

บทที่ 10

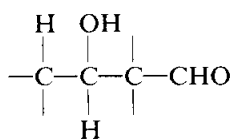
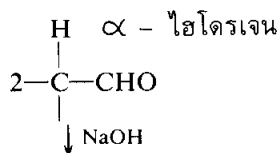
การจัดเรียงตัวใหม่ benzil – benzilic acid (Benzil – Benzilic Acid Rearrangement)

การสังเคราะห์กรดเบนซิลิก (benzilic acid) โดยมีเบนซาลดีไฮด์เป็นสารตั้งต้น ประกอบด้วยขั้นตอนดังนี้

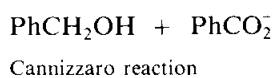
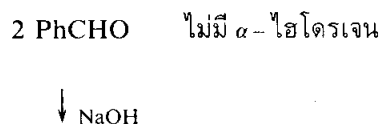
1. ปฏิกิริยา benzoin condensation
2. ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนโซอิน (benzoin) ให้เบนซิล (benzil)
3. ปฏิกิริยาการจัดเรียงตัวใหม่ของเบนซิลแบบ anionic rearrangement

Benzoin Condensation

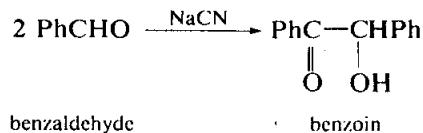
ในสารละลายเบส อัลดีไฮด์ที่มีไฮโดรเจนที่ตำแหน่งแอลฟา สามารถเกิดปฏิกิริยา self – aldol condensation ได้ แต่สำหรับเบนซาลดีไฮด์หรืออัลดีไฮด์อื่น ๆ ที่ไม่มีไฮโดรเจนที่ตำแหน่งแอลฟานั้นไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวได้ ถึงอย่างไรก็ตามอัลดีไฮด์เหล่านี้ในสารละลายเบสแก่ก็สามารถเกิดปฏิกิริยา Cannizzaro ได้ สารผลิตภัณฑ์คือ แอลกอฮอล์และเกลือของกรดคาร์บอกซิลิก



aldol condensation



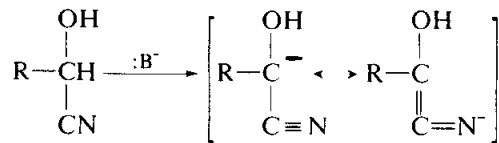
นอกจากนี้เบนซาลดีไฮด์ยังสามารถเกิดปฏิกิริยา self condensation ที่ต่างไปจากปฏิกิริยา aldol condensation เมื่อมีไซยาไนด์ไอออน เบนซาลดีไฮด์จะรวมตัวกันให้สารผลิตภัณฑ์เป็น เบนโซอินหรือ acyloin ซึ่งเป็น α – hydroxy ketone ปฏิกิริยานี้เรียกว่า benzoin condensation



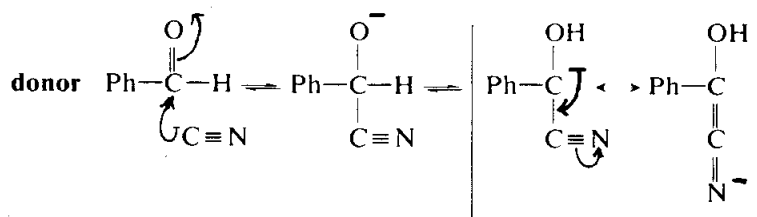
กลไกของปฏิกิริยาประกอบด้วยหลายขั้นตอน ขั้นแรกไซยาไนด์ไอออนจะเข้าทำปฏิกิริยาที่คาร์บอนของหมู่คาร์บอนิลได้ cyanohydrin ดังเช่นปฏิกิริยาของอัลดีไฮด์กับไซยาไนด์โดยทั่วไป



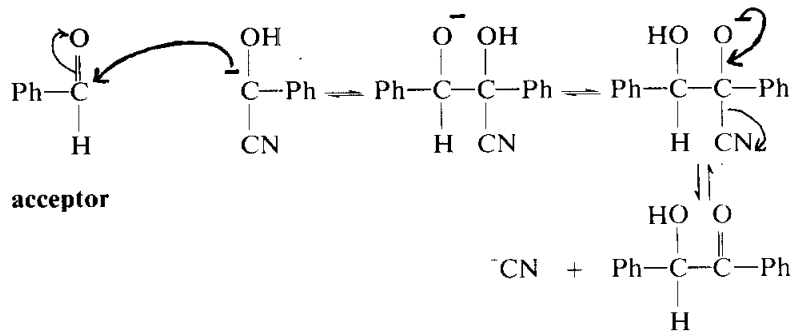
ในโมเลกุลของ cyanohydrin นั้น ไฮโดรเจนอะตอมที่มาจากอัลดีไฮด์จะมีความเป็นกรดเนื่องจากอยู่ในตำแหน่ง แอลฟาของหมู่ —CN ซึ่งเป็นหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอน ดังนั้นในสารละลายที่เป็นเบสอ่อน การหลุดออกของโปรตอนตัวนี้ทำให้ cyanohydrin เปลี่ยนไปเป็นไอออนลบ ไอออนลบนี้สามารถเกิด resonance ได้ ทำให้ไอออนลบนี้เสถียร



