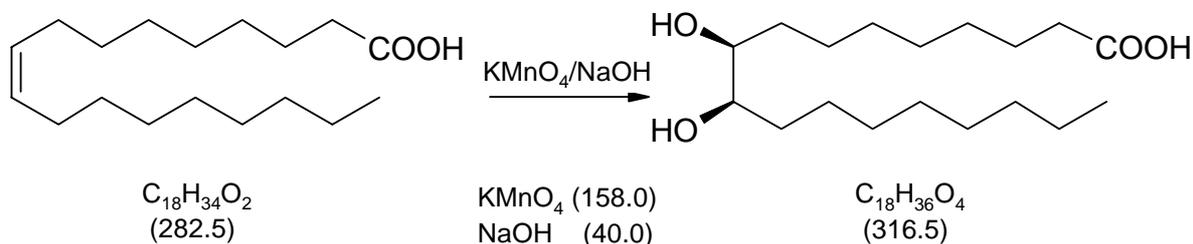


3011 Synthese von *erythro*-9,10-Dihydroxystearinsäure aus Ölsäure



Literatur

A. Lapworth und E. N. Mottram, *J. Chem. Soc.*, **1925**,1628-31

Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Addition an Alkene, Oxidation, *cis*-Hydroxylierung

Alken, Alkohol, Naturstoff

Arbeitsmethoden

Rühren mit Magnetrührer, Abfiltrieren, Umkristallisieren, Extrahieren

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 10 mmol)

Geräte

5 L Becherglas oder Erlenmeyerkolben, heizbarer Magnetrührer, Magnetrührstab, Absaugflasche, Büchnertrichter, Reibschale, Exsikkator

Chemikalien

Ölsäure (techn. 90%ig)	3.14 g (entspricht 10.0 mmol reiner Ölsäure)
(Ölsäure rein: Schmp. 16 °C, Sdp. 193 °C/1.6 hPa)	
Kaliumpermanganat	2.50 g (15.8 mmol)
Natriumhydroxid	3.14 g (78.5 mmol)
konz. Salzsäure (36%)	94 mL
Natriumsulfit oder Natriumdisulfit	
Petrolether (Siedebereich 60-80 °C)	etwa 200 mL
Ethanol (Sdp. 78 °C) zum Umkristallisieren	

Durchführung der Reaktion

In einem 5 L Becherglas mit Magnetrührstab wird eine Lösung von 3.14 g (78.5 mmol) NaOH in 320 mL Wasser mit 3.14 g (10.0 mmol) Ölsäure (techn. 90%ig) versetzt und unter Rühren erwärmt bis eine klare Lösung entstanden ist. Nachdem man mit 2.5 L eiskaltem

Wasser versetzt hat, gibt man bei einer Temperatur von 10 °C innerhalb von einer Minute unter Rühren 250 mL 1%ige Kaliumpermanganat-Lösung zu. Nach 5 Minuten wird durch Zugabe von festem Natriumsulfit oder Natriumdisulfit überschüssiges Kaliumpermanganat reduziert, anschließend wird mit 94 mL konz. HCl angesäuert. Die Lösung wird farblos, es fällt ein farbloser flockiger Niederschlag aus.

Aufarbeitung

Der Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Rohausbeute: 3.01 g, Schmp. 81-88 °C

Das Rohprodukt wird mit 50 mL Petrolether (60-80 °C) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das getrocknete Produkt wird in einer Reibschale zu Pulver zerrieben und in einem Becherglas mit 100-150 mL Petrolether digeriert. Dadurch werden die gesättigten Carbonsäuren, die in der Ölsäure als Verunreinigung enthalten sind, entfernt. Die Dihydroxystearinsäure ist in Petrolether unlöslich. Sie wird abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 2.74 g (8.70 mmol, 87%); Schmp. 132 °C; farbloses Pulver

Anmerkungen

Die vorgegebenen Mengenverhältnisse müssen unbedingt eingehalten werden, sonst tritt oxidative Spaltung an der Doppelbindung ein.

Kaliumpermanganat wird mit Natriumsulfit im Alkalischen zu Braunstein reduziert.

