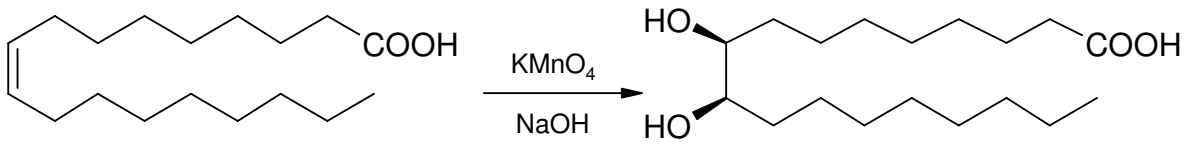
3011 Sintesi dell'acido *eritro*-9,10-diidrossistearico dall'acido oleico



$C_{18}H_{34}O_2$ (282.5)

$KMnO_4$ (158.0)
NaOH (40.0)

$C_{18}H_{36}O_4$ (316.5)

Riferimento in letteratura:

✓ Lapworth, E. N. Mottram, *J. Chem. Soc*., **1925**, 1628-31;

• Classificazione

Tipo di reazione e classi di sostanze

Addizione agli alcheni, ossidazione, *cis*-idrossilazione;
Alchene, alcol, prodotto naturale;

Tecniche usate

Agitazione con ancoretta magnetica, ricristallizzazione, filtrazione, estrazione;

• Istruzioni (scala dell'esperimento: 10 mmol)

Attrezzatura

Beaker (o beuta) da 5 L, agitatore magnetico riscaldante con ancoretta magnetica, beuta da vuoto, imbuto da vuoto Büchner, mortaio, essiccatore con essiccante;

Sostanze

acido oleico (tecnico, al 90%)	3,14 g (pari a 10,0 mmol di sostanza pura)
(acido oleico puro, pf: 16 °C; pe 193 °C a 1,6 hPa)	
permanganato di potassio	2,50 g (15,8 mmol)
idrossido di sodio	3,14 g (78,5 mmol)
acido cloridrico concentrato (36%)	94 mL
solfito di sodio (oppure bisolfito di sodio)	
etere di petrolio (pe 60-80 °C)	circa 200 mL
etanolo (pe 78 °C) per ricristallizzare	

Reazione

Predisporre un beaker da 5 L e dotarlo di ancoretta magnetica; versare nel recipiente una soluzione preparata da 3,14 g (78,5 mmol) di idrossido di sodio in 320 mL d'acqua, quindi aggiungere 3,14 g (10,0 mmol) di acido oleico tecnico (al 90%). Mantenendo sotto costante agitazione, scaldare la miscela fino ad ottenere una soluzione limpida. Dopo aver aggiunto 2,5 L d'acqua ghiacciata, addizionare, mantenendo sempre sotto costante agitazione e avendo cura di lavorare ad una temperatura di 10 °C circa, 250 mL di una soluzione all' 1% di permanganato di potassio: le aggiunte devono essere completate in un arco di tempo di 1 minuto circa. Dopo 5 minuti dall'ultima aggiunta, addizionare una quantità di solfito di sodio solido (oppure di bisolfito di sodio, sempre solido) tale da ridurre il permanganato in eccesso presente: interrompere le aggiunte solo una volta scomparsa la tipica colorazione viola del permanganato. Acidificare successivamente la miscela di reazione con 94 mL di acido cloridrico concentrato: in questa fase la soluzione diventa trasparente e si osserva la formazione di un fine precipitato incolore.

Work up

Filtrare il precipitato risultante e seccarlo.

Resa di prodotto grezzo: 3,01 g; punto di fusione: 81-88°C;

Lavare il prodotto grezzo con 50 mL di etere di petrolio (60-80 °C) e seccarlo a pressione ridotta. Sminuzzare il solido secco in un mortaio e purificarlo tramite digestione con 100-150 mL di etere di petrolio (60-80 °C) in un beaker: in questo modo si allontanano dal prodotto gli acidi carbossilici saturi presenti nel campione iniziale di acido oleico (tecnico); l'acido diidrossistearico, infatti, è insolubile in etere di petrolio. Una volta terminata la digestione, filtrare il solido rimanente e ricristallizzarlo da etanolo.