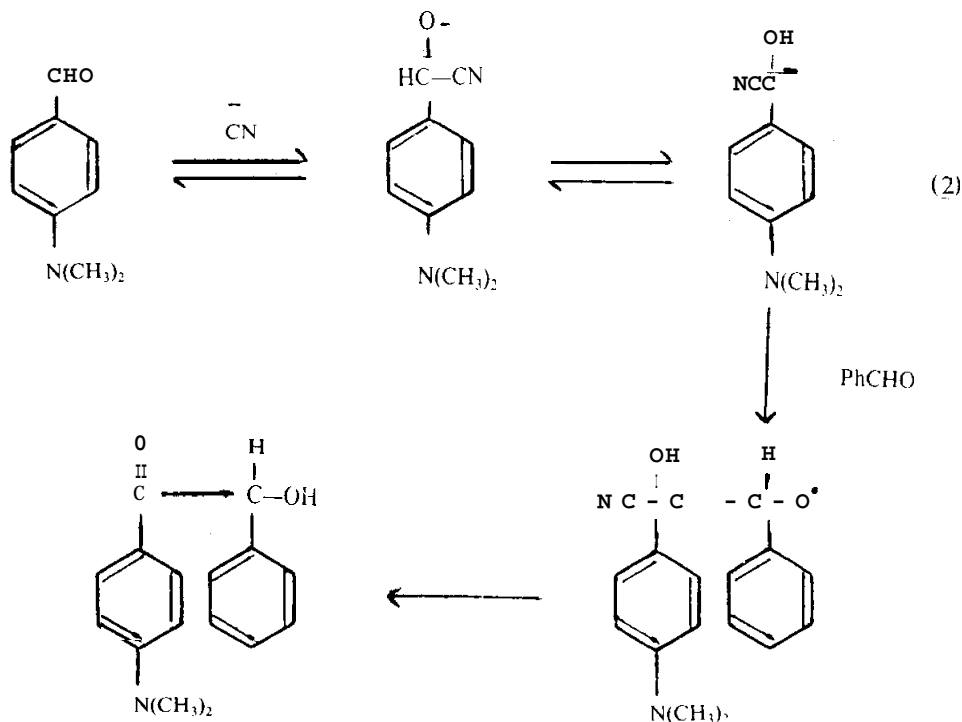
ไอออนลบนี้สามารถทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์ แล้วเข้าทำปฏิกิริยากับเบนซาลดีไฮด์อีกโมเลกุลหนึ่งได้ ทำให้เกิดสารผลิตภัณฑ์เป็นเบนโซอิน ปฏิกิริยา benzoin condensation จึงมีกลไกดังต่อไปนี้



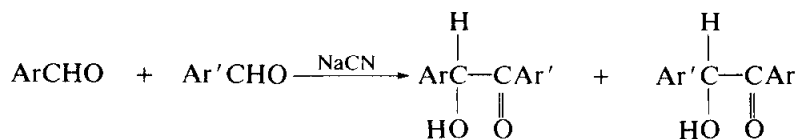
(1)



ปฏิกิริยาเป็นแบบผันกลับได้ เกิดขึ้นได้กับอะโรแมติกอัลดีไฮด์ และ glyoxals (RCOCHO) ส่วนอะลิฟาติกอัลดีไฮด์จะไม่เกิดปฏิกิริยา benzoin condensation สารมัธยันตร์ (1) ที่เกิดขึ้นมีเสถียรภาพเนื่องมาจากการเกิดเรโซแนนซ์โดยหมู่ -CN และวงแหวนเบนซีน อะโรแมติกอัลดีไฮด์บางตัวไม่สามารถเกิด self-condensation ได้ เช่น *p*-dimethylaminobenzaldehyde เนื่องจากอัลดีไฮด์ชนิดนี้ทำหน้าที่เป็น donor ได้เท่านั้น ไม่สามารถทำหน้าที่เป็น acceptor ได้ นั่นคือ สามารถทำปฏิกิริยากับไซยาไนด์ไอออนได้ cyanohydrin ซึ่งเปลี่ยนไปเป็นสารมัธยันตร์ (2) ได้ แต่อัลดีไฮด์นี้อีกโมเลกุลหนึ่งจะไม่ทำปฏิกิริยากับสารมัธยันตร์ (2) ที่เกิดขึ้นนี้ ดังนั้นจึงไม่เกิด self-condensation ถึงอย่างไรก็ตามอัลดีไฮด์ประเภทนี้สามารถเกิดปฏิกิริยา benzoin condensation ได้กับอัลดีไฮด์อื่นที่เป็น acceptor ที่ติดได้ เช่น เบนซาลดีไฮด์ ซึ่งเบนซาลดีไฮด์เป็นได้ทั้ง donor และ acceptor



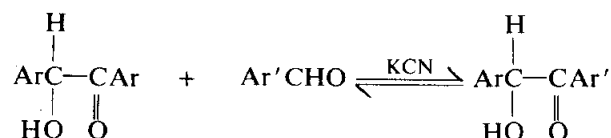
ในกรณีที่ใช้อัลดีไฮด์ต่างชนิดกันซึ่งเป็นได้ทั้ง donor และ acceptor มาทำปฏิกิริยากัน จะได้สารผลิตภัณฑ์เป็น mixed benzoin



อัตราส่วนของสารผลิตภัณฑ์ขึ้นอยู่กับความสามารถในการเป็น donor หรือ acceptor ของอัลดีไฮด์แต่ละตัว

นอกจากนี้ถ้าทำการทดลองโดยผสมเบนโซอิน $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{ArCH}-\text{CAr} \\ | \quad || \\ \text{OH} \quad \text{O} \end{array}$ กับอัลดีไฮด์ $\text{Ar}'\text{CHO}$

และโพแทสเซียมไซยาไนด์แล้วให้ความร้อนพบว่าได้ mixed benzoin ดังนี้



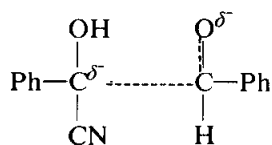
จากผลข้างต้นนี้แสดงว่าปฏิกิริยา benzoin condensation เป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ เบนโซอิน $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{ArCH}-\text{CAr} \\ | \quad || \\ \text{OH} \quad \text{O} \end{array}$ สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับให้อัลดีไฮด์ ArCHO ซึ่งทำปฏิกิริยากับ