Abfallbehandlung

Recycling

Das Petrolether-Filtrat wird gesammelt und redestilliert.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässriges Filtrat	neutralisieren mit Natronlauge, dann: wässrige Abfälle, alkalisch, schwermetallhaltig
Mutterlauge vom Umkristallisieren	Lösungsmittel, halogenfrei

Zeitbedarf

1 Stunde

Unterbrechungsmöglichkeit

Nach dem Absaugen des Rohprodukts und vor dem Umkristallisieren

Schwierigkeitsgrad

Leicht

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 1 mmol)

Geräte

500 mL Becherglas oder Erlenmeyerkolben, heizbarer Magnetprüher, Magnetprührstab, Absaugflasche, Büchnertrichter, Reibschale, Exsikkator

Chemikalien

Ölsäure (techn. 90%ig)	314 mg (entspricht 1.00 mmol reiner Ölsäure)
(Ölsäure rein: Schmp. 16 °C, Sdp. 193 °C/1.6 hPa)	
Kaliumpermanganat	250 mg (1.58 mmol)
Natriumhydroxid	314 mg (7.85 mmol)
konz. Salzsäure	9.5 mL
Natriumsulfit oder Natriumdisulfit	
Petrolether (Siedebereich 60-80 °C)	etwa 20 mL
Ethanol (Sdp. 78 °C) zum Umkristallisieren	

Durchführung der Reaktion

In einem 500 mL Becherglas mit Magnetprührstab wird eine Lösung von 314 mg (7.85 mmol) NaOH in 32 mL Wasser mit 314 mg (1.00 mmol) Ölsäure (techn. 90%ig) versetzt und unter Rühren erwärmt bis eine klare Lösung entstanden ist. Nachdem man mit 250 mL eiskaltem Wasser versetzt hat, gibt man bei einer Temperatur von 10 °C innerhalb einer Minute unter Rühren 25 mL 1%ige Kaliumpermanganat-Lösung zu. Nach 5 Minuten wird durch Zugabe von festem Natriumsulfit oder Natriumdisulfit überschüssiges Kaliumpermanganat reduziert, anschließend wird mit 9.5 mL konz. HCl angesäuert. Die Lösung wird farblos, es fällt ein farbloser flockiger Niederschlag aus.

Aufarbeitung

Der Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Rohausbeute: 301 mg; Schmp. 81-88 °C.

Das Rohprodukt wird mit 5 mL Petrolether (60-80 °C) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das getrocknete Produkt wird in einer Reibschale zu Pulver zerrieben und in einem Becherglas mit 10-15 mL Petrolether digeriert. Dadurch werden die gesättigten Carbonsäuren, die in der Ölsäure als Verunreinigung enthalten sind, entfernt. Die Dihydroxystearinsäure ist in Petrolether unlöslich. Sie wird abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 260 mg (0.820 mmol, 82%); Schmp. 132 °C; farbloses Pulver.

Anmerkungen

Die vorgegebenen Mengenverhältnisse müssen unbedingt eingehalten werden, sonst tritt oxidative Spaltung an der Doppelbindung ein.

Kaliumpermanganat wird mit Natriumsulfit im Alkalischen zu Braunstein reduziert.

Abfallbehandlung

Recycling

Das Petrolether-Filtrat wird gesammelt und redestilliert.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
wässriges Filtrat	neutralisieren mit Natronlauge, dann: wässrige Abfälle, alkalisch, schwermetallhaltig
Mutterlauge vom Umkristallisieren	Lösungsmittel, halogenfrei

Zeitbedarf

1 Stunde

Unterbrechungsmöglichkeit

Nach dem Absaugen des Rohprodukts und vor dem Umkristallisieren

Schwierigkeitsgrad

Leicht

Analytik**DC**

DC-Bedingungen:

Trägermaterial:

DC-Aluminiumfolie, Merck Kieselgel 60 F₂₅₄

Laufmittel:

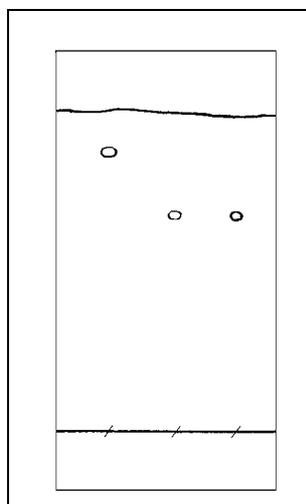
Essigsäureethylester

Sichtbarmachung:

