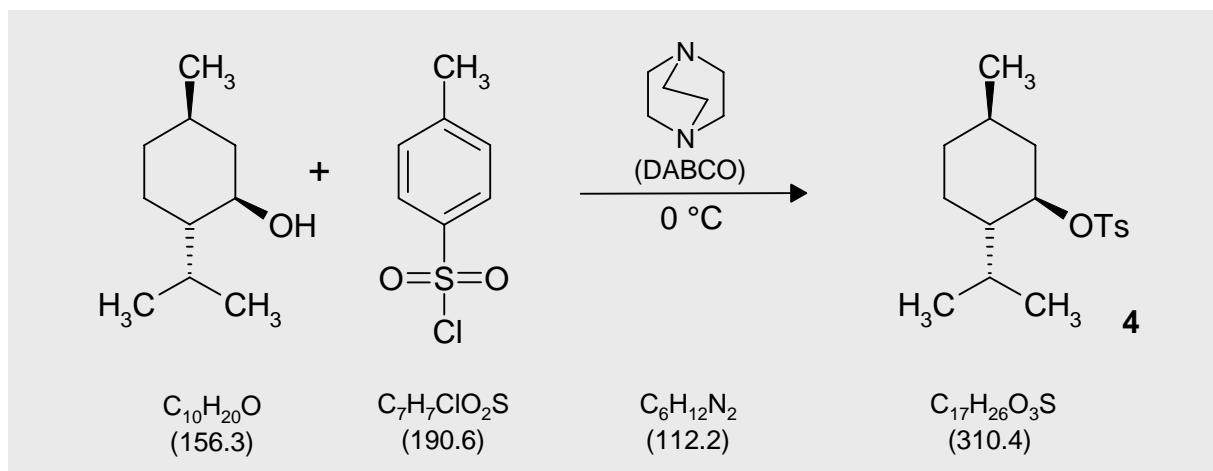


1.2.4 Veresterung von (-)-Menthol mit 4-Toluolsulfonsäurechlorid (Tosylchlorid) zu (-)-Menthyltosylat (4)

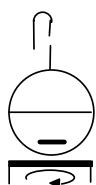


Arbeitsmethoden: Umkristallisation, Drehwertbestimmung

Edukt für 2.1.6

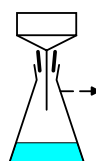
Chemikalien

(-)-Menthol	Schmp. 44 °C, Sdp. 216 °C, $[\alpha]_D^{20} = -49^\circ$ ($c = 10$ in Ethanol).
4-Toluolsulfonsäurechlorid	Schmp. 71 °C. Verursacht Verätzungen, Hautkontakt vermeiden. Das käufliche Material muss aus Cyclohexan umkristallisiert werden.
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan	(DABCO), Schmp. 156–159 °C.
<i>tert</i> -Butylmethylether	Sdp. 55 °C, $d = 0.74$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.
Cyclohexan	Sdp. 80 °C, $d = 0.78$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa.



Durchführung

In einem 500 ml Rundkolben mit NS 29 Schliff werden 0.10 mol (15.6 g) (-)-Menthol und 0.13 mol (14.6 g) DABCO¹ in 100 ml *tert*-Butylmethylether suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wird portionsweise 0.11 mol (21.0 g) 4-Toluolsulfonsäurechlorid unter Rühren zugesetzt, ein Trockenrohr aufgesetzt und 1 h bei 0 °C und 48 h bei Raumtemperatur gerührt.²



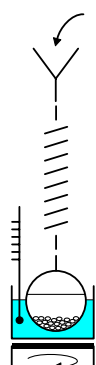
Isolierung und Reinigung

Man filtriert den entstandenen Niederschlag³ ($\rightarrow \mathbf{E}_1$) auf einem mit Kieselgur ca. 1.0 cm hoch bedecktem Büchnertrichter ($\varnothing = 5$ cm) ab und wäscht ihn mit 8 x 50 ml *tert*-Butylmethylether sorgfältig aus. Dabei ist vor jeder neuen Zugabe von Solvens der Unterdruck wegzunehmen. Anschließend wird aus einem tarierten Kolben das Solvens am Rotationsverdampfer (falls nicht verfügbar in einer einfachen Destillationsapparatur unter vermindertem Druck) abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{R}_1$) und die Rohausbeute bestimmt.

