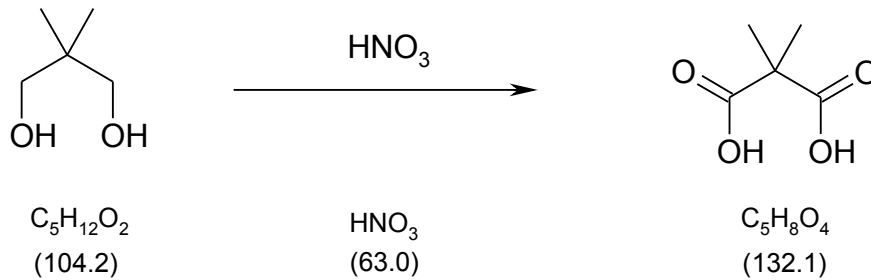


6016 Oxidation von 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol zu 2,2-Dimethylmalonsäure



Klassifizierung

Reaktionstypen und Stoffklassen

Oxidation

Alkohol, Carbonsäure

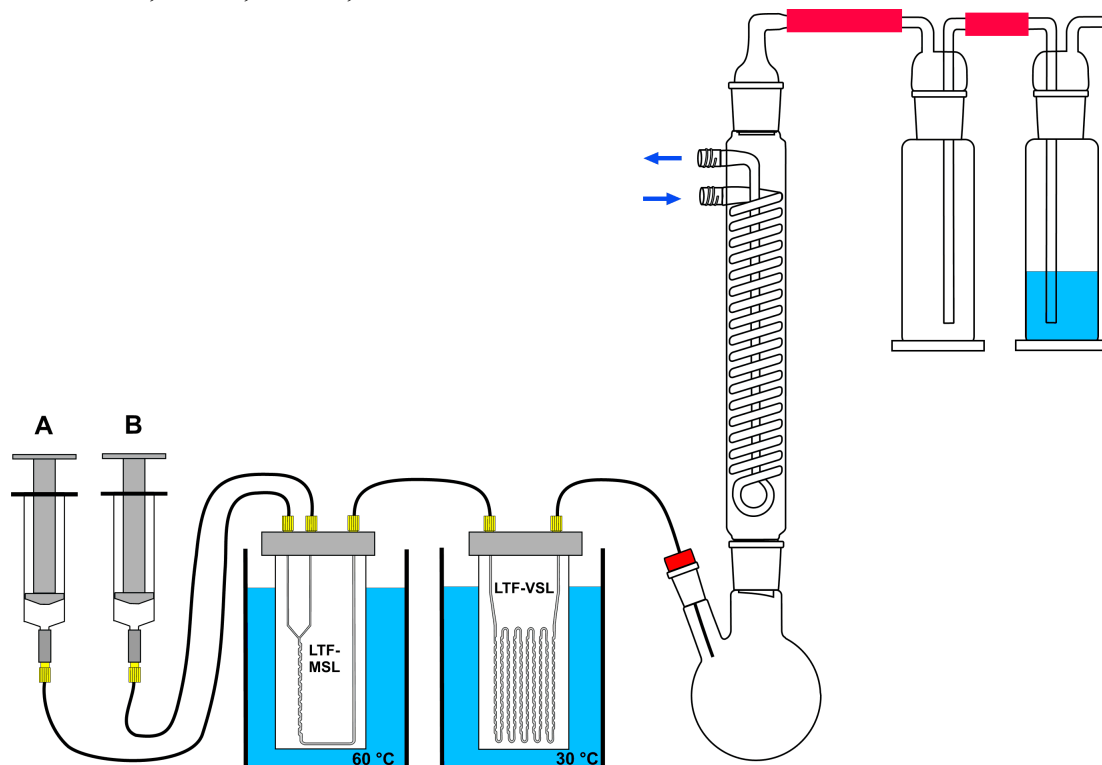
Arbeitsmethoden

Mikroreaktor, Absorption von Gasen, Umkristallisation

Versuchsvorschrift (Ansatzgröße 30 mmol)

