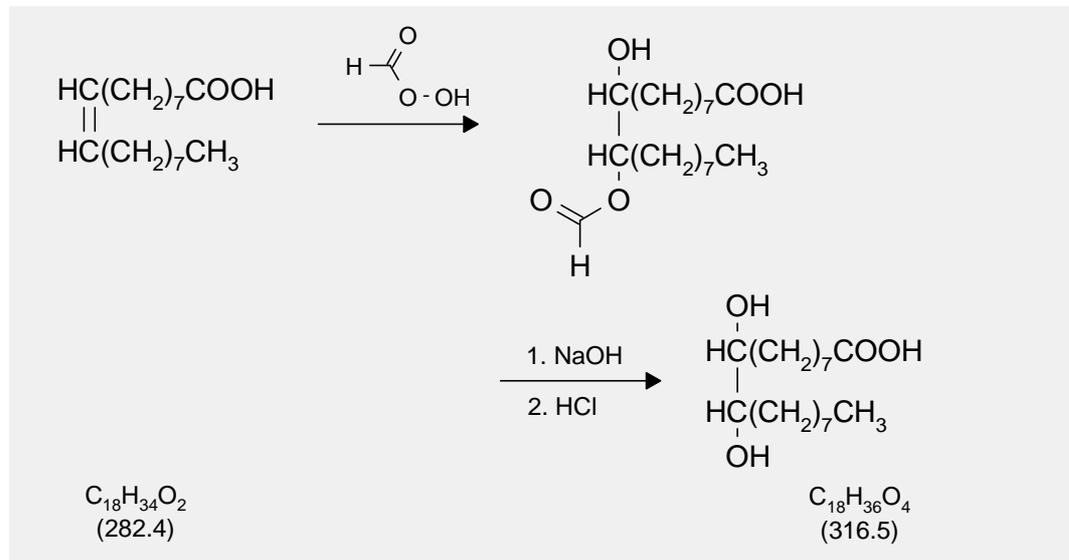


## 1.4 Addition von Wasserstoffperoxid an cis-Ölsäure ( $\Delta^9$ -Octadecensäure) zu 9,10-Dihydroxistearinsäure



**Arbeitsmethoden:** Destillation im Wasserstrahlvakuum, Umkristallisation

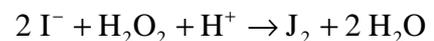
### Chemikalien

**Ölsäure:** R -; S -; Schmp. 16 °C, Sdp. 200-201 °C/1.3 hPa; die eingesetzte Ölsäure ist etwa 90%ig, deshalb muss entsprechend umgerechnet werden.

**Ameisensäure (98 proz.):** R 35; S 23-26-45; Sdp. 101 °C; d = 1.22. **Verursacht Verätzungen.** Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.

**Wasserstoffperoxid (30 proz., Perhydrol):** R 34; S 3-26-36/37/39-45; d = 1.11. **Verursacht Verätzungen.** Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.

Achtung: Wasserstoffperoxid-haltige Lösungen können sich beim Einengen explosionsartig zersetzen. Vor der Destillation ist daher unbedingt auf Wasserstoffperoxid zu prüfen: Ein Tropfen der Reaktionsmischung wird mit einem Glasstab oder Tropfpipette auf ein angefeuchtetes Iod/Stärke-Papier gegeben. Ein brauner Fleck zeigt die Anwesenheit von Wasserstoffperoxid (oder anderen Peroxiden) an. (Stärke bildet mit elementarem Iod eine blaue bzw. braune Einschlussverbindung:



**Natriumdisulfit ( $Na_2S_2O_5$ ):** R 22-31-37-41; S 26-39; Löslichkeit in Wasser bei 20 °C: 640 g/ml.

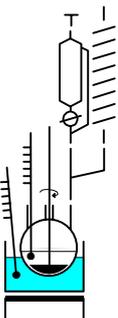
**Ethanol:** R 11; S 7-16; Sdp. 78 °C; d = 0.79; Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa, Flammpunkt 12 °C.

### Durchführung der Reaktion

*Betriebsanweisung beachten!*

Achtung: Vor Durchführung der Reaktion ist ein passender Alutopf oder eine Kristallisierschale mit Eiswasser bereitzuhalten, um die Reaktionsmischung kühlen zu können.