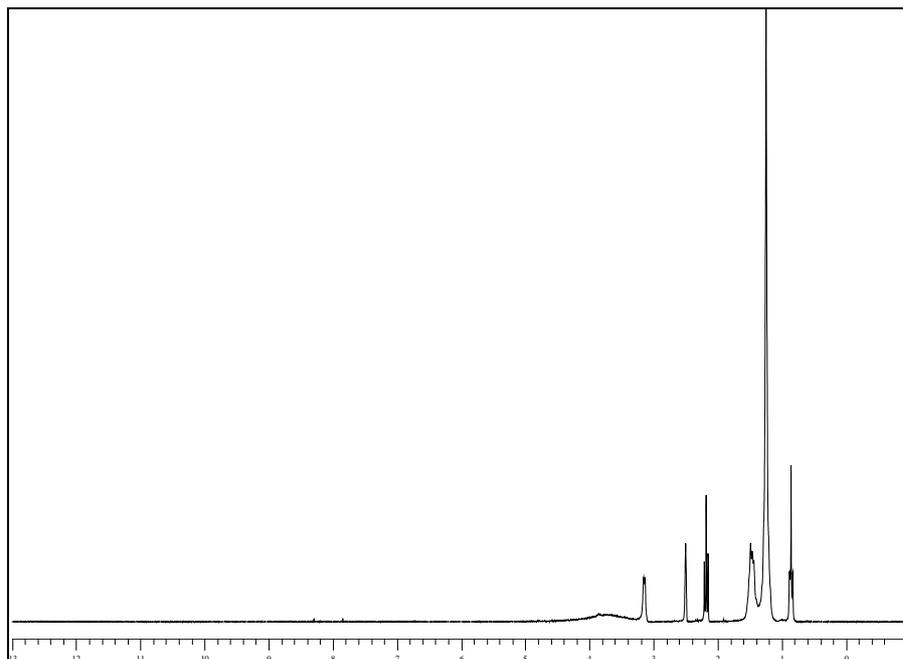
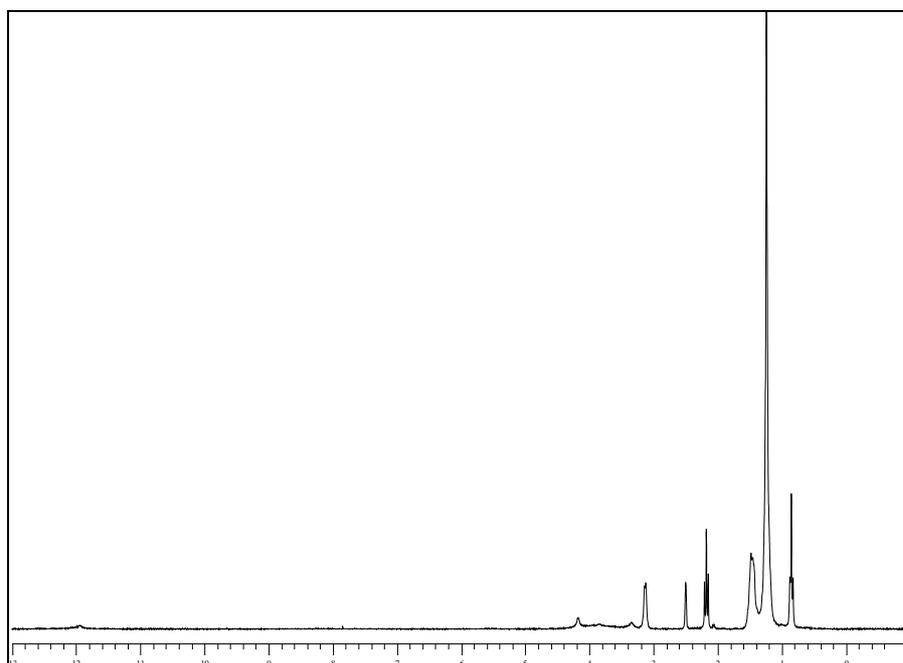
Verwendet wird folgende Lösung:

2.7 g KMnO_4 und 18 g K_2CO_3 werden zu einer Lösung von 216 mg NaOH in 18 mL Wasser gegeben. Dann versetzt man diese Lösung portionsweise mit 256 mL Wasser.