อัลดีไฮด์ $\text{Ar}'\text{CHO}$ ให้ mixed benzoin $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{ArCH}-\text{CAr}' \\ | \quad || \\ \text{OH} \quad \text{O} \end{array}$ ได้

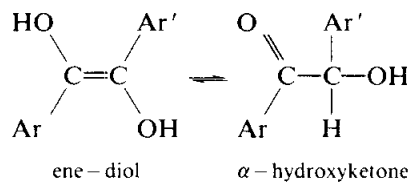
ผลการทดลองโดยวิธีทาง kinetic และวิธีอื่น ๆ ซึ่งให้เห็นว่าขั้นกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา benzoin condensation คือ ขั้นตอนที่ไอออนลบจาก donor เข้าทำปฏิกิริยากับโมเลกุลที่เป็น acceptor สมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาเป็นดังนี้

$$\text{rate} = k[\text{PhCHO}]^2[\text{CN}^-]$$

อัตราเร็วของปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไซยาไนด์ไอออนด้วย สถานะแทรนซิชัน ซึ่งมีพลังงานสูงสุดในปฏิกิริยาทั้งหมดมีโครงสร้างเป็น



สารผลิตภัณฑ์เบนโซอินอาจมีโครงสร้างเป็น ene – diol tautomer ได้ แต่เบนโซอินในรูปของ ene – diol จะมีเสถียรภาพต่ำกว่า α – hydroxyketone

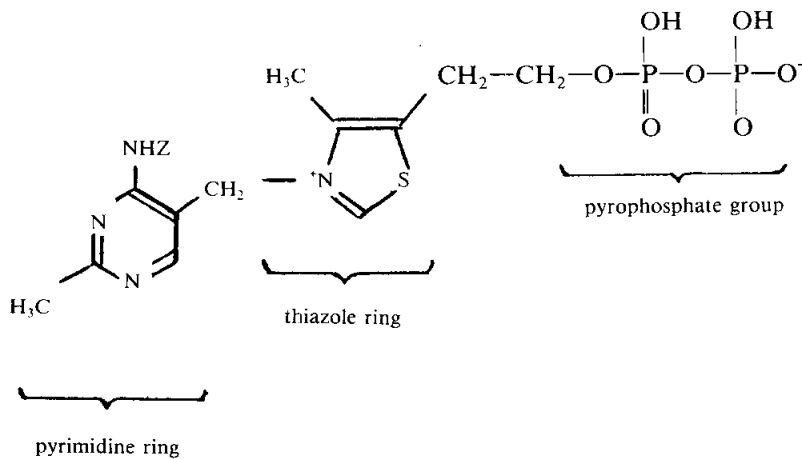


ไซยาไนด์ไอออนในปฏิกิริยา benzoin condensation นี้ เป็นรีเอเจนต์ซึ่งมีสมบัติพิเศษเฉพาะตัว แตกต่างไปจากตัวเร่งโดยทั่วไป นั่นคือสามารถทำหน้าที่ได้สามประการดังนี้

1. เป็นนิวคลีโอไฟล์ในขั้นแรก เข้าทำปฏิกิริยากับอัลดีไฮด์
2. ช่วยให้โปรตอนของหมู่อัลดีไฮด์หลุดออกได้ง่ายในขั้นที่ 2 เพราะไซยาไนด์เป็นหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอน ทั้งยังทำให้ไอออนลบที่เกิดขึ้นในขั้นที่ 2 นี้เสถียรเพราะสามารถเกิดเรโซแนนซ์ได้

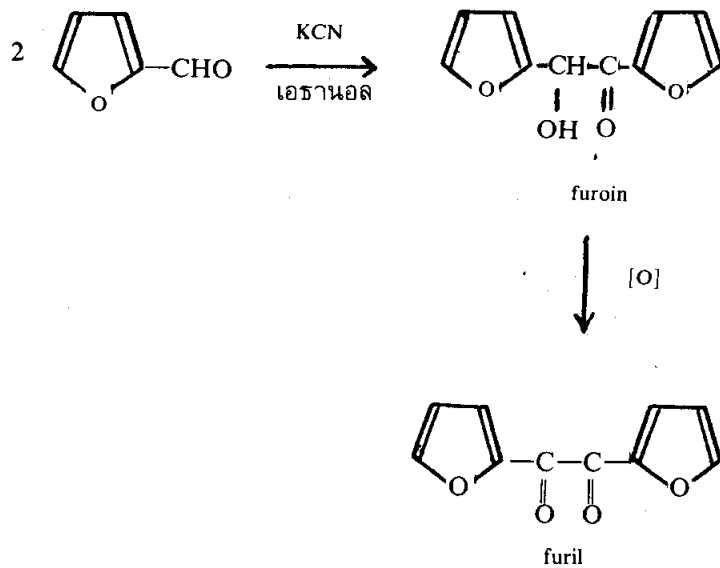
3. เป็นหมู่หลุดออกที่ดี ซึ่งจะหลุดออกในขั้นสุดท้ายเพื่อทำให้เกิดหมู่คาร์บอนิล

สิ่งมีชีวิตก็สามารถสังเคราะห์ acyloin หรือเบนโซอินจากอัลดีไฮด์ได้โดยขบวนการทางชีวเคมี แต่ธรรมชาติย่อมเลือกใช้รีเอเจนต์ที่อ่อนและเป็นอันตรายน้อยกว่าไซยาไนด์ไอออนเพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยา acyloin condensation ซึ่งจำเป็นในขบวนการเมแทบอลิซึมในชีวิตประจำวัน thiamine หรือวิตามินบีหนึ่งในรูปของอนุพันธ์ไพโรฟอสเฟตนี้เองที่ธรรมชาติใช้เป็นรีเอเจนต์ในปฏิกิริยานี้โดยทำหน้าที่เป็น coenzyme

