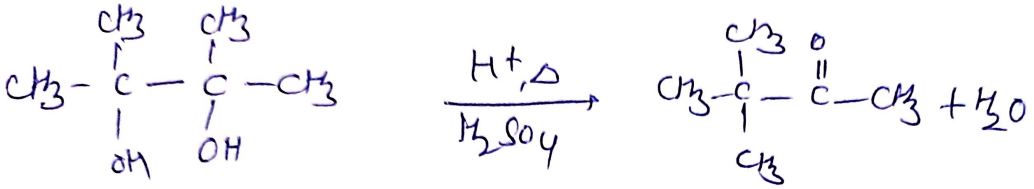
6. Benitoite used as [illegible]

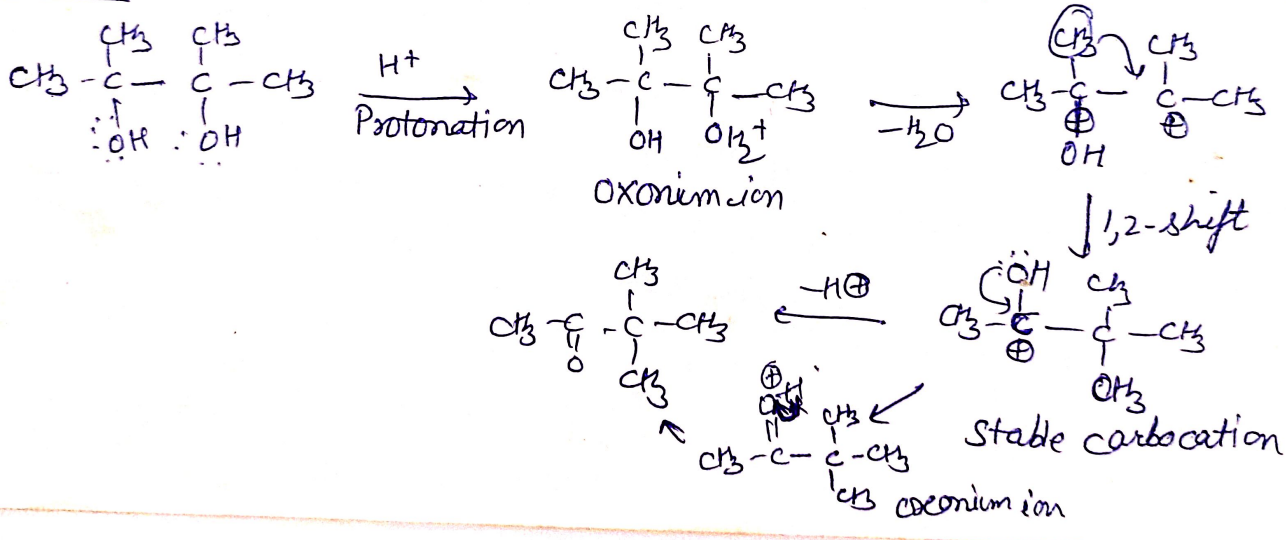
Pinacol-Pinacolone Rearrangement

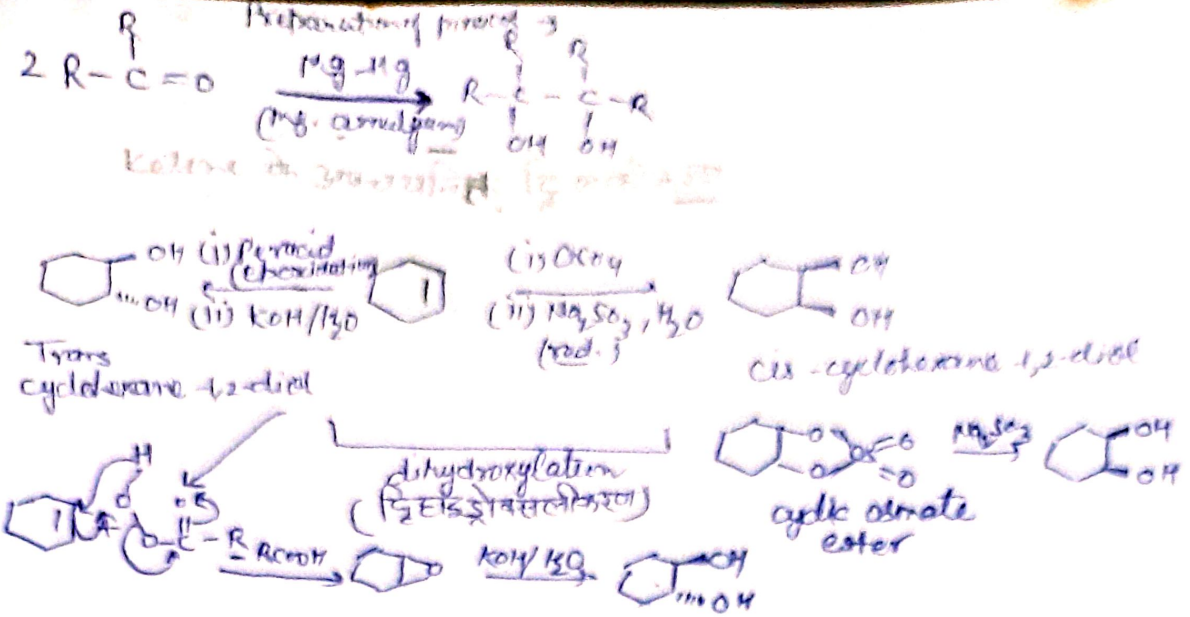


2,3-dimethyl-1,2-diol — 3,3-dimethylbutane-2-one (Pincolone)

This dehydration rxn is called Pinacol-Pinacolone rearrag.

Mechanism :→





Trihydric alcohal (Triol)

Such compds, which contain three –OH grp. due to presence of 3 –OH grp, H-bonding is increase & B.P. is high.

CH_3CH_2OH

B.P = 78.5°C

$CH_2(OH)-CH_2OH$

(197°C)

$CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)$

(290°) Propane-1,2,3-triol

Glycerol

common name – Glycerin. It is found in combined form in fats or oil (पामिटिक acid $C_{15}H_{31}COOH$, ~~स्टियरिक~~ अम्ल ($C_{17}H_{35}COOH$), ओलाइक acid ($C_{17}H_{33}COOH$) के संतृप्त व असंतृप्त ऐस्टरों के रूप में पाया जाता है।

Synthesis :→

(1) From fat & Oils :→

$$\underset{\text{Glyceride}}{CH_2(OOCR)-CH(OOCR)-CH_2(OOCR)} + 3H_2O \longrightarrow \underset{\text{Glycerol}}{CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)} + 3RCOOH$$

R = Higher fatty acid ∴ $R = C_{17}H_{35}, C_{17}H_{33}, C_{15}H_{31}$

Glycerides का जल-अपघटन या तो क्षार द्वारा किया जा सकता है (साबुनीकरण)

$$CH_2(OOCR)-CH(OOCR)-CH_2(OOCR) + \underset{NaOH}{3NaOH} \longrightarrow CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH) + 3RCOONa$$

साबुन

तेल या वसा को NaOH solⁿ की अधिकता के साथ उबाला जाता है जिससे वसा अम्लो के Na or K लवण (साबुन) व ग्लिसरॉल बनते है। soap + NaCl