In einem 250 ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflusskühler, Innenthermometer, Anschützaufsatz und Tropfrichter werden 15.7 g (50 mmol) Ölsäure in



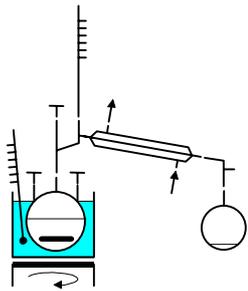
45 ml Ameisensäure gelöst. Bei 25 °C Innentemperatur tropft man unter kräftigem Rühren im Verlaufe von 15 min 5.7 ml (55 mmol) Perhydrol dazu.

Man achte während der Umsetzung auf die Innentemperatur! Zu Beginn der Zugabe des Perhydrols (nach ca. 5 - 10 min.) verläuft die Reaktion exotherm, durch Kühlung mit Eiswasser Sorge man dafür, dass die Innentemperatur nicht höher als 55 °C steigt. Wenn nach beendeter Zugabe des Perhydrols die Innentemperatur wieder fällt, wird durch Erwärmen im Wasserbad die Reaktionstemperatur von ca. 55 °C aufrechterhalten. Nach ca. 20 min wird die Reaktionsmischung homogen, man setzt weiter bei 55 °C um bis das Wasserstoffperoxid verbraucht ist, die Reaktionszeit beträgt ca. 3 - 4 h.

Nach 2 h Reaktionszeit wird alle 30 min auf  $\text{H}_2\text{O}_2$  geprüft. Ist der Test auf Wasserstoffperoxid auch nach insgesamt 3 h Reaktionszeit noch positiv, wird eine Spatelspitze Natriumdisulfit zur Reaktionsmischung gegeben und nach 10 min nochmals geprüft. Ggf. muss nochmals Natriumdisulfit zugegeben werden.

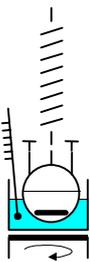
Achtung: Die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes darf erst erfolgen, wenn das  $\text{H}_2\text{O}_2$  restlos verbraucht ist (siehe oben).

### Isolierung und Reinigung



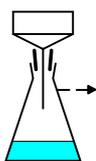
Nach dem Abkühlen werden KPG-Rührer, Innenthermometer, Anschützaufsatz mit Tropftrichter und Rückflusskühler entfernt, ein Magnetrührstab in den Kolben gegeben und eine Destillationsbrücke aufgesetzt. Anschließend wird aus dem Reaktionsgemisch die Ameisensäure zunächst bei schwachem (Regulieren an der Vorschaltflasche der Wasserstrahlpumpe!), zuletzt bei vollem Wasserstrahlvakuum abgezogen.

Der ölige, viskose Rückstand ist der Monoameisensäureester der 9,10-Dihydroxystearinsäure

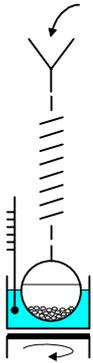


Zur Verseifung wird die Destillationsbrücke abgenommen, zu dem Inhalt des Reaktionskolbens 75 ml 3 N Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion zugegeben und mit aufgesetztem Rückflusskühler im Ölbad 1 h auf 100 °C erhitzt. Hierauf wird mit pH-Papier geprüft, ob die Reaktionslösung noch alkalisch reagiert. Wenn dies nicht der Fall ist, wird noch etwas Natronlauge (5-10 ml) zugegeben und weitere 10 min erhitzt.

Nach dem Erkalten wird die wässrige Lösung des gebildeten Natriumsalzes der 9,10-Dihydroxystearinsäure unter Rühren mit dem Magnetrührer in ein Becherglas mit 75 ml halbkonz. Salzsäure (konz. Salzsäure : Wasser = 1 : 1) eingegossen.



Wenn die freie Säure – sie scheidet sich unter Umständen zuerst ölig ab – kristallin erstarrt ist, saugt man auf einem Büchnertrichter/Absaugflasche ab. Der verbleibende kristalline Rückstand wird unter Rühren in 20-25 ml heißem Wasser aufgeschlämmt; man lässt wieder Erkalten und saugt den kristallinen Rückstand auf einem Büchnertrichter ab (→ E<sub>1</sub>). Zur weitgehenden Entfernung des Wassers wird der Niederschlag mit einem Spatel oder einem Glasstöpsel auf dem Trichter fest angedrückt und durch Durchsaugen von Luft vorgetrocknet (10 min.).



Zur Umkristallisation wird die rohe 9,10-Dihydroxystearinsäure mit Hilfe eines Pulvertrichters in einem 100 ml Rundkolben (NS 29) überführt und unter Rückfluss in soviel siedendem Ethanol (ca. 35-40 ml) (Siedesteinchen!) wie gerade notwendig gelöst. Man lässt den verschlossenen Rundkolben zur Kristallisation am besten über Nacht im Kühlschrank stehen und saugt erneut auf einem Büchnertrichter (wie oben) ab ( $\rightarrow E_2$ ). Trocknen im evakuierten Exsikkator über Kieselgel mit Feuchtigkeitsindikator („Orangegel“).