Geräte

Mikroreaktor mit Mischer und Verweiler mit Mischstruktur (LTF-MSL und LTF-VSL), 2 regelbare Spritzenpumpen mit 10 und 20 mL-Kunststoffspritzen, 10 mL Messkolben, 250 mL Erlenmeyerkolben, 2 Wasserbäder, 100 mL Zweihalskolben, Rückflusskühler, 2 Waschflaschen, Ölbad, Eisbad, Exsikkator



Chemikalien

2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (Neopentylglycol) (Schmp. 125-130 °C)	5 g (48.0 mmol)
Salpetersäure 65% (Sdp. 121 °C)	20 mL
Natronlauge, ca 10%	ca. 40 mL

5.00 g 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol werden in 4 mL Wasser unter Erwärmen gelöst und danach auf 10 mL Gesamtvolumen aufgefüllt.

Durchführung der Reaktion

Zwei regelbare Spritzenpumpen werden mit den Eingängen des Mischers verbunden und ein Verweiler nachgeschaltet. Der Mischer wird in einem Wasserbad auf 60 °C, der Verweiler in einem zweiten Wasserbad auf 30 °C temperiert. Der Ausgang des Verweilers wird über ein Septum in einen 100 mL Zweihalsrundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler geleitet. Der Rückflusskühler wird mit Schläuchen mit 2 Waschflaschen verbunden, die 2. Waschflasche wird mit etwa 10 %iger Natronlauge gefüllt.

Der Auslauf des Verweilers wird zunächst in einen Erlenmeyerkolben geleitet, zwei Spritzen mit je etwa 10 mL Wasser werden in die Spritzenpumpen eingelegt und der Reaktor auf beiden Kanälen gespült. Die Flussrate wird auf dem Kanal A auf 0.25 ml/min, auf dem Kanal B auf 0.1 ml/min eingestellt.

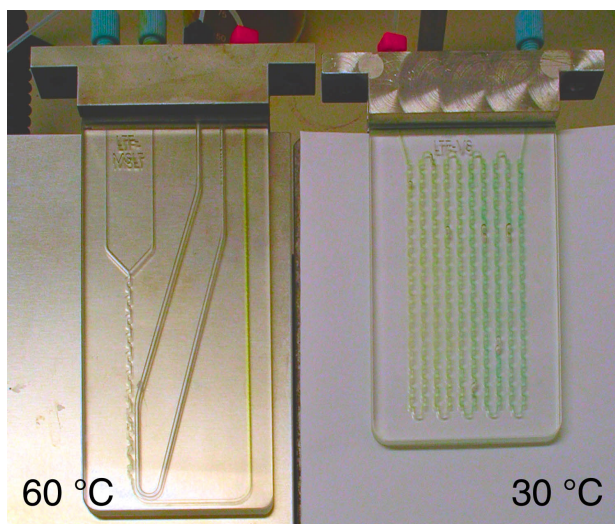
Die Pumpen werden angehalten, die Spritzen werden durch zwei Spritzen mit den Reagenslösungen ersetzt (Kanal A: 20 mL 65 %ige Salpetersäure, Kanal B: 8 mL 50 %ige 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol-Lösung) und die Pumpen wieder gestartet. Im Mischer ist eine schwache Gelbfärbung mit Entmischung zu beobachten, im Verweiler eine Grünfärbung. Im Verweiler können sich kleine Gasblasen bilden, bei größeren Blasen muss die Badtemperatur des Verweilers erniedrigt werden.

Sobald die grüne Reaktionsmischung den Ausgang des Verweilers erreicht (nach etwa 10 Minuten), wird der Auslauf wieder an den Zweihalsrundkolben angeschlossen und die Produktmischung 60 Minuten gesammelt (das entspricht bei der gegebenen Flussrate 21 mL Gesamtvolumen mit einem theoretischen Gehalt von 28.8 mmol Produkt). Im Rundkolben entwickeln sich braune nitrose Dämpfe, dabei erwärmt sich Lösung auf etwa 40–45 °C. Nach einiger Zeit scheidet sich das Produkt als Feststoff ab.

Nach Ablauf der 60 Minuten werden die Pumpen gestoppt, der Ausgang des Verweilers wieder in einen Erlenmeyerkolben geleitet und der Reaktor auf beiden Kanälen mit Wasser gespült.

