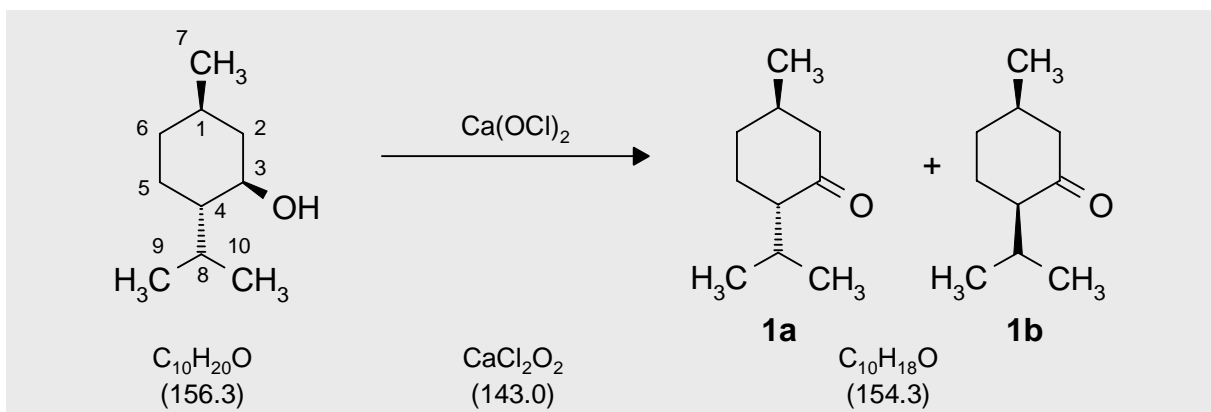


6.1.1.1 Oxidation von *1R,3R,4S*-Menthol mit Calciumhypochlorit zu *1R,4S*-Menthon (1a)



Arbeitsmethoden: Destillation, Drehwertbestimmung

Chemikalien

1R,3R,4S-Menthol

(-)-Menthol

Calciumhypochlorit (Gehalt ca. 65%)

Eisessig

tert-Butylmethylether

Natriumhydroxid

Schmp. 41–44 °C, Sdp. 215 °C, $[\alpha]_D^{20} = -48$ bis -50° ($c = 10$, Ethanol).
(Nummerierung entsprechend der Terpenomenklatur).

Verursacht **Verätzungen**. Sofort mit viel Wasser abspülen.

Sdp. 118 °C, $d = 1.05$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 15.4 hPa. Verursacht **schwere Verätzungen**.

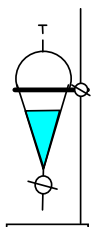
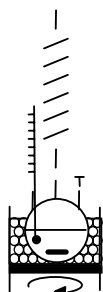
Sdp. 55 °C, $d = 0.74$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.

Verursacht **schwere Verätzungen**. Sofort mit viel Wasser abspülen.

Durchführung

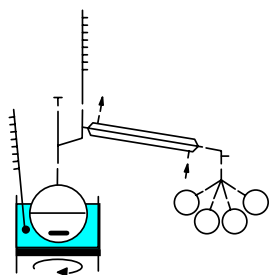
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Innenthermometer und Magnetrührstab werden zu 70.0 mmol (10.9 g) Menthol in 70 ml Eisessig und 10 ml Wasser unter Eiskühlung langsam 38.5 mmol (8.47 g) Calciumhypochlorit (Gehalt 65%) portionsweise zugegeben. Die Temperatur der Mischung soll 20 bis 25 °C nicht übersteigen, gegebenenfalls muss mit Eiswasser gekühlt werden. Nach Ende der Zugabe (Dauer etwa 1 h) wird noch 1 h bei Raumtemperatur, anschließend 30 min bei 60 °C weitergerührt, bis die Mischung beim Tüpfeln auf Iod-Stärke-Papier keine Blaufärbung mehr verursacht.



