

2.13B

Herstellung und Verseifung von Cholesterylacetat

Chemikalien

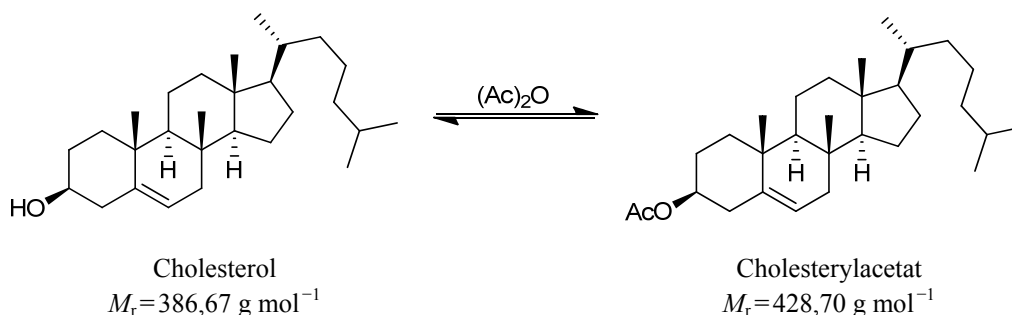
Acetanhydrid	R: 10, 34 S: 26, 45	$Kp=136-138\text{ }^{\circ}\text{C}$
Cholesterol	R: – S: 22	
Natrium	R: 14, 15, 34 S: 5.1, 8, 43.11	
Schwefelsäure (konzentriert)	R: 35 S: 2, 26	
MTBE	R: 11, 36, 37, 38 S: 9, 16, 26, 33, 36, 39	$Kp=55\text{ }^{\circ}\text{C}$
Ethanol	R: 11 S: 7, 16	$Kp=78\text{ }^{\circ}\text{C}$
Methanol	R: 11, 23, 25 S: 7, 16, 24, 45	$Kp=64-65\text{ }^{\circ}\text{C}$
Essigester	R: 11 S: 15, 23, 29, 33	$Kp=77\text{ }^{\circ}\text{C}$
Petrolether	R: 11 S: 9, 16, 29, 33	$Kp=30-70\text{ }^{\circ}\text{C}$
Kaliumpermanganat	R: 8, 22 S: 2	

- R 8: Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen
R 10: Entzündlich
R 11: Leichtentzündlich
R 14: Reagiert heftig mit Wasser
R 15: Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase
R 22: Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
R 23: Giftig beim Einatmen
R 25: Giftig beim Verschlucken
R 34: Verursacht Verätzungen
R 35: Verursacht schwere Verätzungen
R 36: Reizt die Augen
R 37: Reizt die Atmungsorgane
R 38: Reizt die Haut
- S 2: Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen
S 7: Behälter dicht geschlossen halten
S 9: Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren
S 15: Vor Hitze schützen
S 16: Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen
S 22: Staub nicht einatmen
S 23: Dampf nicht einatmen
S 24: Berührung mit der Haut vermeiden
S 25: Berührung mit den Augen vermeiden
S 26: Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser ausspülen und Arzt konsultieren
S 29: Nicht in die Kanalisation gelangen lassen
S 33: Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen

- S 36: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen
 S 39: Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
 S 45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen

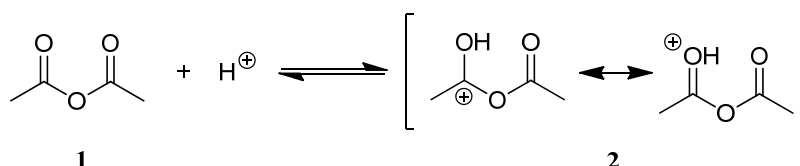
Herstellung von Cholesterylacetat

Reaktionsgleichung:

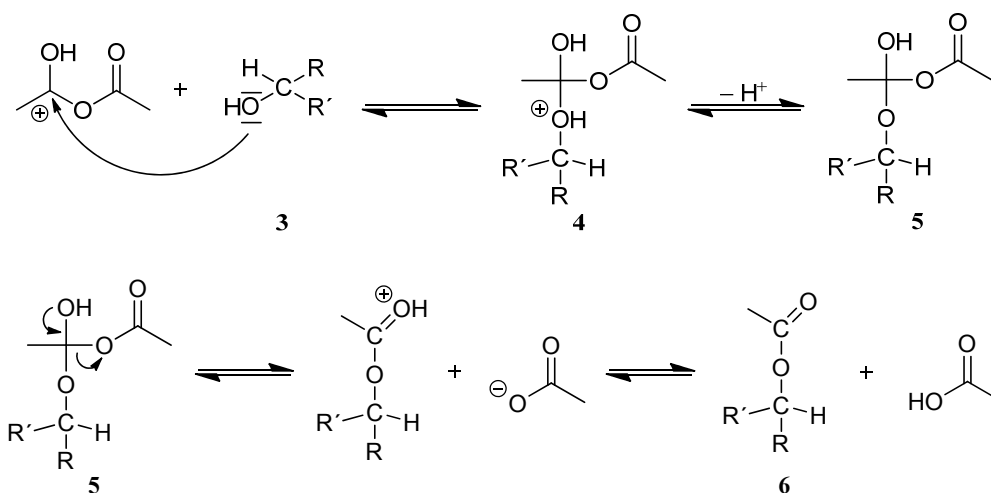


Reaktionsmechanismus:

Im sauren Medium liegt das Acetanhydrid **1** protoniert vor; die protonierte Spezies **2** ist mesomeriestabilisiert.



