

9-3 Umsetzung von Aceton mit Glycerin

Arbeitstechniken und Methoden: Standardverfahren, Destillation im Membranpumpenvakuum

Geräte: Standardgeräte, Wasserabscheider

Chemikalien:

Aceton (100 ml), Glycerin (ca. 50 g), *p*-Toluolsulfonsäure (1 g), Petrolether (30-50 °C) (100 ml), Natriumacetat (wasserfrei) (1 g)

Warnhinweise:

p-Toluolsulfonsäure ist reizend.

Glycerin hat einen Flammpunkt von 165 °C.

Das *Produkt* hat einen Flammpunkt von 90 °C. Belüften Sie daher die Apparatur zur Destillation des Produktes erst nach ausreichendem Abkühlen!

Ausführung:

Hinweise:

Die Reaktionszeit hängt stark vom Wassergehalt des verwendeten Glycerins ab. Verwenden Sie deshalb wasserfreies Glycerin! (Siehe Etikett) Beachten Sie, dass wasserfreies Glycerin überaus hygroskopisch und auch sehr viskos ist.

Umsetzung von Glycerin mit Aceton:

Hinweise:

- Die Reaktion kann an beliebiger Stelle unterbrochen werden. Günstiger ist jedoch die Durchführung im Nachlabor. Am besten läuft der Versuch, wenn Sie in der nachstehenden Vorschrift zwei übereinandergesteckte Vigreux-Kolonnen verwenden. Wegen der hierdurch bedingten Höhe der Apparatur muss dieser Versuch in einem Abzug mit niedrigerer Arbeitsfläche durchgeführt werden.
- Verwenden Sie für diesen Versuch kein Hexan, sondern ausschließlich den angegebenen Petrolether! (Warum?)

In einem 500-ml-Kolben mit Magnetrührer und 45-cm-Vigreux-Kolonne (*besser 2 - s.o.*) mit aufgesetztem Wasserabscheider werden Aceton (100 ml), wasserfreies Glycerin (33 g), *p*-Toluolsulfonsäure (1 g) und Petrolether (30-50 °C) (100 ml) gegeben. Dann wird zu so starkem Sieden erhitzt, dass die Kapazität der Kolonne gerade noch ausreicht. Das abgeschiedene Wasser wird von Zeit zu Zeit abgelassen und das Volumen gemessen. (Die sehr schwer erkennbare Phasengrenze ist am besten im Gegenlicht zu sehen.) Das erhaltene Gesamtvolumen wird im Laborjournal grafisch gegen die Reaktionszeit aufgetragen (Diese Grafik soll zusätzlich auch für das Protokoll angefertigt werden!). Die Reaktion ist erst dann beendet, wenn sich kein weiteres Wasser mehr abscheidet (ca. 24 - 48 Stunden).

Nach dem Abkühlen wird mit wasserfreiem Natriumacetat (1 g) versetzt (Warum?), 30 Min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Danach werden der Petrolether und überschüssiges Aceton am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird einer fraktionierenden Destillation im Membranpumpenvakuum unterworfen. Informieren Sie sich vor dem Beginn der

Destillation über das Siedeverhalten der darzustellenden Substanz! Führen Sie ein Destillationsprotokoll und bestimmen Sie Druck/Siedepunkt, Brechungsindex und Ausbeute jeder erhaltenen Fraktion!

Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Geben Sie Reaktionsgleichung und Mechanismus der durchzuführenden Reaktion an! Benennen Sie das Produkt korrekt!
2. Aus welchem Grund wird das Wasser durch azeotrope Destillation entfernt? Diskutieren Sie die Stabilität der bei der Reaktion von Carbonylverbindungen mit Hydroxyverbindungen entstehenden Stoffklassen gegenüber Säuren und Basen! Wie lassen sich die Carbonylverbindungen zurückgewinnen?
3. Welche Gefahr besteht, wenn statt des angegebenen Petrolethers andere Kohlenwasserstoffe als Schlepper verwendet werden?
4. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte und zu deren Struktursicherung!

Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:

5. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanzen entsprechend Frage 4!
6. Definieren Sie den Begriff einer Schutzgruppe! Schlagen Sie - ausgehend von Acrolein - eine Synthese für Glycerinaldehyd vor!

Lit.: Org.Synth.Coll.Vol. III,502