Isolierung und Reinigung

Zu der abgekühlten Mischung werden unter Rühren und Eiskühlung 100 ml 20proz. Natronlauge langsam zugegeben.¹ Die Mischung wird anschließend in einem 500 ml-Scheidetrichter auf 200 ml gesättigte Kochsalzlösung und etwa 100 g Eis gegossen. Es wird dreimal mit je 50 ml *tert*-Butylmethylether ausgeschüttelt ($\rightarrow \mathbf{E}_1$). Die vereinten organischen Phasen werden zweimal mit je 50 ml 2 M Natronlauge, anschließend zweimal mit je 30 ml Wasser ausgeschüttelt ($\rightarrow \mathbf{E}_1$) und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Absaugen vom Trockenmittel und Nachwaschen mit etwas *tert*-Butylmethylether ($\rightarrow \mathbf{E}_2$) wird das Lösungsmittel bei Normaldruck



abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{R}_1$), der ölige Rückstand (*Rohprodukt 1*) in eine kleine Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen überführt und bei reduziertem Druck fraktionierend destilliert, Destillationsrückstand ($\rightarrow \mathbf{E}_3$).

Führen Sie ein Destillationsprotokoll, Fraktionen mit gleichem Brechungsindex werden vereinigt. Ausbeute an **1**: 80–90%, Sdp. 66–67 °C/6 hPa, 90–92 °C/16 hPa, $n_D^{20}=1.4505$.

¹ Warum wird Natriumhydroxid zugegeben, was ist zu beobachten?

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

E₁: Wässrige Phasen mit organischen Verunreinigungen \rightarrow Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).

E₂: Trockenmittel \rightarrow Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

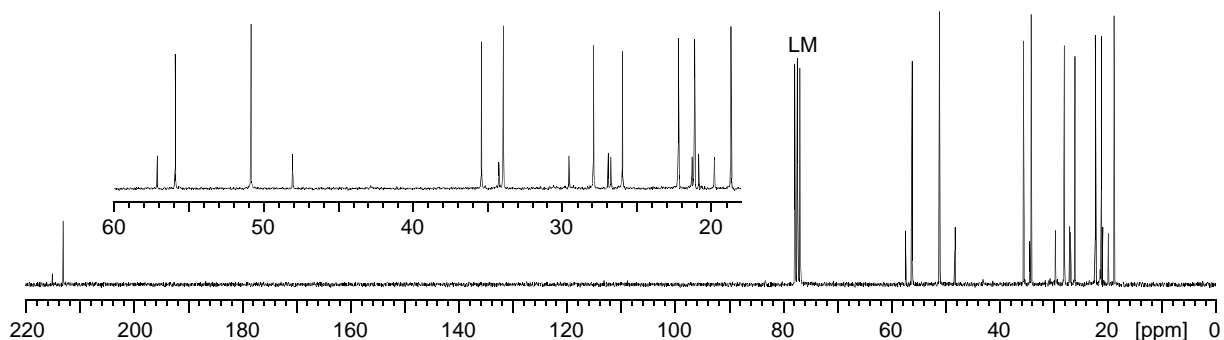
E₃: Destillationsrückstand in wenig Aceton lösen \rightarrow Entsorgung (RH).