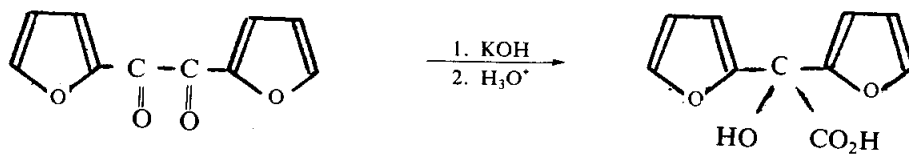


thiamine pyrophosphate

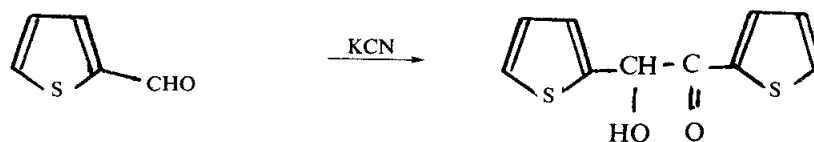
ยังมีสารประกอบอีกชนิดหนึ่งซึ่งมีคุณสมบัติทางเคมีคล้ายเบนซาลดีไฮด์ นั่นคือ furfural เมื่อมีโพแทสเซียมไซยาไนด์ในเอทานอลเป็นรีเอเจนต์ furfural ก็สามารถเกิดปฏิกิริยา benzoin condensation ได้ furoin เป็นสารผลิตภัณฑ์



furoin ถูกออกซิไดส์ให้ furil เมื่อต้ม furil กับสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ก็จะเกิดปฏิกิริยาการจัดเรียงตัวใหม่ได้ furilic acid เช่นเดียวกับปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่ของ เบนซิลให้กรดเบนซิลิก

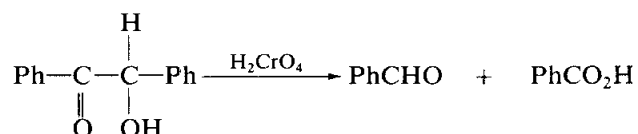


นอกจากนี้ยังมี thiophen-2-aldehyde ที่สามารถเกิดปฏิกิริยา benzoin condensation ได้เช่นกัน

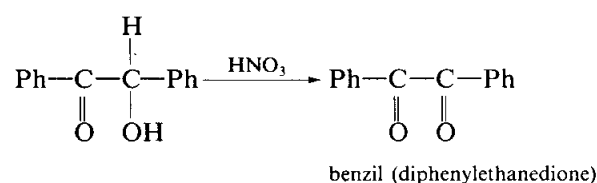


ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนโซอิน

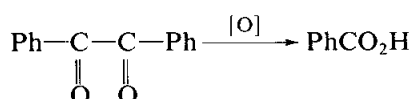
เบนโซอินสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้โดยรีเอเจนต์หลายชนิด กรดโครมิกจะออกซิไดส์เบนโซอินให้เบนซาลดีไฮด์และกรดเบนโซอิก



ถ้าใช้กรดไนตริกเป็นรีเอเจนต์เบนโซอินจะถูกออกซิไดส์ให้เบนซิลซึ่งเป็น 1,2-diketone

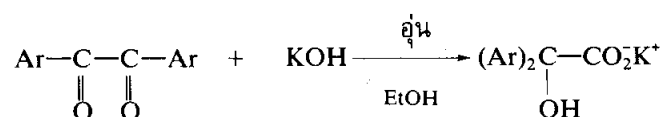


กรดไนตริกจะถูกรีดิวซ์ให้แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) สีแดงอิฐ ซึ่งเป็นแก๊สพิษ ดังนั้นจึงต้องทำการทดลองในตู้ควัน ปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนโซอินโดยใช้กรดไนตริกนี้ มักให้เบนซิลที่ไม่ค่อยบริสุทธิ์นักเพราะมีเบนโซอินที่ไม่เกิดปฏิกิริยาปนอยู่ด้วย และสกัดออกได้ยาก แต่ถ้าใช้ copper sulphate ในสารละลายพีริดีนในน้ำเป็นรีเอเจนต์ก็จะได้เบนซิลที่บริสุทธิ์มากกว่า เบนซิลเป็นผลึกสีเหลืองมีจุดหลอมเหลวที่ 95°C ถ้านำมาออกซิไดส์ต่อจะให้กรดเบนโซอิก



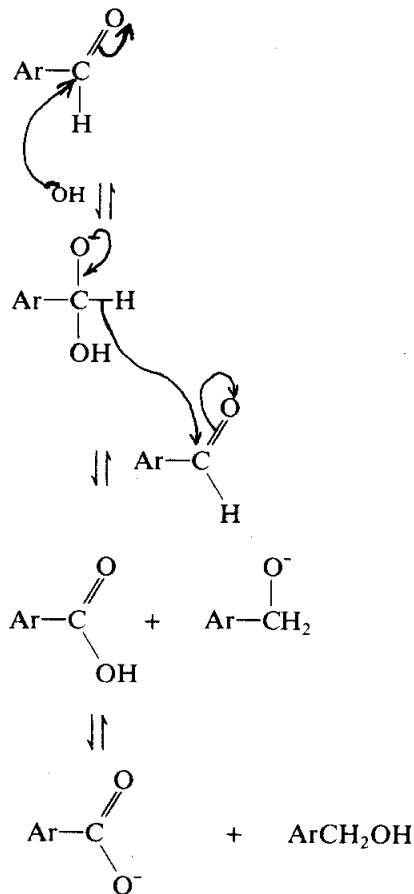
ปฏิกิริยาการจัดเรียงตัวใหม่ของเบนซิล

เมื่อต้มเบนซิลหรือ 1,2-diketone ในเบสจะเกิดปฏิกิริยาที่เรียกว่า benzil-benzilic acid rearrangement เป็นการเปลี่ยน 1,2-diketone ให้เป็น α-hydroxy acid