spent Lye ← छानकर अलग

(2) Sugar के किण्वन से :→

Ethyl alc. के निर्माण के लिये Molasses का किण्वन किया जाता है इस विधि मे glycerol impurity के रूप मे प्राप्त होता है।

$$\underset{\text{Sucrose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \xrightarrow[H_2O]{\text{यीस्ट}} C_6H_{12}O_6 \xrightarrow[\text{यीस्ट}]{Na_2SO_3} C_3H_8O_3 + CH_3CH_2OH + CO_2 + H_2O$$

Na_2SO_3 (Sodium sulphite) की Presence में glycerol की मात्रा 3% से बढ़कर 20-25% हो जाती है। Glycerol को प्रभाजी आसवन द्वारा पृथक कर लिया जाता है (Fractional distillation)

(3) From propene :→ पेट्रोलियम के भंजन से (cracking) प्रोपीन प्राप्त होती है यो ग्लिसरॉल की संश्लेषण विधि है। चार पदो मे होती है।

$$CH_3\,CH=CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{600^\circ C} \underset{\text{Allyl chloride}}{Cl-CH_2\,CH=CH_2} + HCl$$

$\downarrow$ 500°C, 12 atm press., तनु NaOH or Na_2SO_3

$$\underset{\text{Allyl alcohol}}{HO-CH_2-CH=CH_2} \xrightarrow[\text{Accord. Mark. rule}]{\text{dil. HOCl}} CH_2(OH)-CH(Cl)-CH_2OH$$

Glycerol-β-monochloro hydrin

$$CH_2(OH)-CH(Cl)-CH_2OH \xrightarrow[\Delta]{\text{dil. NaOH}} CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH)$$

Physical properties :→

1. colourless, odourless, sweet in taste, गाढ़ा (thick) व जलग्राही Liquid है।
2. soluble in water, alcohol + acetone and insoluble in ether & $CHCl_3$.
3. B.P → 290°C

Chemical properties :→ Two primary –OH grp
one secondary –OH grp.