Resa: 2,74 g (8,70 mmol, 87%); punto di fusione: 132 °C; aspetto: polvere incolore;

Commenti

É molto importante rispettare (rigorosamente) le quantità di reagenti indicate: in caso contrario, infatti, si rischierebbe di rompere in due frammenti (a livello del doppio legame) la molecola di acido oleico.

Gestione dei rifiuti

Riciclo

L'etere di petrolio filtrato viene raccolto e distillato.

Suggerimenti per lo smaltimento dei rifiuti

Rifiuto/i	Smaltimento
Filtrato acquoso (neutralizzato con una soluzione di NaOH)	Rifiuti acquosi, da neutri ad alcalini, contenenti metalli pesanti
Acque madri di ricristallizzazione	Solventi organici, non contenenti alogeni

Durata dell'esperimento
1 ora.

Quando posso interrompere l'esperimento?
Dopo aver filtrato il prodotto grezzo e prima della ricristallizzazione.

Grado di difficoltà
Facile

• Istruzioni (scala dell'esperimento: 1 mmol)

Attrezzatura
Beaker (o beuta) da 500 mL, agitatore magnetico riscaldante con ancoretta magnetica, beuta da vuoto, imbuto da vuoto Büchner, mortaio, essiccatore con essiccante;

Sostanze

acido oleico (tecnico, al 90%)	314 mg (pari a 1,00 mmol di sostanza pura)
(acido oleico puro, pf: 16 °C; pe 193 °C a 1,6 hPa)	
permanganato di potassio	250 mg (1,58 mmol)
idrossido di sodio	314 mg (7,85 mmol)
acido cloridrico concentrato (36%)	9,5 mL
solfito di sodio (oppure bisolfito di sodio)	
etere di petrolio (pe 60-80 °C)	circa 20 mL
etanolo (pe 78 °C) per ricristallizzare	

Reazione

Predisporre un beaker da 500 mL e dotarlo di ancoretta magnetica; versare nel recipiente una soluzione preparata da 314 mg (7,85 mmol) di idrossido di sodio in 32 mL d'acqua, quindi aggiungere 314 mg (1,00 mmol) di acido oleico tecnico (al 90%). Mantenendo sotto costante agitazione, scaldare la miscela fino ad ottenere una soluzione limpida. Dopo aver aggiunto 250 mL d'acqua ghiacciata, addizionare, mantenendo sempre sotto costante agitazione e avendo cura di lavorare ad una temperatura di 10 °C circa, 25 mL di una soluzione all' 1% di permanganato di potassio: le aggiunte devono essere completate in un arco di tempo di 1 minuto circa. Dopo 5 minuti dall'ultima aggiunta, addizionare una quantità di solfito di sodio solido (oppure di bisolfito di sodio, sempre solido) tale da ridurre il permanganato in eccesso presente: interrompere le aggiunte solo una volta scomparsa la tipica colorazione viola del permanganato. Acidificare successivamente la miscela di reazione con 9,5 mL di acido cloridrico concentrato: in questa fase la soluzione diventa trasparente e si osserva la formazione di un fine precipitato incolore.

Work up

Filtrare il precipitato risultante e seccarlo.

Resa di prodotto grezzo: 301 mg; punto di fusione: 81-88°C;

Lavare il prodotto grezzo con 5 mL di etere di petrolio (60-80 °C) e seccarlo a pressione ridotta. Sminuzzare il solido secco in un mortaio e purificarlo tramite digestione con 10-15 mL di etere di petrolio (60-80 °C) in un beaker: in questo modo si allontanano dal prodotto gli acidi carbossilici saturi presenti nel campione iniziale di acido oleico (tecnico); l'acido diidrossistearico, infatti, è insolubile in etere di petrolio. Una volta terminata la digestione, filtrare il solido rimanente e ricristallizzarlo da etanolo.