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

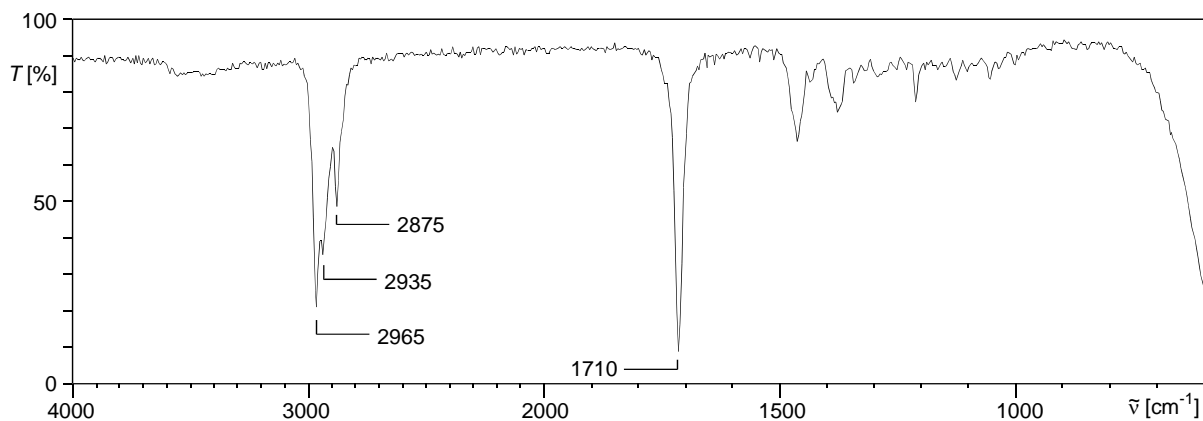
Auswertung des Versuchs

Das ¹H-NMR-Spektrum von **1** ist zu komplex für eine einfache Auswertung. Auf eine Abbildung wird hier verzichtet.

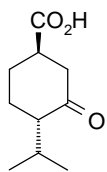
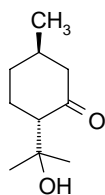
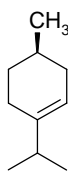
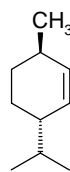
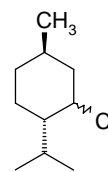
¹³C-NMR-Spektrum von **1** (62.9 MHz, CDCl₃): Es sind zwei Signalsätze im Verhältnis ca. 85:15 zu beobachten: Hauptprodukt **1a** δ = 18.69 ppm (CH₃), 21.13 (CH₃), 22.21 (CH₃), 25.96 (CH), 27.91 (CH₂), 33.95 (CH₂), 35.41 (CH), 50.85 (CH₂), 55.93 (CH), 212.07 (C); Nebenprodukt **1b** δ = 19.80 ppm (CH₃), 20.84 (CH₃), 21.30 (CH₃), 26.73 (CH), 26.91 (CH₂), 29.53 (CH₂), 34.22 (CH), 48.07 (CH₂), 57.13 (CH), 214.13 (C).



IR-Spektrum von **1** (Film):



- * Bei der Oxidation wird **1a** als Hauptprodukt, **1b** als Nebenprodukt gebildet. Erläutern Sie an Hand von Molekülmodellen, berücksichtigen Sie die Bedingungen der Aufarbeitung!
- * Bestimmen Sie den Drehwert von **1**: $[\alpha]_D^{20}$ (**1a**) = -28° (in Substanz).
- * Säurekatalysiert zeigt **1a** das Phänomen der Mutarotation. Erläutern Sie!
- * Formulieren Sie den zu **1** führenden Reaktionsmechanismus.
- * Formulieren Sie die partiellen Redoxgleichungen für die Oxidation zu **1**.

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:**A****B****C****D****E**

- * Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich A–E ausschließen?
- * Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Calciumhypochlorit^[1] wirkt wie Natriumhypochlorit.^[2] Sein Vorzug ist, dass es sich um ein stabiles und billiges Festprodukt handelt. Es ist insbesondere für die Oxidation sekundärer Alkohole zu Ketonen geeignet. Aldehyde können zu Carbonsäuren oxidiert werden. Zur Oxidation von Menthol mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ siehe Lit. [3].

- [1] S.O. Nwauka, P.M. Keehn, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 35, 3131–3134, 3135–3138; M. Schneider, J.-V. Weber, P. Faller, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 364–365; siehe auch H.G.O. Becker, *J. prakt. Chem.* **1995**, 337, 690–691.
- [2] G.A. Lee, H.H. Freedman, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 17, 1641–1644; R.V. Stevens, K.T. Chapman, H.N. Weller, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 2030–2032.
- [3] L.T. Sandborn in *Organic Syntheses Coll. Vol. 1* (Hrsg. H. Gilman, A.H. Blatt), J. Wiley & Sons, New York, **1941**, S. 340–341; H.C. Brown, C.P. Garg, K.-T. Liu, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 387–390.