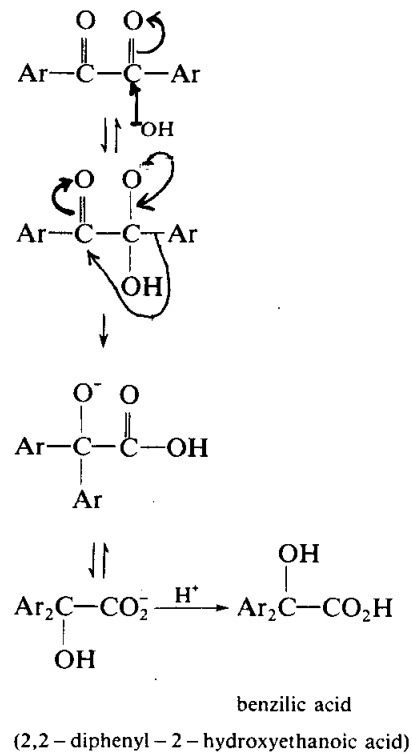


ปฏิกิริยานี้เป็นประเภท anionic rearrangement คือเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของไอออนลบที่เกิดขึ้น มีลักษณะการเกิดปฏิกิริยาคคล้ายกับปฏิกิริยา Cannizzaro ต่างกันตรงที่ปฏิกิริยา Cannizzaro นั้นเกิดขึ้นระหว่างอัลดีไฮด์ 2 โมเลกุล และได้สารผลิตภัณฑ์เป็นแอลกอฮอล์และกรดคาร์บอกซิลิก แต่ปฏิกิริยา benzilic acid rearrangement นี้เกิดขึ้นภายในโมเลกุลเดียวของเบนซิล ได้สารผลิตภัณฑ์เป็นกรดเบนซิลิกซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันที่เป็นทั้งแอลกอฮอล์และกรดคาร์บอกซิลิกภายในโมเลกุลเดียว จึงอาจกล่าวได้ว่า ปฏิกิริยานี้เป็น intramolecular Cannizzaro reaction

Cannizzaro reaction



benzilic acid rearrangement

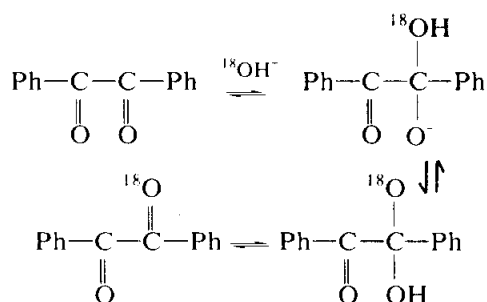


ปฏิกิริยา rearrangement นี้เกิดกับสารประกอบ diaryl-1,2-diketones แต่สารประกอบอะลิฟาติกคีโตนจะไม่เกิดปฏิกิริยานี้ เช่น $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ เมื่ออยู่ในสารละลายเบสแก่จะเกิด

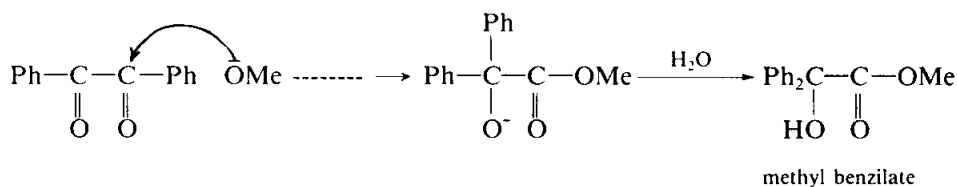
ปฏิกิริยา aldol condensation ที่สลับซับซ้อน กลไกของปฏิกิริยา benzilic acid rearrangement นั้นประกอบด้วยหลายขั้นตอนดังแสดงข้างต้น จากการทดลองทาง kinetic พบว่าสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาเป็นดังนี้

$$\text{rate} = k[\text{benzil}][\text{OH}^-]$$

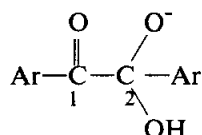
อัตราเร็วของปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับเบนซิลและไฮดรอกไซด์ไอออน เมื่อต้มเบนซิลในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ใน H_2O^{18} ในเมธานอล เบนซิลที่แยกออกมาได้จากส่วนผสมของปฏิกิริยานั้น เมื่อนำมาตรวจพบว่ามี ^{18}O อยู่ด้วย ผลการทดลองนี้ย่อมแสดงให้เห็นว่าในขั้นแรกของกลไกของปฏิกิริยาย่อมเป็นการเติมไฮดรอกไซด์ไอออนที่หมู่คาร์บอนิลของเบนซิล เป็นขั้นตอนที่เร็วและผันกลับได้ (rapid reversible)



นอกจากนี้เมื่อใช้ sodium methoxide และ potassium tertiary butoxide แทนสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ พบว่าให้เอสเทอร์ของกรดเบนซิลิก การเกิดเอสเทอร์นี้จึงเป็นการยืนยันว่า ขั้นแรกของปฏิกิริยา ย่อมเป็นการเติมนิวคลีโอไฟล์ซึ่งในที่นี้คือ methoxide ไอออนที่หมู่คาร์บอนิล