Resa: 260 mg (0,820 mmol, 82%); punto di fusione: 132 °C; aspetto: polvere incolore;

Commenti

É molto importante rispettare (rigorosamente) le quantità di reagenti indicate: in caso contrario, infatti, si rischierebbe di rompere in due frammenti (a livello del doppio legame) la molecola di acido oleico.

Gestione dei rifiuti

Riciclo

L'etere di petrolio filtrato viene raccolto e distillato.

Suggerimenti per lo smaltimento dei rifiuti

Rifiuto/i	Smaltimento
Filtrato acquoso (neutralizzato con una soluzione di NaOH)	Rifiuti acquosi, da neutri ad alcalini, contenenti metalli pesanti
Acque madri di ricristallizzazione	Solventi organici, non contenenti alogeni

Durata dell'esperimento

1 ora.

Quando posso interrompere l'esperimento?

Dopo aver filtrato il prodotto grezzo e prima della ricristallizzazione.

Grado di difficoltà

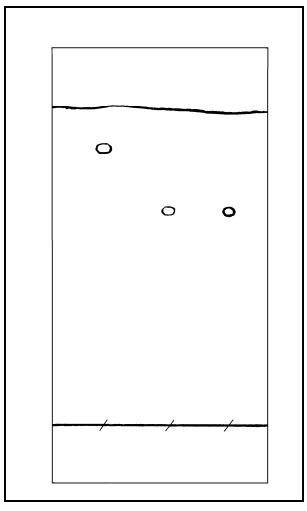
Facile

- **Caratterizzazione**

Analisi TLC

Condizioni TLC:

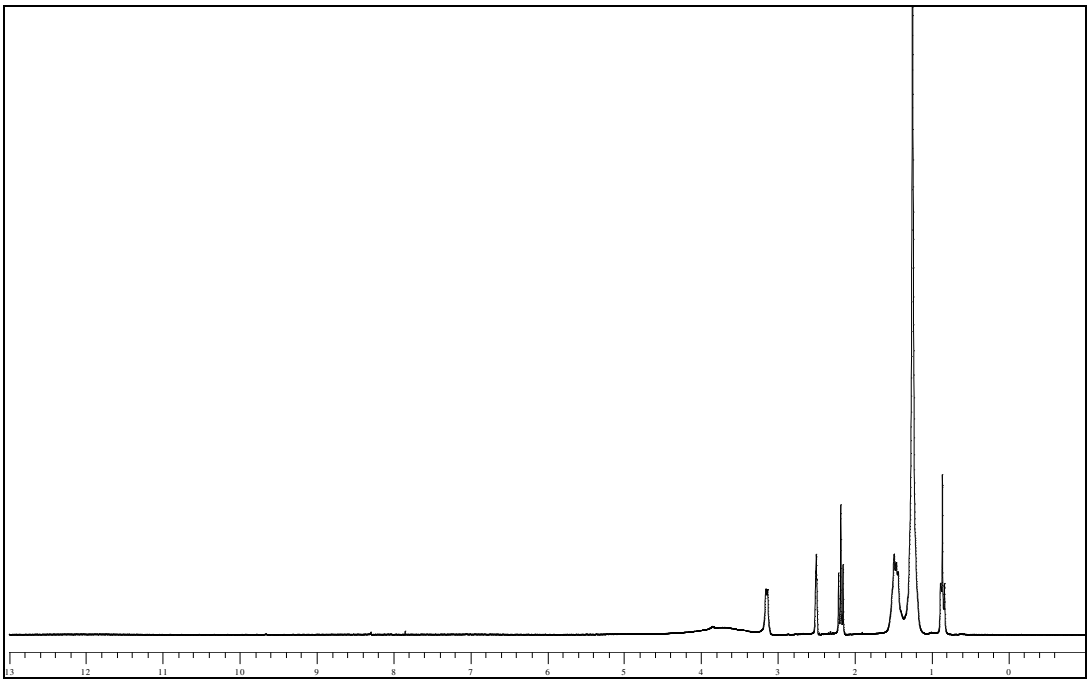
Adsorbente:	Lastrina Merck TLC Alu plates silica gel 60 F_{254}; dimensioni: 5 x 10 cm;
Eluente:	acetato di etile
Visualizzazione:	Preparare una soluzione da 216 mg di NaOH in 18 mL d'acqua. Aggiungere quindi 2,7 g di $KMnO_4$ e 18 g di K_2CO_3; addizionare successivamente 256 mL d'acqua in più porzioni. Dopo aver immerso la lastrina nella soluzione precedentemente preparata e averla asciugata leggermente con un phon, le sostanze si presentano come macchie gialle.
R_f (acido oleico):	0,87
R_f (prodotto):	0,67