Den Rundkolben mit der aufgefangenen Reaktionsmischung lässt man über Nacht stehen, dabei entweicht der größte Teil der nitrosen Gase.

Vorsicht: Die Reaktion ist am Ausgang des Verweilers noch nicht abgeschlossen!



Aufarbeitung

Der Kolben mit der Reaktionsmischung wird in einem Ölbad zum Sieden erhitzt (mit aufgesetztem Kühler!), dabei löst sich der ausgefallene Feststoff wieder auf. Nach dem Abkühlen, zuletzt im Eisbad, wird das auskristallisierte Rohprodukt abgesaugt und im Vakuumexsikkator über Kieselgel getrocknet.

Rohausbeute: 2.80 g (21.2 mmol, 74%) farblose Kristalle.

Das Rohprodukt wird aus etwa 3 mL Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 2.70 g (20.4 mmol, 71%); farblose Kristalle, Schmp. 189–190 °C.

Abfallbehandlung

Reste der Salpetersäure, die wässrigen Filtrate und die Natronlauge zur Absorption der nitrosen Gase werden neutralisiert.

Entsorgung

Abfall	Entsorgung
Neutralisierte, wässrige Lösungen	Wässrige Salzlösungen, halogenfrei
Reste der 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol-Lösung	Lösungsmittel-Gemische, halogenhaltig

Zeitbedarf

4 Stunden (ohne Wartezeiten)

Unterbrechungsmöglichkeit

Beim Stehen lassen über Nacht

Schwierigkeitsgrad

Schwierig

Optimierungsmöglichkeiten

Die Reaktion läuft unter den angegebenen Bedingungen mit guten Ausbeuten. Eine höhere Produktivität kann durch eine höhere Flussrate mit längeren Verweilstrecken erreicht werden,

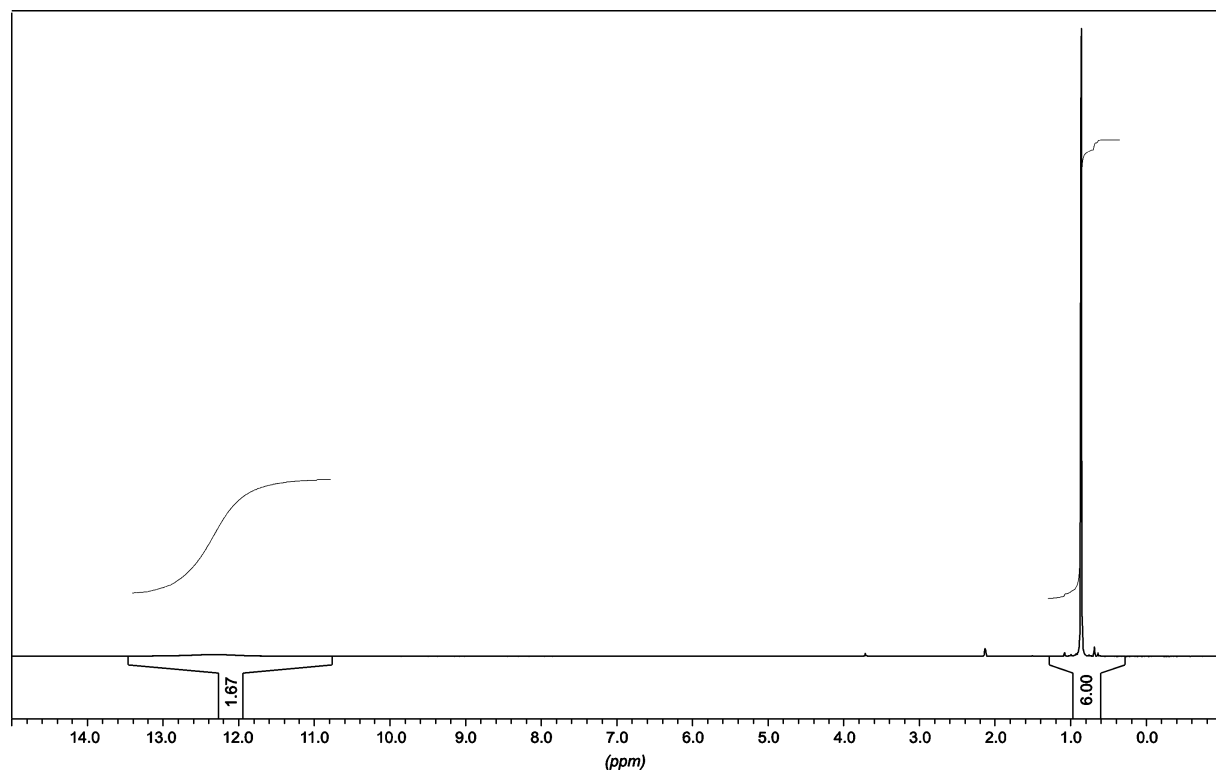
eine Temperaturerhöhung ist wegen der Bildung nitroser Gase schwierig und kann nur unter erhöhtem Druck (mit Druckhalteventil) durchgeführt werden.