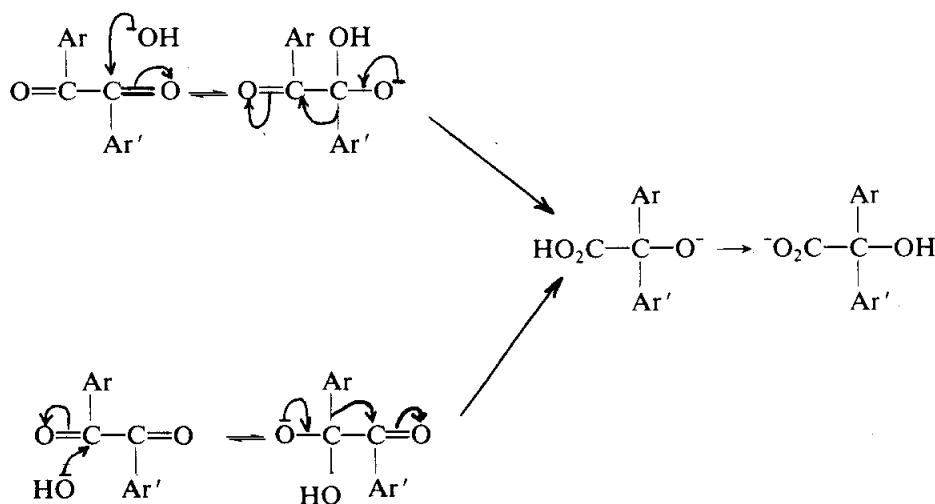


กลไกในขั้นที่สอง เป็นขั้นกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา นั่นคือการเคลื่อนย้ายหมู่อะริลของไอออนลบ (3) ในไอออนลบ (3) ที่เกิดขึ้นจากขั้นแรกนั้นคาร์บอนอะตอมที่ 1 มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนต่ำ เมื่อเทียบกับคาร์บอนอะตอมที่ 2 ซึ่งมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูง เนื่องมาจากการผลักรีดิวซ์ของออกซิเจนทั้งสองอะตอมที่ติดอยู่ หมู่อะริลที่ติดอยู่กับคาร์บอนอะตอมที่ 2 จึงหลุดออกได้ง่าย แล้วเคลื่อนย้ายมายังคาร์บอนอะตอมที่ 1 ซึ่งขาดอิเล็กตรอน

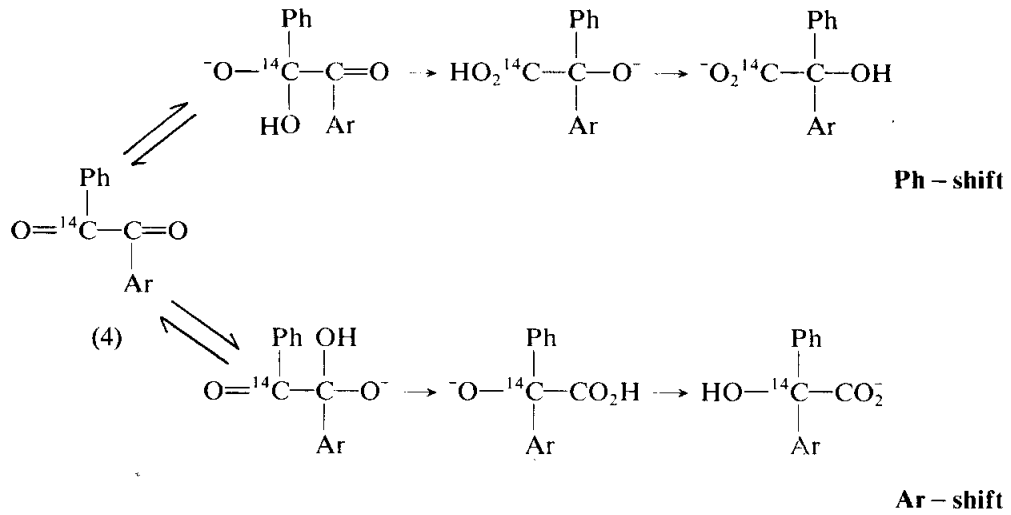


(3)

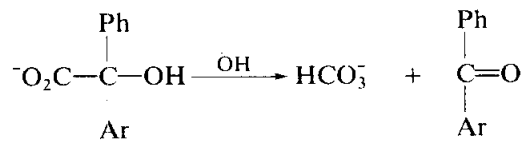
ในกรณีที่วงแหวนเบนซีนมีหมู่แทนที่ต่างกัน กลไกของปฏิกิริยาอาจเกิดขึ้นได้ต่างกัน 2 ทางคือ เกิดจากการเคลื่อนย้ายของหมู่อะริลที่ต่างกัน ดังนี้



เนื่องจากกลไกทั้งสองแบบต่างให้สารผลิตภัณฑ์ที่เหมือนกันในที่สุด จึงเป็นการยากที่จะบอกได้ว่า หมู่ Ar หรือ Ar' เป็นหมู่ที่เคลื่อนย้าย ปัญหานี้สามารถแก้ได้โดยใช้เทคนิคในการกำหนดตำแหน่งด้วยไอโซโทป สารตั้งต้นที่ใช้คือ ^{14}C diketone (4) สารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการเคลื่อนที่ของหมู่ Ar และ Ph จะมีตำแหน่งของ ^{14}C ต่างกัน



นำ benzilate anion ที่เกิดขึ้นมาทำการแยกสลาย (degradation) เพื่อแยกคาร์บอน ทั้งสองออกจากกัน แล้ววัด specific activity ของคีโตนที่ได้ เพื่อเทียบกับสารตั้งต้น



วิธีนี้ทำให้สามารถวัดค่าความสามารถในการเคลื่อนย้ายตำแหน่ง (M.A., migratory aptitude) ของหมู่อะริลต่าง ๆ โดยเปรียบเทียบกับหมู่ฟีนิลได้

$$\text{M.A.} = \frac{\% \text{ migration ของ Ar}}{\% \text{ migration ของ Ph}}$$

ตารางข้างล่างนี้เป็นตัวอย่างค่า M.A. ของหมู่อะริลต่าง ๆ

Ar	M.A.
<i>o</i> -MeC ₆ H ₄	0.03
<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	0.63
<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	0.46
<i>o</i> -ClC ₆ H ₄	0.46
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	2.05
<i>m</i> -ClC ₆ H ₄	4.10

