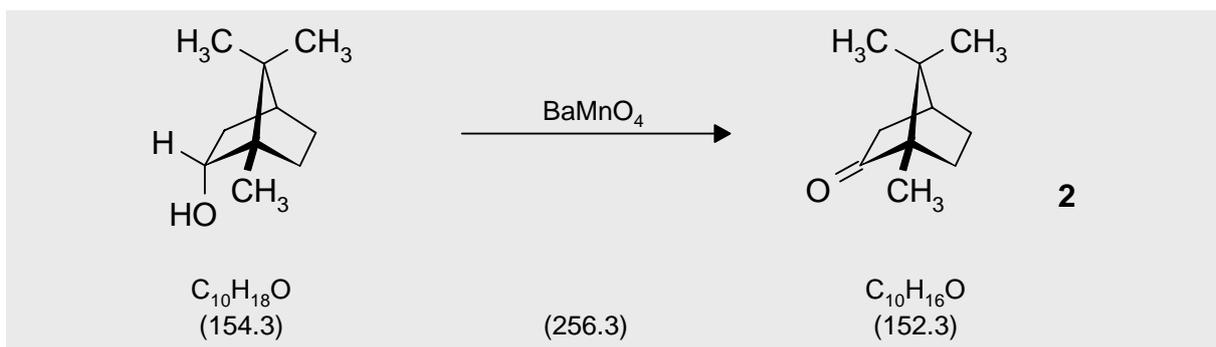


6.1.1.2 Oxidation von *1S*-Borneol mit Bariummanganat zu *1S*-Campher (2)

**Arbeitsmethoden:** Sublimation, Bestimmung des Drehwerts

**Chemikalien**

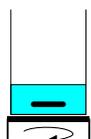
(-)-Borneol	Schmp. 208 °C, Sdp. 210 °C, $[\alpha]_D^{20} = -37.0$ ( $c = 5$ in EtOH).
[ <i>endo</i> -(1 <i>S</i> )-1,7,7-Trimethyl- bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol]	
Bariummanganat(VI)	Darstellung siehe unten. <b>Brandfördernd.</b>
Cyclohexan	Schmp. 6.5 °C, Sdp. 80 °C, $d = 0.78$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa.

**Herstellung von Bariummanganat****Chemikalien**

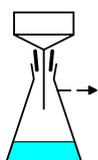
Kaliumpermanganat	$\text{KMnO}_4$ (158.0). <b>Brandfördernd.</b>
Bariumchlorid-dihydrat	$\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (244.3).
Natriumhydroxid	$\text{NaOH}$ (40.0) Verursacht <b>schwere Verätzungen</b> . Sofort mit viel Wasser abspülen.
Kaliumiodid	$\text{KI}$ (166.0).

**Durchführung**

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.



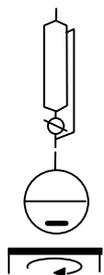
In einem 2 l-Becherglas mit Magnetrührstab gibt man unter Rühren zu einer Lösung von 0.20 mol (31.6 g) Kaliumpermanganat in 300 ml Wasser die Lösungen von 0.20 mol (48.9 g) Bariumchlorid-dihydrat in 300 ml Wasser, 0.20 mol (8.00 g) Natriumhydroxid in 100 ml Wasser und 25.0 mmol (4.15 g) Kaliumiodid<sup>1</sup> in 100 ml Wasser. Die Reaktionsmischung wird noch 15 Minuten auf ca. 80 °C erhitzt.

**Isolierung und Reinigung**

Nach dem Abkühlen wird das Bariummanganat auf einem großen Bücher-Trichter scharf abgesaugt ( $\rightarrow \text{E}_1$ ). Das Produkt wird in 300 ml Wasser gründlich aufgeschlämmt und wieder abgesaugt ( $\rightarrow \text{E}_1$ ). Diese Prozedur wird insgesamt 5mal wiederholt, bis das Waschwasser nur noch schwach violett gefärbt ist ( $\rightarrow \text{E}_1$ ). Zum Schluss wird das Produkt bei vermindertem Druck trocken gesaugt, dann trocknet man in einer Trockenpistole 4 h bei 120 °C, pulvert im Mörser und trocknet nochmals 4 h bei 120 °C in der Trockenpistole. Ausbeute 46.0 g (ca. 90 %) bläuliches Pulver.

<sup>1</sup> Formulieren Sie diese Umsetzung und stellen Sie die Redox-Partialgleichungen auf, erklären Sie die Stöchiometrie!