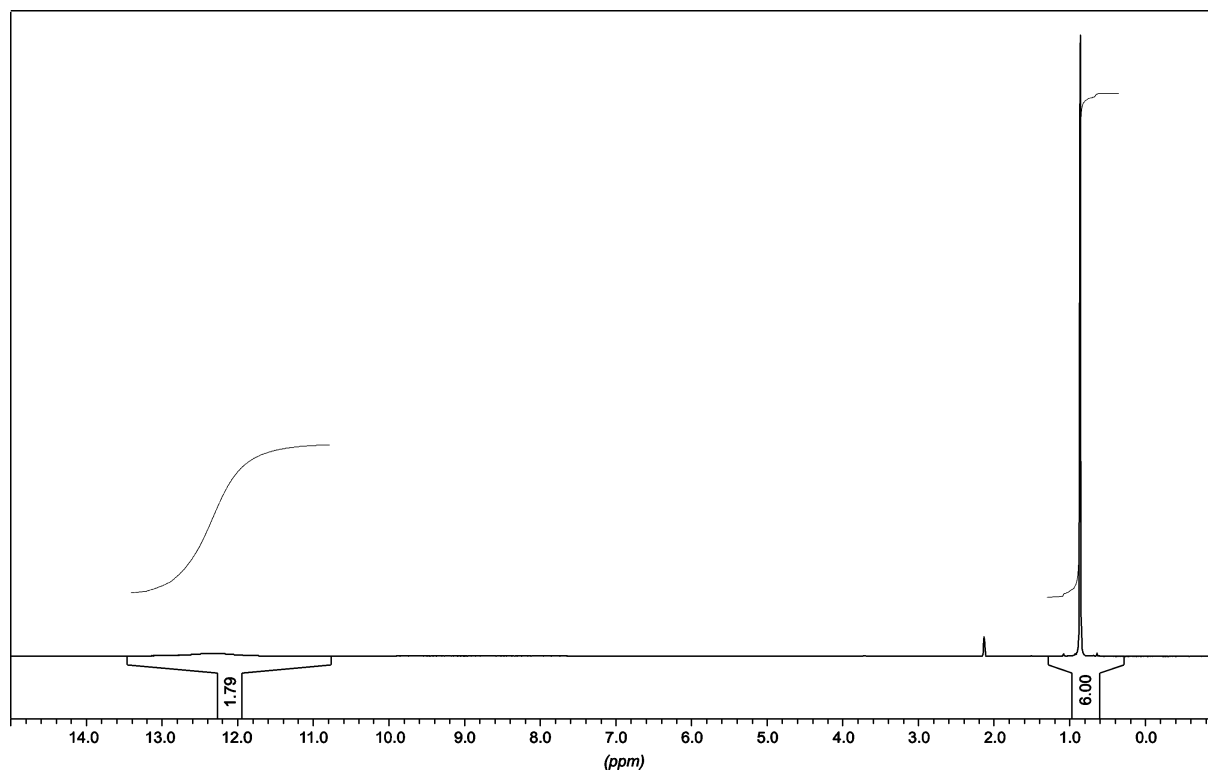
Bei größeren Mengen (längeren Laufzeiten) muss die Temperatur der aufgefangenen Reaktionsmischung kontrolliert werden, die Temperatur sollte 40–50 °C nicht übersteigen.