จะสังเกตได้ว่าในปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่ให้กรดเบนซิลิกนี้ หมูอะริลที่มีหมูแทนที่ประเภทดิงอิลิครอนจะมีความสามารถในการเคลื่อนย้ายได้ดีกว่าหมูอะริลที่มีหมูแทนที่ประเภทผลึกอิลิครอน ทั้งนี้เนื่องจาก การที่หมูใดจะเป็นหมูที่ย้ายนั้นขึ้นอยู่กับกลไกในขั้นแรกว่าเบสจะเข้าทำปฏิกิริยาที่คาร์บอนิลหมูใด หมูอะริลที่ติดอยู่กับคาร์บอนิลหมูนั้นจะเป็นหมูที่ย้าย คาร์บอนของหมูคาร์บอนิลที่เบสจะเข้าทำปฏิกิริยาได้ดีย่อมมีความเป็นบวกมากกว่า ดังนั้นหมูคาร์บอนิลที่เบสจะเข้าทำปฏิกิริยาได้ดีจึงเป็นหมูที่มีหมูอะริลชนิดดิงอิลิครอนติดอยู่

การทดลอง

ข้อควรระวังในการทำการทดลอง

1. โซเดียมไซยาไนด์เป็นสารพิษที่รุนแรง ในขณะที่ซังหรือไซสารนี้ต้องระมัดระวังอย่าทำหก อย่าให้ถูกผิวหนังและอย่าหายใจเอาฝุ่นของสารนี้เข้าไปในร่างกาย ระวังอย่าให้สารนี้ถูกกับกรดเพราะจะเกิดไฮโดรเจนไซยาไนด์ซึ่งเป็นแก๊สพิษ
2. เบนซาลดีไฮด์ที่ใช้ในการเตรียมเบนโซอิน ต้องบริสุทธิ์ปราศจากกรดเบนโซอิก ถ้ามีกรดเบนโซอิกซึ่งมีลักษณะเป็นของแข็งสีขาวอยู่ก้นขวด ควรกลั่นเบนซาลดีไฮด์ก่อน
3. การเตรียม benzoin และ benzil ต้องทำในตู้ควีน
4. เมื่อปฏิกิริยานี้สิ้นสุดลงแล้วควรล้างไซยาไนด์ที่เหลืออยู่ด้วยน้ำปริมาณมาก ๆ

ปฏิกิริยา benzoin condensation

ใส่ rectified spirit 35 มล. เบนซาลดีไฮด์ 25 กรัมและสารละลายโซเดียมไซยาไนด์ 2.5 กรัม ในน้ำ 25 มล. ลงในขวดก้นกลมขนาด 250 มล. (โซเดียมไซยาไนด์เป็นสารมีพิษรุนแรง ต้องระมัดระวังเป็นพิเศษ) รีฟลักซ์โดยให้สารผสมเดือดเบา ๆ ครึ่งชั่วโมง ทำให้เย็นโดยแช่น้ำแข็ง กรองเบนโซอินด้วยเครื่องกรองดูด สารละลายในขวดกรองดูดจะมีไซยาไนด์ละลายอยู่ ให้เททิ้งในอ่างซึ่งมีน้ำไหลผ่านปริมาณมาก ๆ

ตกผลึกสารที่กรองได้โดยใช้ rectified spirit เบนโซอินเป็นผลึกสีขาวมีจุดหลอมเหลวที่ 137°C

การเตรียมเบนซิล

ใส่เบนโซอิน 10 กรัมในขวดคอแคบขนาด 250 มล. เดิมกรดไนตริกเข้มข้นลงไป 50 มล. ให้ความร้อนโดยใช้เครื่องอังน้ำ ทำการทดลองในตู้ควีนเพราะแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นเป็นแก๊สพิษ เขย่าขวดเป็นครั้งคราวขณะเกิดปฏิกิริยา เมื่อไม่มีแก๊สเกิดขึ้น (ประมาณ

1 ชั่วโมง) เทส่วนผสมของปฏิกิริยาในน้ำเย็น 150 มล. คนแรง ๆ จนก้อนน้ำมันแข็งเป็นผลึกจนหมด กรองด้วยเครื่องกรองดูด ล้างด้วยน้ำเย็น

ตกผลึกใหม่โดยใช้ 95% เอทานอล (4 มล. ต่อสาร 1 กรัม) ผลึกอาจจะตกออกมายาก เพราะจะได้สารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด จึงต้องขูดผิวในของภาชนะใต้ระดับของเหลวให้ผลึกตกได้ง่ายขึ้น ทำให้ผลึกแห้งโดยใส่ในเตาอบที่มีอุณหภูมิ 75°C ประมาณ 10 นาที จุดหลอมเหลวของเบนซิลเท่ากับ 95°C

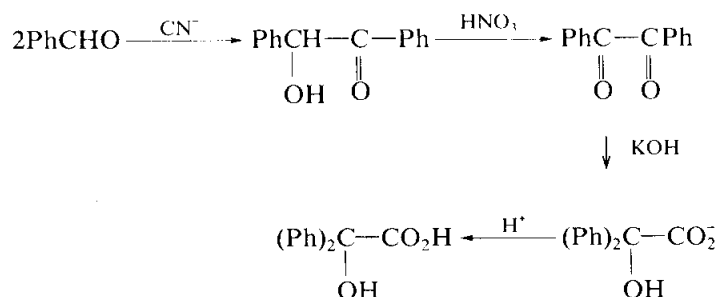
การเตรียมกรดเบนซิลิก

ละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 5.5 กรัมในน้ำ 12 มล. ในขวดคอแคบ อุ่นเล็กน้อยเพื่อให้ละลายได้เร็วขึ้น ทิ้งให้เย็น ละลายเบนซิล 5.5 กรัมในเอทานอล 95% 17 มล. ถ้าไม่ละลายให้อุ่นเล็กน้อยเติมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ลงไปแล้วคนให้เข้ากัน รีฟลักซ์ของผสมในเครื่องอ่างน้ำประมาณ 15 นาที ขณะรีฟลักซ์สีของของผสมจะเปลี่ยนจากสีน้ำเงินเข้มไปเป็นสีน้ำตาล เทของผสมลงในบีกเกอร์แล้วใช้กระดาษพิกกาปิด ตั้งทิ้งไว้ประมาณ 1 สัปดาห์ระหว่างนั้นเกลือโพแทสเซียมของกรดเบนซิลิกจะตกตะกอน