Die Hydroxy-Gruppe des Cholesterols **3** ist die bei der Veresterung reagierende funktionelle Gruppe; ein Elektronenpaar am Sauerstoffatom der Hydroxy-Gruppe greift das positiv geladene Kohlenstoffatom des protonierten Anhydrids reversibel an, wobei eine tetraedrische Zwischenstufe **4** entsteht, welche sich reversibel unter Deprotonierung zu **5** stabilisiert. Durch Essigsäureabspaltung entsteht das Acetat **6**.



Durchführung:

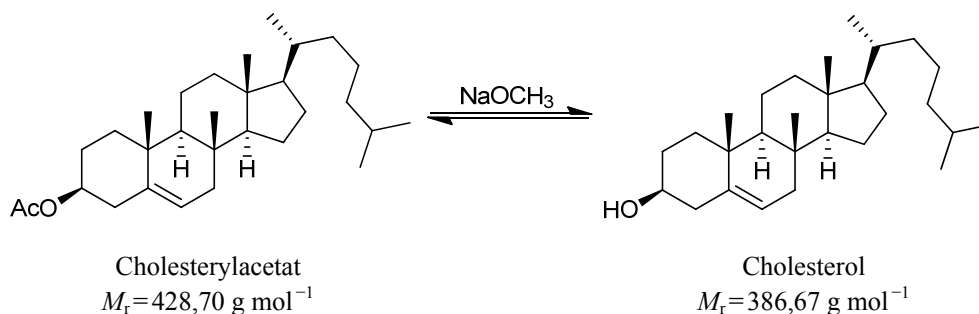
In einem 50 mL Kolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr wurden 5,0 g Acetanhydrid und 3,69 g Cholesterol vorgelegt. Nachdem die säurekatalysierte exotherme Reaktion mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gestartet wurde, wurde die Reaktionsmischung 90 min. bei 100 °C erwärmt und nach dem Abkühlen in 20 mL Eiswasser gegossen. Die wässrige Phase dieser Mischung wurde mit MTBE extrahiert, die vereinigten Etherphasen mit Sodalösung entsäuert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Auswertung:

Einwaage an Cholesterol:	3,69 g (10 mmol)
theoretische Ausbeute an Produkt:	4,29 g
Literaturausbeute:	2,70 g (63 % der Theorie)
experimentelle Ausbeute:	2,59 g (6,0 mol; 60,4% der Theorie, 95,9% der Literatur)
Literaturschmelzpunkt [1]:	115 °C
experimenteller Schmelzpunkt:	113 °C

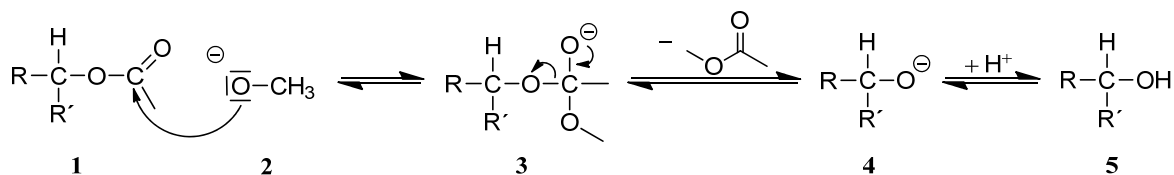
Verseifung von Cholesterylacetat

Reaktionsgleichung:



Reaktionsmechanismus:

Bei der reversiblen Verseifung des Cholesterylacetats addiert sich das Methanolat-Ion **2** an die Carbonyl-Gruppe des Acetats **1**. Die dadurch gebildete Zwischenstufe **3** stabilisiert sich durch Abspaltung von Essigsäuremethylester zum Cholesteryl-Anion **4**, welches durch Protonierung zum Produkt **5** wird.



Durchführung:

In der Siedehitze wurden 2,4 g Cholesterylacetat in 50 mL Methanol gelöst. Anschließend wurde zu der nicht mehr siedenden Lösung eine Methanolat-Lösung aus 290 mg Natrium in 20 mL Methanol zugetropft und 45 min. erwärmt. Die Reaktionslösung wurde am Rotationsverdampfer etwas eingengt und nach dem Abkühlen mit etwa 40 mL kaltem Wasser versehen. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser und Methanol gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Auswertung:

Einwaage an Cholesterylacetat:	2,4 g (5,6 mmol)
theoretische Ausbeute an Produkt:	2,16 g
Literaturausbeute:	2,08 g (96 % der Theorie)
experimentelle Ausbeute:	2,02 g (5,2 mol; 93,5% der Theorie, 97,1 % der Literatur)
Literaturschmelzpunkt [2]:	150 °C
experimenteller Schmelzpunkt:	147-148 °C

Literatur

- [1] *Organikum*, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1986**, 405.
[2] T. Eicher, L. F. Tietze, *Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1993**.