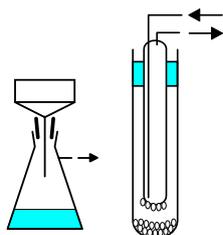
## Umsetzung von (-)-Borneol mit Bariummanganat



### Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 500 ml-Rundkolben mit Tropftrichter und Circulus-Magnetrührstab werden 0.10 mol (25.6 g) Bariummanganat in 100 ml Cyclohexan suspendiert und 25.0 mmol (3.86 g) (-)-Borneol in 20 ml Cyclohexan zugetropft. Diese Mischung wird 20 Stunden bei Raumtemperatur intensiv gerührt.



### Isolierung und Reinigung

Die Suspension wird über einen Büchnertrichter abgesaugt, der Filtrerrückstand noch zweimal mit je 50 ml Cyclohexan gewaschen ( $\rightarrow E_2$ ). Vom Filtrat wird zunächst das Lösungsmittel abdestilliert ( $\rightarrow R_1$ ), der Rückstand (*Rohprodukt*) wird bei vermindertem Druck durch Sublimation gereinigt ( $\rightarrow E_3$ ). Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Reinprodukts. Ausbeute an **2**: 60–70%, Schmp. 179 °C.

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

**E**<sub>1</sub>: Wässriges Filtrat mit anorganischen Salzen  $\rightarrow$  Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit Halogenid).

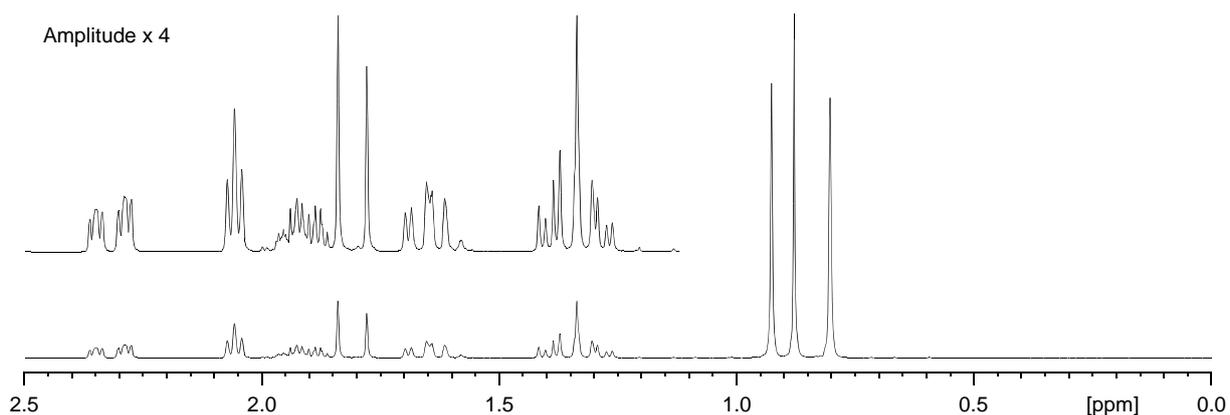
**E**<sub>2</sub>: Filtrerrückstand  $\rightarrow$  Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

**E**<sub>3</sub>: Sublimationsrückstand in wenig Aceton lösen  $\rightarrow$  Entsorgung (RH).

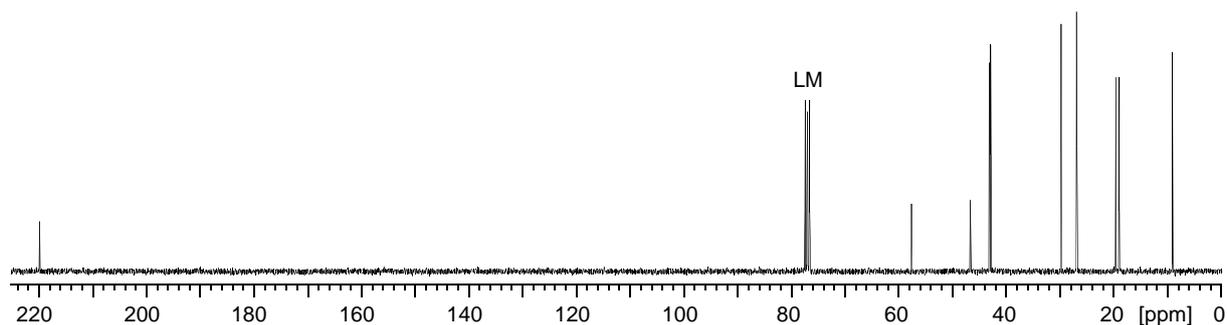
**R**<sub>1</sub>: Abdestilliertes Lösungsmittel  $\rightarrow$  Recycling (Cyclohexan).