α CH_2–OH
β CH–OH
α' CH_2OH

(1) Reaction with Metallic Na :→ only primary alco. grp की Rxn करते हैं।

α CH_2–OH
β CH–OH
α' CH_2OH

$\xrightarrow[\text{Room temp.}]{Na}$ $-\frac{1}{2}H_2$

CH_2–ONa^+
CH–OH
CH_2–OH

Monosodium Glycerate

$\xrightarrow[100°-150°C]{Na}$

CH_2ONa
CHOH
CH_2–ONa

Disodium Glycerate

$\longrightarrow$ No rxn.

(2) Reaction with PCl_5 :→

CH_2–OH
CH–OH
CH_2OH

$\xrightarrow{3PCl_5}$

CH_2Cl
CH–Cl
CH_2Cl

$+ 3POCl_3 + 3HCl$

1,2,3-trichloropropane.

(3) Rxn with Acid :→ Mono, di & tri esters बनते हैं। (Acid के साथ)

CH_2–OH
CH–OH
CH_2–OH

$\xrightarrow[110°C]{HCl\,gas}$

CH_2–Cl
CH–OH
CH_2OH

Glycerol α-mono Chlorohydrin

$+$

CH_2–OH
CH–Cl
CH_2–OH

β-chlorohydrin

$+ CH_3COOH$

CH_2–OH
CH–OH
CH_2OH

(4) HI or PI_3 :—

CH_2–OH
CH–OH
CH_2–OH

$\xrightarrow[\text{or } PI_3 (P+I_2)]{3HI}$

CH_2–I
CH–I
CH_2I

unstable

$\xrightarrow{-I_2}$

CH_2OOC–CH_3
CH–O–O–CCH_3
CH_2 CH_2–OOC–CH_3
CH_2–I

Allyl iodide.

$\downarrow$ HI or PI_3 अधिकता

CH_3
CH–I
CH_3

$\xleftarrow{HI}$

CH_3
CH
CH_2

$\xleftarrow{-I_2}$

CH_3
CH–I
CH_2–I

(5) HNO_3 :→

$CH_2OH-CHOH-CH_2OH + 3HONO_2 \xrightarrow[25°C]{H_2SO_4} CH_2ONO_2-CHONO_2-CH_2ONO_2 + 3H_2O$

Glyceryl-trinitrate → use in formation of dynamite
(Nitroglycerine) Liquid
(Explosive) yellow liquid

$\Downarrow$

$12CO_2 + 10H_2O + 6N_2 + O_2$

(6) Rxn with dibasic acid or oxalic acid :→

(i) At 110°C :→

$CH_2OH-CHOH-CH_2OH + HOOC-COOH \xrightarrow{110°C} CH_2-O-CO-COOH-CHOH-CH_2OH \xrightarrow[-CO_2]{110°C} CH_2O-C(=O)-H-CHOH-CH_2OH$

Glycerol-monoformate

↓ H_2O (जल-अपघटन)

HCOOH + glycerol.

(ii) At 260°C :-

$CH_2OH-CHOH-CH_2OH + HO-CO-HO-CO \xrightarrow[-2H_2O]{260°C} CH_2-O-CO-CH-O-CO-CH_2OH \xrightarrow[260°C]{-2CO_2} CH_2=CH-CH_2OH$

Glycerol-dioxalate

Allyl alcohol

(7) Oxidation :→

$CH_2OH-CHOH-CH_2OH \xrightarrow[dil\ HNO_3]{(O)} CHO-CHOH-CH_2OH \xrightarrow{(O)} COOH-CHOH-CH_2OH \xrightarrow{(O)} COOH-CHOH-COOH$

Glyceraldehyde — Glyceric acid — Tartronic acid

(Conc. HNO_3, Δ)

Br_2 water / [O] + Fenton reagent ($FeSO_4 + H_2O_2$)

$CH_2OH-C(=O)-CH_2OH \xrightarrow{(O)} COOH-C(=O)-COOH \xrightarrow[\text{अम्लीय}]{(O)} COOH-COOH + 2CO_2 + H_2O$

Dihydroxyacetone — (O_2, KMnO4)