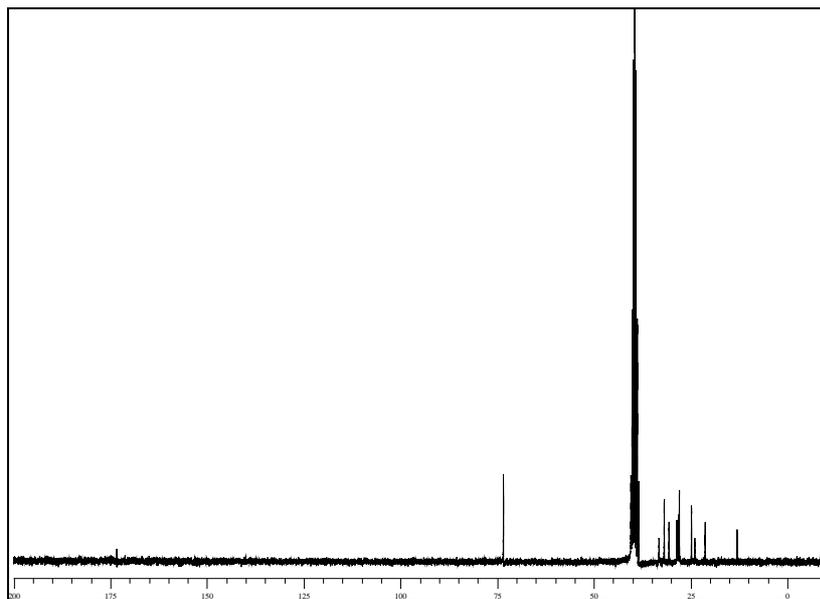
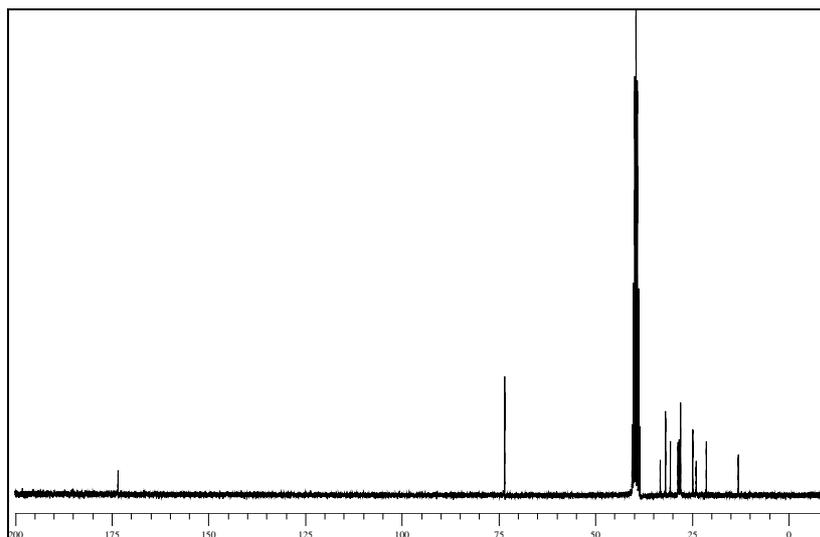
In diese Lösung wird die DC-Aluminiumfolie eingetaucht und anschließend mit einem Heißluftfön leicht erwärmt. Die Substanzen werden als gelbe Flecken sichtbar.

R_f (Ölsäure) 0.87R_f (Produkt) 0.67

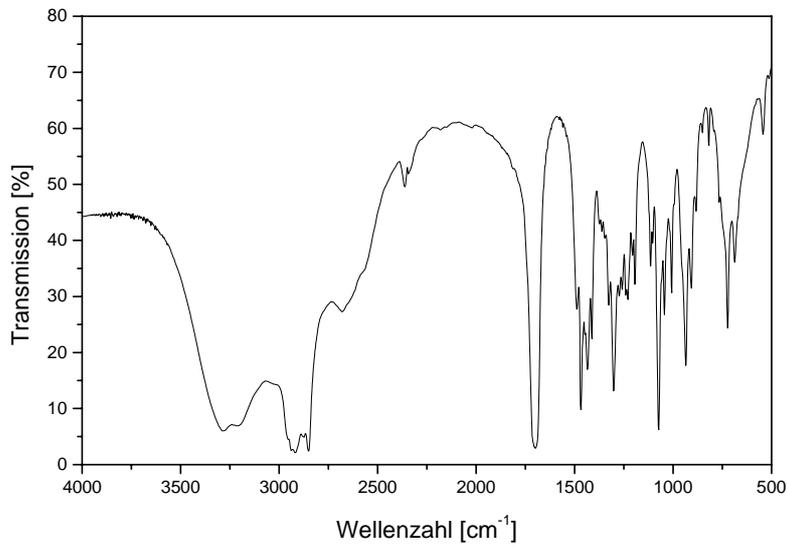
a: Ölsäure
b: Rohprodukt
c: Reinprodukt

^1H NMR-Spektrum vom Rohprodukt (250 MHz, DMSO- D_6) **^1H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (250 MHz, DMSO- D_6)**

δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
0.86	t, $^3J = 6.4$ Hz	3	CH_3
1.2 - 1.6	m	26	restliche CH_2
2.18	t, $^3J = 7.3$ Hz	2	$\text{CH}_2\text{-COOH}$
3.25	m	2	CH-OH

^{13}C NMR-Spektrum vom Rohprodukt (62.5 MHz, DMSO- D_6 , bei 373 °K) **^{13}C NMR-Spektrum vom Reinprodukt (62.5 MHz, DMSO- D_6 , bei 373 °K)**

δ (ppm)	Zuordnung
13.0	CH_3
21.2	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$
23.9	
24.8	
27.9	
28.0	
28.3	
28.4	
28.6	
30.6	
31.8	
33.2	$\text{CH}_2\text{-COOH}$
73.4	CH-OH
173.4	COOH
38.5-40.5	Lsgm.

IR-Spektrum vom Reinprodukt (KBr)

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Zuordnung
3500-2500	O-H-Valenz, Alkohol und Säure, überlagert von C-H-Valenz, Alkan
1716	C=O-Valenz, Carbonsäure