### Auswertung des Versuchs

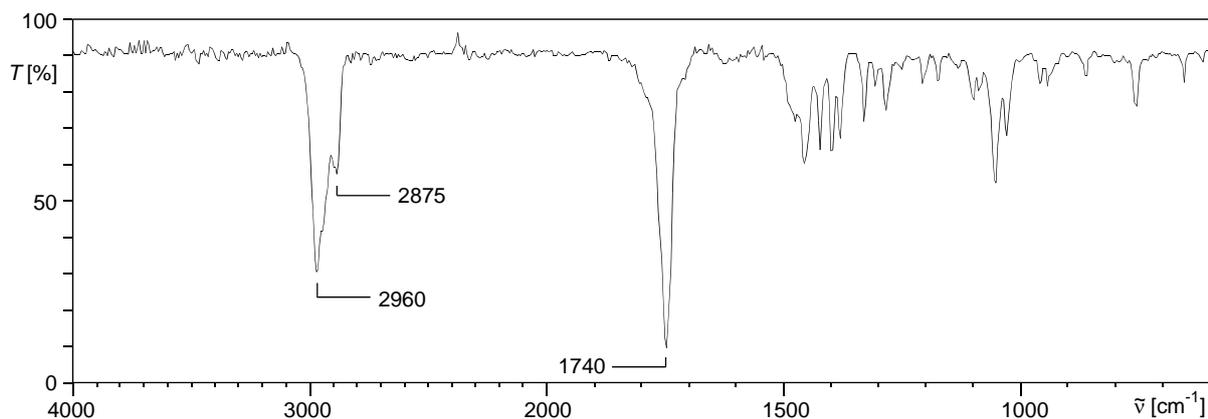
**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** von **2** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.80$  (3 H),  $0.88$  (3 H),  $0.93$  (3 H),  $1.25$ – $1.43$  (2 H),  $1.57$ – $1.71$  (1 H),  $1.84$  (1 H),  $1.81$ – $2.01$  (1 H),  $2.06$  (1 H),  $2.32$  (1 H).



**$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum** von **2** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.25$  ( $\text{CH}_3$ ), 19.14 ( $\text{CH}_3$ ), 19.78 ( $\text{CH}_3$ ), 27.05 ( $\text{CH}_2$ ), 29.91 ( $\text{CH}_2$ ), 43.04 ( $\text{CH}$ ), 43.29 ( $\text{CH}_2$ ), 46.79 (C), 57.69 (C), 219.68 (C).

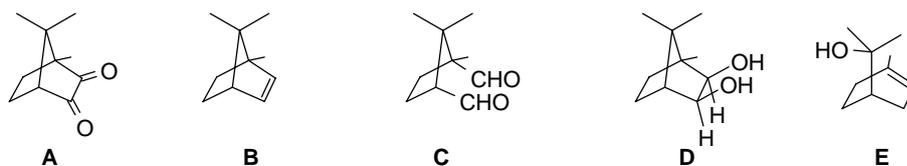


**IR-Spektrum** von **2** (Film):



- \* Bestimmen Sie den Drehwert von **2**, (Lit.:  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -44.2^\circ$  ( $c = 10$  in Ethanol)).
- \* Formulieren Sie die partiellen Redoxgleichungen für die Oxidation zu **2** ( $\text{Mn(VI)} \rightarrow \text{Mn(IV)}$ ).
- \* Welche Produkte sind bei der Umsetzung von Isoborneol (Strukturformel?) mit Bariummanganat zu erwarten?

**Weitere denkbare Reaktionsprodukte:**



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

### Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Bariummanganat ist ein generell einsetzbares Reagens für die Oxidation von primären und sekundären Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen, das Reagenz sollte allerdings frisch dargestellt werden. Da das Oxidans in großem Überschuss benötigt wird, empfiehlt sich diese Methode nur in besonderen Fällen, z. B. Umwandlung von 5-Hydroxymethylfurfural in Furan-2,5-dialdehyd. Zum Vergleich mit  $\text{MnO}_2$  als Oxidans siehe [2]. Mit Bariummanganat lassen sich auch Allylalkohole zu den entsprechenden Ketonen oxidieren, z.B. Retinol zu Retinal.<sup>[3]</sup>

[1] H. Firouzabadi, Z. Mostafavipoor. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 914–917.

[2] H. Firouzabadi, E. Ghaderi, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 839–840.

[3] J. Uenishi, R. Kawahama, O. Yonemitsu, A. Wada, M. Ito, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 334–336.