หลังจาก 1 สัปดาห์ กรองตะกอนที่เกิดขึ้นโดยใช้เครื่องกรองดูดล้างผลึกด้วย 95% เอทานอลที่เย็น 2 มล. ละลายเกลือโพแทสเซียมเบนซิลเลตในน้ำร้อนปริมาณน้อยที่สุดที่จะละลายของแข็งได้พอดี (เกิน 100 มล.) เติมหงถ่านแล้วต้ม 2-3 นาที กรองขณะร้อนโดยใช้กระดาษกรองแบบจีบ นำสารละลายที่กรองได้มาเติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นจนสารละลายมีฤทธิ์เป็นกรด (pH = 2) ตั้งทิ้งไว้ให้เย็นแล้วแช่ในน้ำแข็ง กรองตะกอนที่เกิดขึ้นโดยใช้เครื่องกรองดูดล้างด้วยน้ำ ชั้บด้วยกระดาษกรองให้แห้ง แล้วทิ้งไว้ให้แห้งในอากาศ

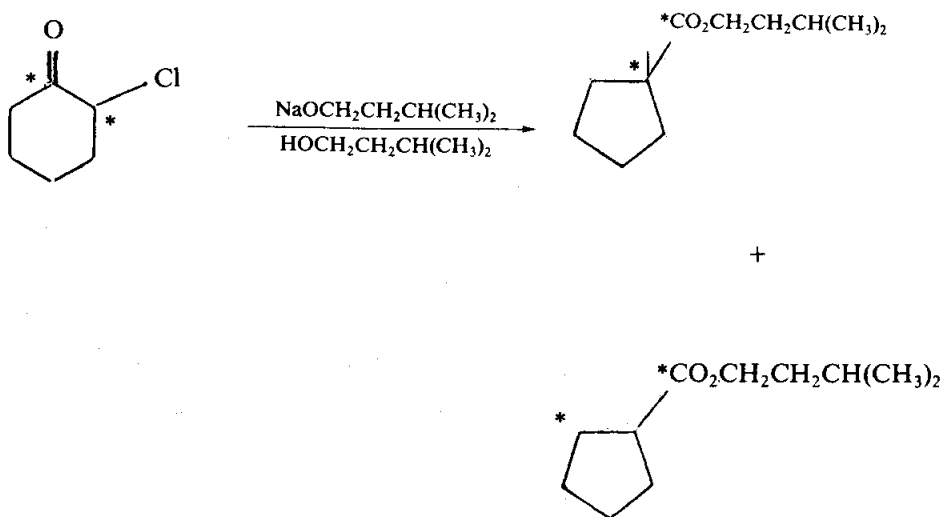
ทำการตกผลึกใหม่ โดยใช้โทลูอีน (11 มล. ต่อสาร 0.5 กรัม) ชั่งและหาจุดหลอมเหลว จุดหลอมเหลวของกรดเบนซิลิกเท่ากับ 150°C

สมการของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทั้งหมด



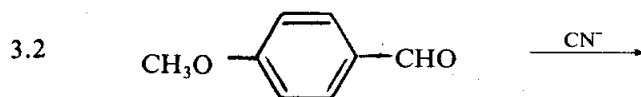
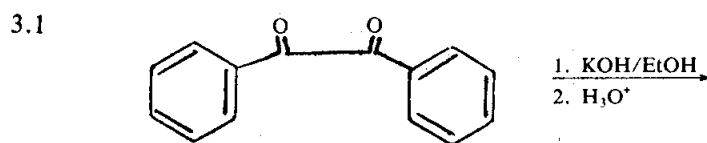
คำถามท้ายบท

1. ปฏิกิริยาของ benzil กับ anhydrous sodium ethoxide ทำให้เกิด ethyl benzilate (ethyl-2, 2-diphenyl-2-hydroxyethanoate) ได้อย่างไร
2. ปฏิกิริยา Favorskii rearrangement ข้างล่างนี้มีกลไกเหมือนกับกลไกของปฏิกิริยา benzilic acid rearrangement ใช่หรือไม่ถ้าการทดลองโดยกำหนดตำแหน่งด้วยไอโซโทปให้ผลดังแสดงในสมการ



ถ้าใช้จิงเขียนกลไกของปฏิกิริยานี้ ถ้าไม่ใช้จิงเขียนกลไกที่สมเหตุสมผลของปฏิกิริยานี้โดยพิจารณาจากผลการทดลองข้างต้น

3. เขียนโครงสร้างของสารผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาต่อไปนี้



เอกสารอ้างอิง

1. R. Adams, J.R. Johnson and C.F. Wilcox, Jr., "Laboratory Experiments in Organic Chemistry," 7th ed., London : Macmillan, 1979.
2. J. March, "Advanced Organic Chemistry : Reactions, Mechanisms and Structures", 3rd ed., New York : John Wiley & Sons, 1985.
3. D.L. Pavia, G.M. Lampman and G.S. Kriz, Jr., "Introduction to Organic Laboratory Techniques", New York : W.B. Saunders, 1978.