Diese Reaktion ist ein Beispiel für den Sicherheitsgewinn durch den Einsatz von Mikroreaktoren. Nach der herkömmlichen Methode wird festes Neopentylglycol portionsweise unter Kühlung in konzentrierte Salpetersäure eingetragen. Nach einer Induktionsperiode tritt eine heftige exotherme Reaktion ein, die sich nur schwer kontrollieren lässt. Im Mikroreaktor kann die Induktionsperiode durch höhere Temperaturen im Mischer verkürzt werden. Die exotherme Reaktion lässt sich wegen der kleinen Reaktionsvolumina und guten Wärmeabfuhr gut beherrschen.

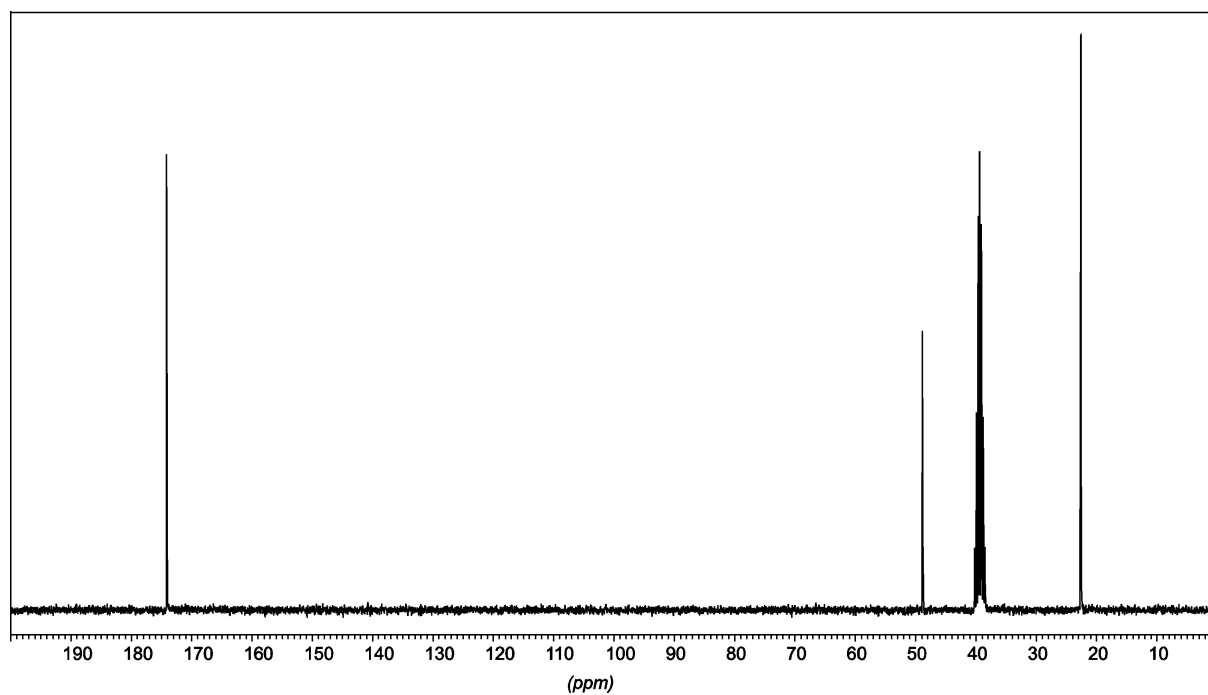
Analytik

¹H NMR-Spektrum vom Rohprodukt (300 MHz, DMSO-D₆)



¹H NMR-Spektrum vom Reinprodukt (300 MHz, DMSO-D₆)

δ (ppm)	Multiplizität	Anzahl H	Zuordnung
1.27	s	6	CH ₃
12.40	s	2	CO ₂ H
2.50			Lsgm.

¹³C NMR-Spektrum vom Reinprodukt (75.5 MHz, DMSO-D₆)

δ (ppm)	Zuordnung
22.51	CH ₃
48.73	CMe ₂
174.03	CO ₂ H
38.46–40.12	Lsgm.