胺所扮演的反應機制是與早期利用氰化物所扮演的反應機制是一樣的，因為氰化物是一種毒性非常大的化學成分；HCN為氣體不好控制，而氰化鹽類只要少量進入生物體內就會終止生物體的呼吸傳遞鏈，發生生物體窒息的現象，造成死亡。所以最近使用硫胺來取代氰化物，其反應機制與氰化物同，因此我們使用氰化物對安息香縮合的機制來說明，繪圖如圖13-1：

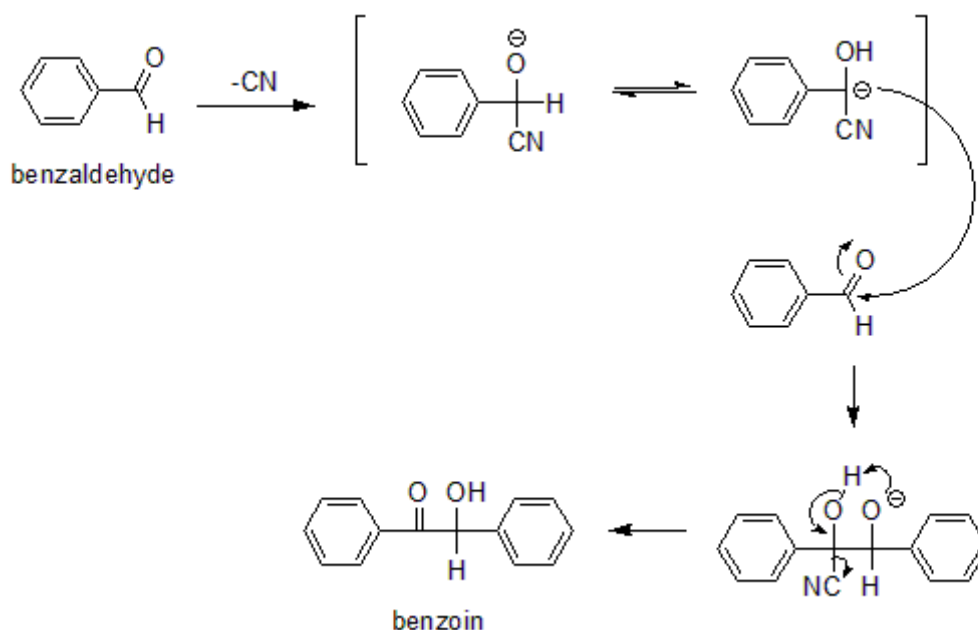


圖13-1 氰化物對安息香縮合的反應機制

### 三、藥品：

苯甲醛 (benzaldehyde)、鹽酸硫胺素(thiamine hydrochloride)、乙醇(ethanol)、氫氧化鈉(NaOH)

### 四、器材：

25 mL 圓底燒瓶、磁攪拌棒、濾紙、布氏漏斗、燒杯、迴流裝置

### 五、實驗步驟：

1. 將 0.35 g 鹽酸硫胺素溶於 0.75 ml 水中置入 25 mL 的圓底燒瓶中。
2. 放在冰浴中加入 3~3.5 ml 的 95% 乙醇。
3. 放進磁石輕微轉動並慢慢地加入 0.75 ml 冷的 3M 氫氧化鈉水溶液，此過程約需 7~10 分鐘。
4. 一邊旋轉一邊加入 2.12 g (~2 ml) 的苯甲醛，並用廣用試紙檢查 pH 值。
5. 若 pH 值小於 8 則滴加 3M 氫氧化鈉水溶液直到 pH 值介於 8 和 9 之間。

6. 利用水浴法加熱(約 60~70°C)回流反應 1hr，內部反應溫度控制在 60~63°C。
7. 回溫倒室溫後再冰浴使溫度降到 10°C，會有白色沉澱物產生，或許有少量油狀物浮在液面上；此油狀物可能是起始苯甲醛與副產物的混合物。
8. 利用抽氣過濾收集粗產物並用 5 ml 的冰水沖洗。
9. 利用少量熱乙醇再結晶，烘乾、秤重、算產率、測熔點。
10. 可壓制產物的 KBr 鹽片測 IR(紅外線光譜儀)與安息香標準圖譜比較之。

#### 五、問題與討論：

1. 此反應何者為關鍵因素，何者為關鍵試劑，其原因為何？
2. 迴流反應中，如何控制內反應溫度？試說明你的方法。
3. 苯甲醛會被空氣氧化成苯甲酸，而這種氧化在嘗試安息香縮合過程中會產生什麼後果？

#### 六、參考文獻：

1. Experiments And Techniques In Organic Chemistry ; D. PASTO , C. JOHNSON , M. MILLER ; ISBN:0-13-296872-X
2. Wikipedia, the free encyclopedia ; <https://en.wikipedia.org/wiki/>
3. Clarke, H. T.; Dreger, E. E. (1941). "Benzil". Organic Syntheses.; Collective Volume, 1, p. 87

### 實驗十三 苯甲醛的縮合與坎尼札羅反應

#### 一、實驗紀錄：

1. 圓底燒瓶空重：\_\_\_\_\_g。
2. 鹽酸硫胺素：\_\_\_\_\_g。
3. 乙醇：\_\_\_\_\_mL。
4. 3M NaOH<sub>(aq)</sub>：\_\_\_\_\_ mL。
5. 苯甲醛：\_\_\_\_\_ g。
6. 濾紙重：\_\_\_\_\_g。
7. 濾紙+錶玻璃重：\_\_\_\_\_g。
8. 濾紙+錶玻璃重+產物重：\_\_\_\_\_g。
9. 產物重：\_\_\_\_\_g。
10. 產物外觀及顏色：\_\_\_\_\_。

★產率計算(須列計算過程)：