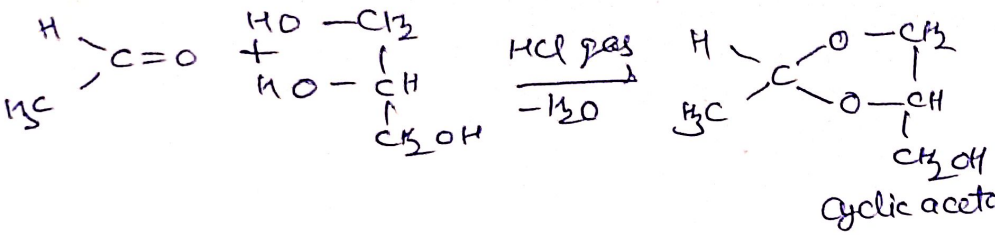
dil HNO_3 → Glyceric acid & Tartronic acid

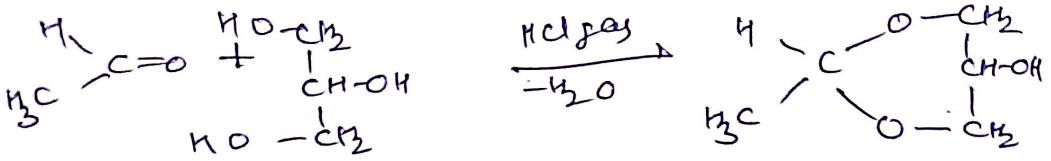
Conc. HNO_3 → Glyceric acid

Br_2 water + Fenton → Dihydroxyacetone & Glyceraldehyde

Periodic acid → $HCHO + HCOOH$

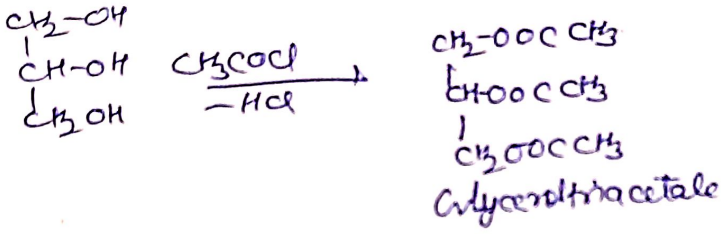
(8) Rxn with aldehyde & acetone :→





Cyclic acetal (6-mem)

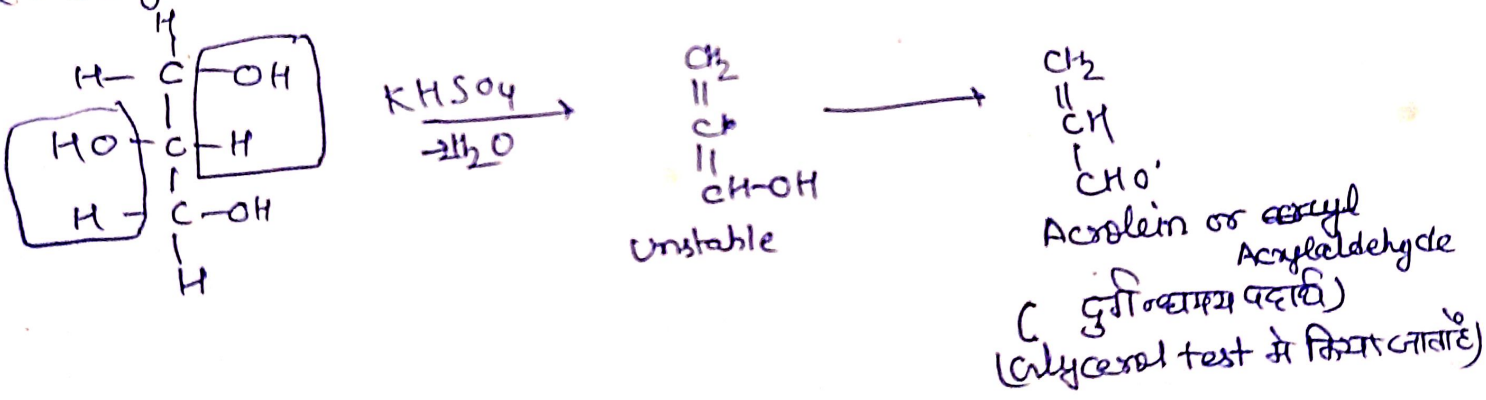
(9) Acetylation :→ CH_3COCl react form mono, di & triacetate deri.



(पहले दोनों प्रा.-OH का व बाद में sec. OH का acetylation होता है।

Glyceroltriacetate

(10) Dehydration: →



Uses :→ 1. In dynamite formation
2. Polish, रबड़, चमड़े के सामान, तम्बाकू आदि नम बनाये रखने में
3. परिरक्षक के रूप (मिठाई, औषधिय भोजन)
4. दवाइयां में लेपक
5. Glycerol + H_2O → हिमांक अवरोधक (मोटरों में रेडिएटरों)
6. औषधियाँ बनाने में
7. organic compds formation में