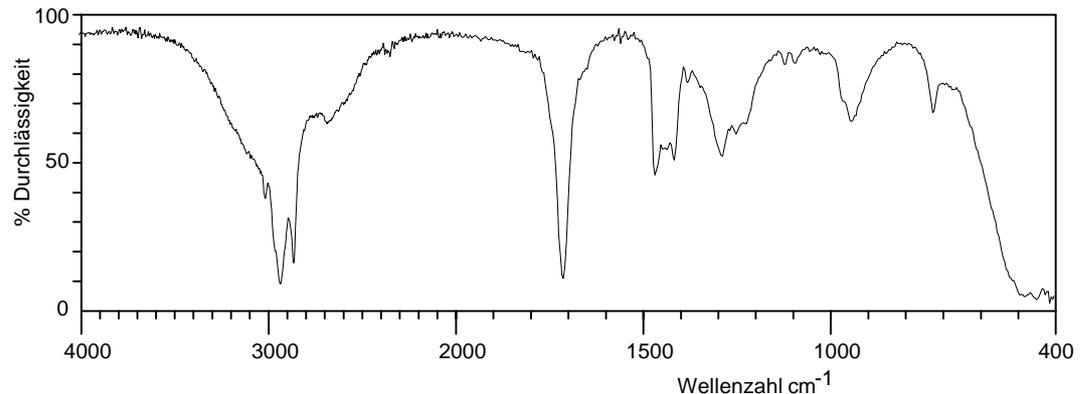
Ausbeute: 6.0 - 6.5 g, Schmp. 85-90 °C.

Nach nochmaliger Umkristallisation aus etwa 20 ml Ethanol (man verfährt wie oben) erhält man ca. 4.00 g reine Säure (25 % d. Th.) Schmp. 90-91 °C.

### Hinweise zur Entsorgung (E), Redestillation (R) der Lösungsmittel

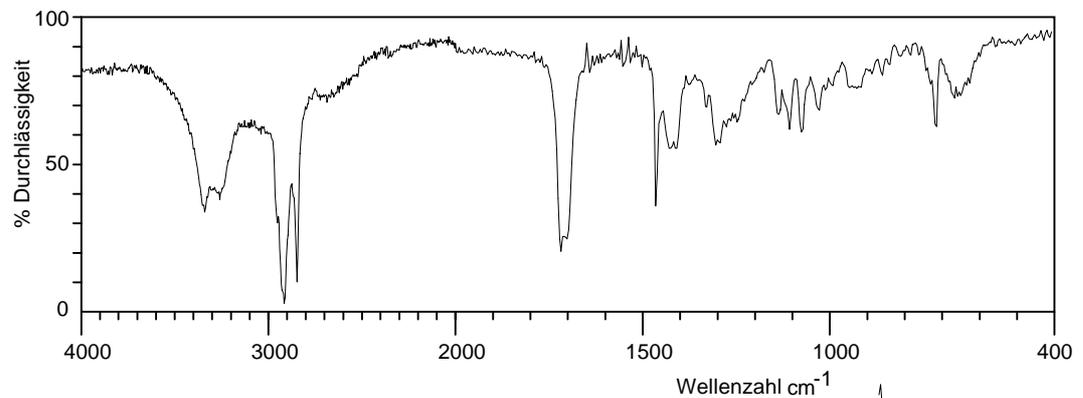
- E<sub>1</sub>:** Das Filtrat kann nach Neutralisation in das Abwasser gegeben werden, das Filterpapier wird in den Sammelbehälter für festen org. Sonderabfall **F<sub>2</sub>** gegeben.
- E<sub>2</sub>:** Die Mutterlauge wird in den Sammelbehälter für halogenfreien organischen Sonderabfall **A<sub>2</sub>** gegeben.

### IR-Spektrum cis-Ölsäure (Film)



Valenzschwingungen: O-H (COOH): 3600 bis 2400; C-H: 2850; C=O (COOH): 1710  $\text{cm}^{-1}$ .

### IR-Spektrum 9,10-Dihydroxystearinsäure (KBr)



Valenzschwingungen: O-H (Glykol): 3260, 3340; O-H (COOH): 3600 bis 2400; C-H: 2860; C=O (COOH): 1720, 1740  $\text{cm}^{-1}$ .