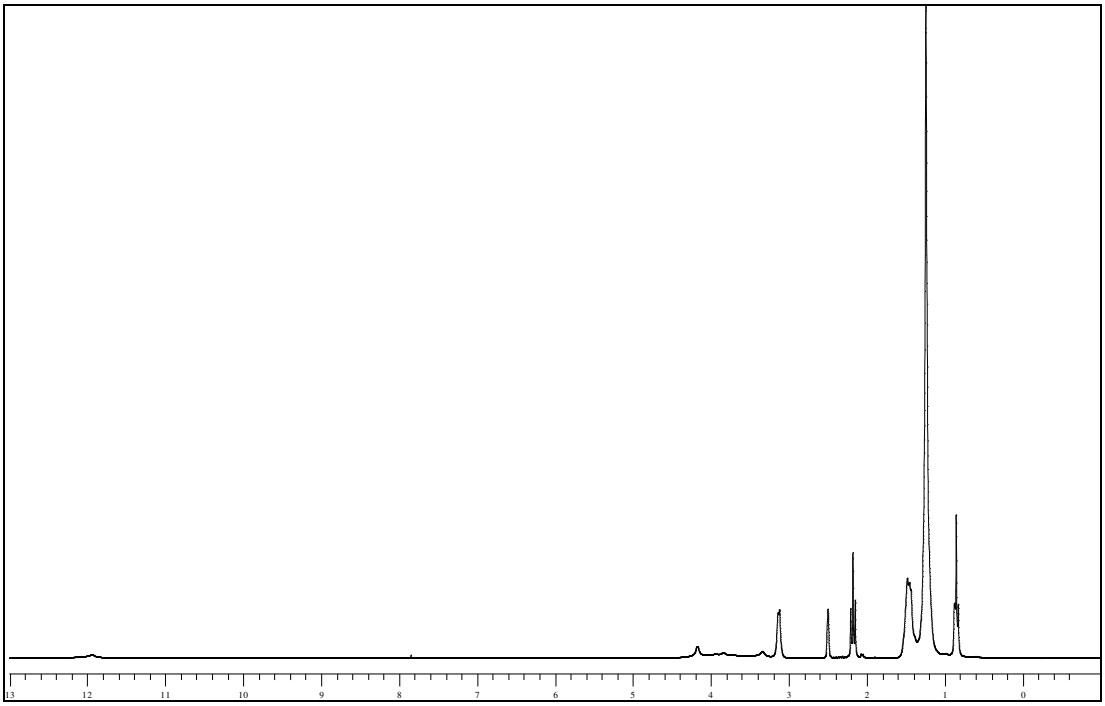
a b c

TLC
a) Acido oleico
b) Prodotto grezzo
c) Prodotto puro

Spettro ^{1}H NMR del prodotto grezzo (250 MHz, DMSO-D_6)