Zur Umkristallisation des festen Rohproduktes prüfe man:

- Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24.3) ($\rightarrow \mathbf{E}_2$)
- Cyclohexan (Sdp. 80 °C, DK 2.0) ($\rightarrow \mathbf{E}_2$)

Man kristallisiere aus Cyclohexan um und bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Kristallisats ($\rightarrow \mathbf{E}_2$).



Ausbeute an **4**: 65–75%, Schmp. 93 °C. Das (–)-Menthyltosylat **4** wird in [Versuch 2.1.6](#) weiter umgesetzt.

¹ Welche Funktion hat die Substanz? Welches Reagens wirkt ähnlich?

² Weshalb benötigt die Reaktion so lange Zeit?

³ Um welchen Feststoff handelt es sich?

Hinweise zur Entsorgung (E), Recycling (R) der Lösungsmittel

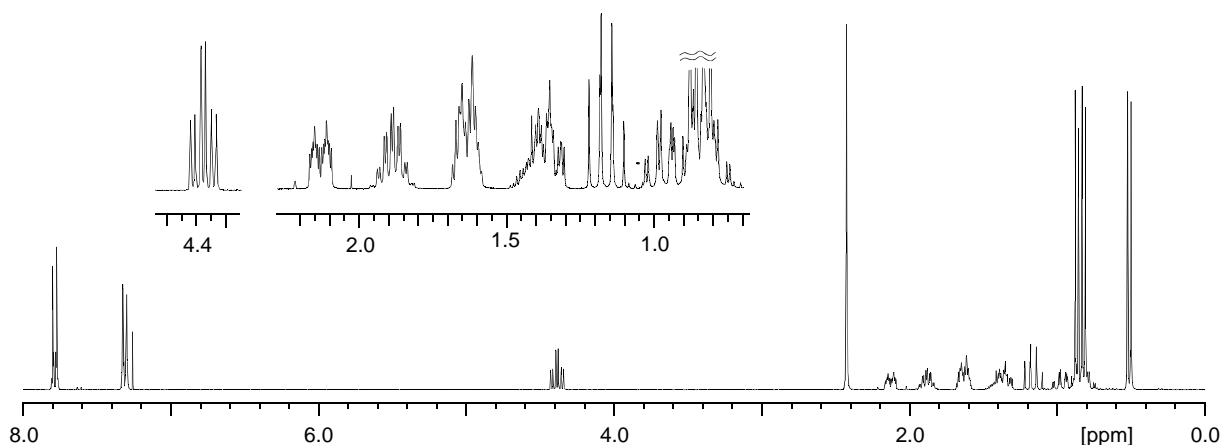
E₁: Filter und Rückstand → Entsorgung (Org. Feststoffe).

E₂: Mutterlaugen → Entsorgung (RH).

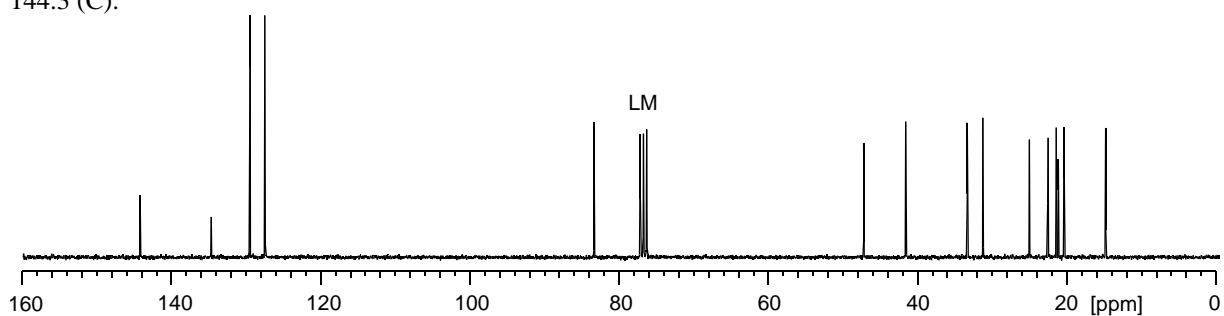
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (*tert*-Butylmethylether).

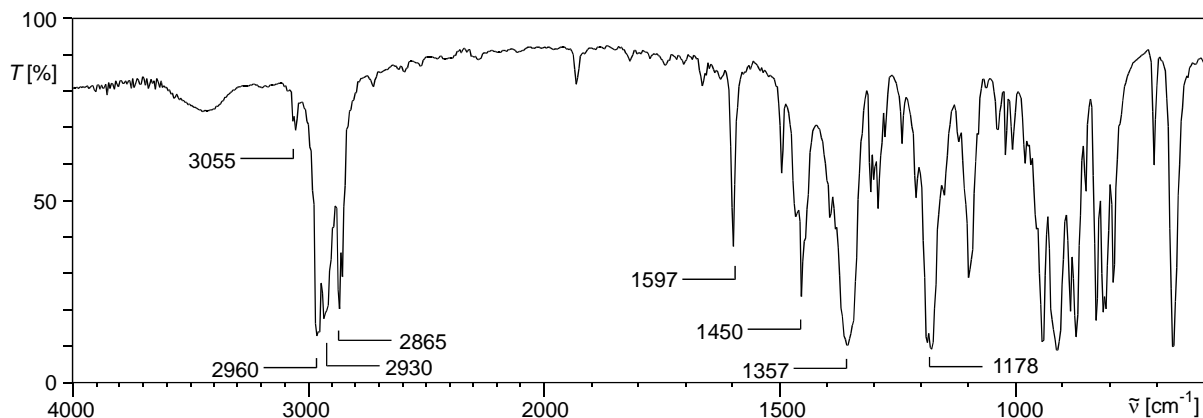
Auswertung des Versuchs

¹H-NMR-Spektrum von **4** (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.52$ (3 H), 0.82 (3 H), 0.87 (3 H), 0.73 – 1.05 (2 H), 1.16 (1 H), 1.30 – 1.49 (2 H), 1.57 – 1.69 (2 H), 1.89 (1 H), 2.13 (1 H), 2.43 (3 H), 4.39 (1 H), 7.31 (2 H), 7.89 (2 H).



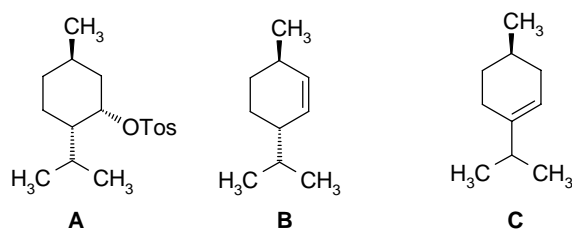
¹³C-NMR-Spektrum (75.5 MHz, CDCl₃) von **4**: $\delta = 15.3$ (CH₃), 20.9 (CH₃), 21.6 (CH₃), 21.9 (CH₃), 23.0 (CH₂), 25.5 (CH), 31.7 (CH), 33.8 (CH₂), 42.0 (CH₂), 47.6 (CH), 83.7 (CH), 127.7 (CH), 129.7 (CH), 134.9 (C), 144.3 (C).



IR-Spektrum von 4 (KBr):

* Bestimmen Sie den Drehwert von **4** (Lit.: $[\alpha]_D^{20} = -70^\circ$ ($c = 15$ in CHCl_3)^[2]).

* Formulieren Sie den zu **4** führenden Reaktionsmechanismus.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:

* Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich **A–C** ausschließen?

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Nach dieser Arbeitsvorschrift lassen sich primäre und sekundäre Alkohole umsetzen. Beim Umsatz kurzkettiger Alkohole entsteht in der Regel kein festes Produkt. In diesen Fällen müssen die ölig anfallenden Produkte im Ölpumpenvakuum aus einer Feststoffdestillationsapparatur destilliert werden.

DABCO ersetzt das toxische Pyridin, das bisher bei diesen Reaktionen eingesetzt wurde.^[1]

[1] S. Hünig, J. Hartung, R. Kreuer, M. Schwarz, H. Wenner, *Synthesis* **1997**, 1433–1438.

[2] W. Hüchel, C.-M. Jennewein, *Liebigs. Ann. Chem.* **1965**, 683, 100–117.