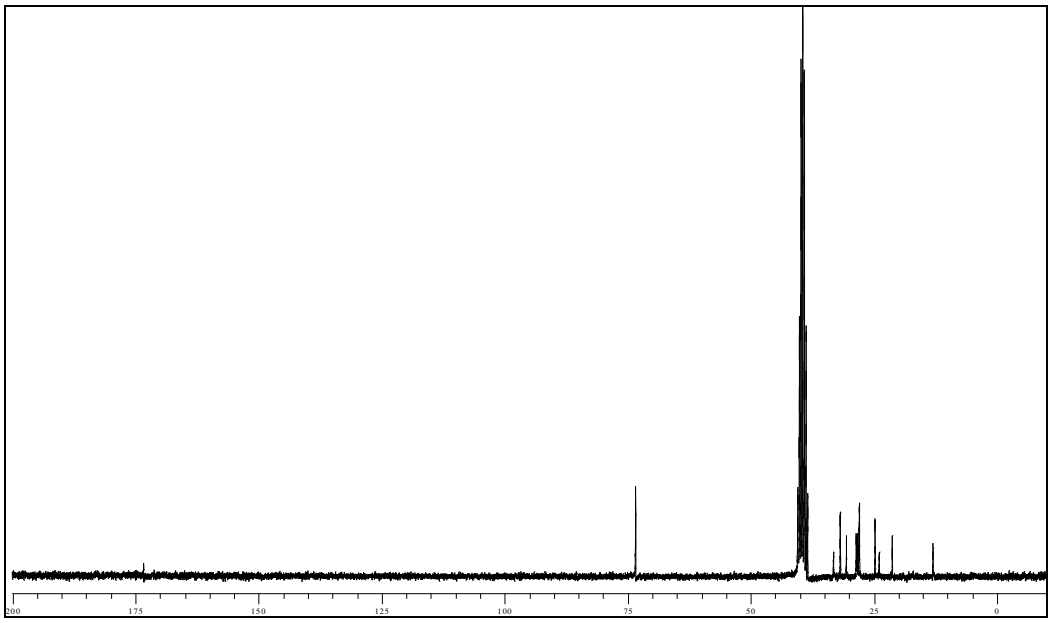


Spettro ^{1}H NMR del prodotto puro (250 MHz, DMSO-D_6)

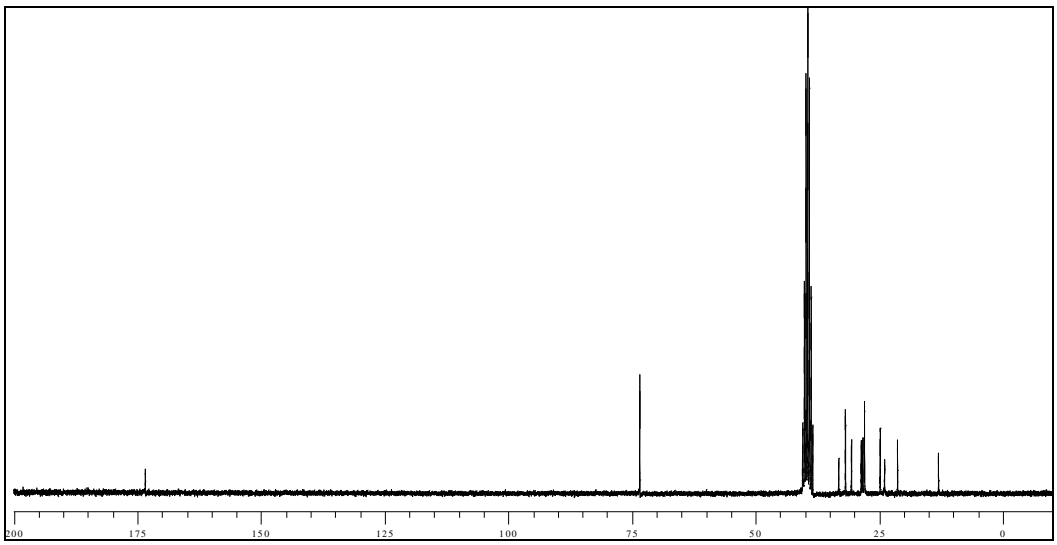


δ [ppm]	Molteplicità	Numero di H	Assegnazione
0.86	t, ^3J = 6,4 Hz	3	C**H$_3$**
1.2 - 1.6	m	26	C**H$_2$** rimanenti
2.18	t, ^3J = 7,3 Hz	2	C**H$_2$**-COOH
3.25	m	2	C**H**-OH

Spettro ^{13}C NMR del prodotto grezzo (62,5 MHz, DMSO-D_6, temperatura: 373 K)

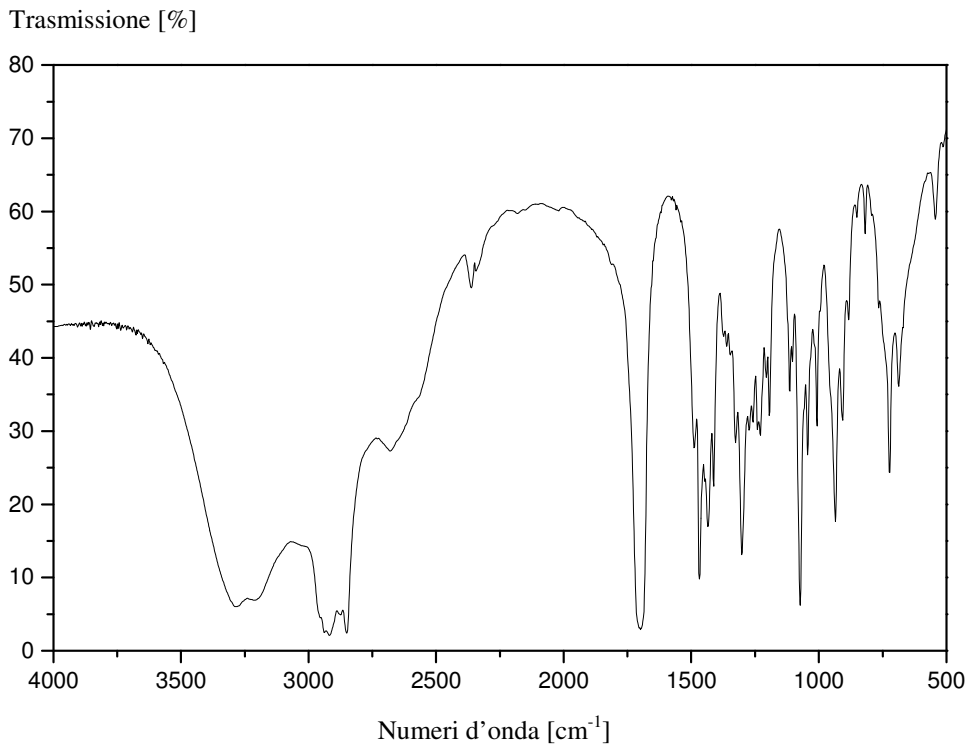


Spettro ^{13}C NMR del prodotto puro (62,5 MHz, DMSO-D_6, temperatura: 373 K)



δ [ppm]	**Assegnazione**
13.0	**C**H_3
21.2	**C**H_2-CH_3
23.9	
24.8	
27.9	
28.0	
28.3	
28.4	
28.6	
30.6	
31.8	
33.2	**C**H_2-COOH
73.4	**C**H-OH
173.4	**C**OOH
38.5-40.5	solvente

Spettro IR del prodotto puro (KBr)



[cm^{-1}]	**Assegnazione**
3500-2500	O-H stretching, alcol e acido C-H stretching, alcano
1716	C=O stretching, acido carbossilico