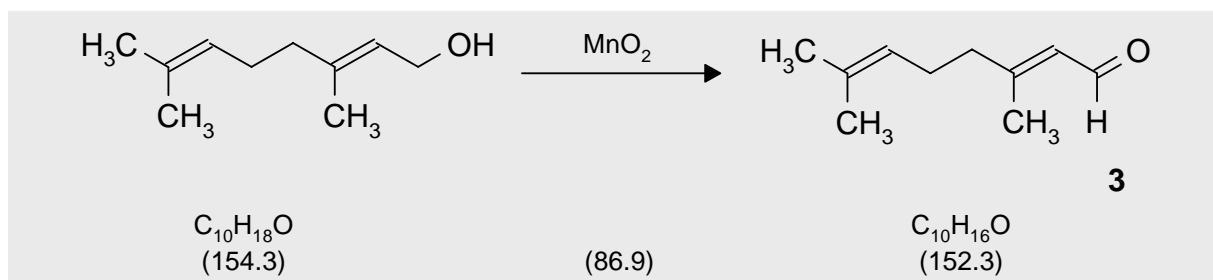


6.1.1.3 Oxidation von Geraniol mit aktivem Mangan(IV)-oxid zu Citral (3)

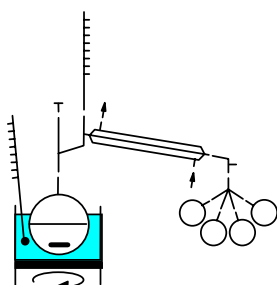
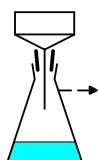
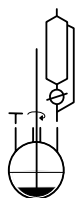


Arbeitsmethoden: Destillation, Gaschromatographie

Chemikalien

Geraniol (*trans*-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol)
 Cyclohexan
 Mangan(IV)-oxid
 (Braunstein, aktiv)

Sdp. 231–232 °C, $d = 0.89$ g/ml; es kann auch die billigere Qualität (ca. 5–10% *cis*-Isomeres, Nerol) eingesetzt werden.
 Sdp. 80 °C, $d = 0.78$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa.
 Das käufliche Produkt dieser Spezifikation kann eingesetzt werden.



Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 500-ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Tropftrichter werden bei Raumtemperatur 100 g aktiver Braunstein in 200 ml Cyclohexan suspendiert. Unter kräftigem Rühren wird nun die Lösung von 80 mmol (12.4 g, 13.9 ml) Geraniol¹ in 10 ml Cyclohexan zur Suspension zugegossen und anschließend noch 3 Stunden nachgerührt.²

Isolierung und Reinigung

Die Mischung wird auf einem Büchnertrichter abgesaugt, der Rückstand zweimal mit je 50 ml Cyclohexan nachgewaschen ($\rightarrow \mathbf{E}_1$). Vom Filtrat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{R}_1$). Das zurückbleibende Rohprodukt **3** wird in einer kleinen Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen bei vermindertem Druck fraktionierend destilliert. Führen Sie ein Destillationsprotokoll, Fraktionen mit gleichem Brechungsindex werden vereinigt (Destillationsrückstand $\rightarrow \mathbf{E}_2$). Ausbeute an **3**: 65–75%, Sdp. 102–104 °C/19 hPa.

¹ Diskutieren Sie die Stöchiometrie.

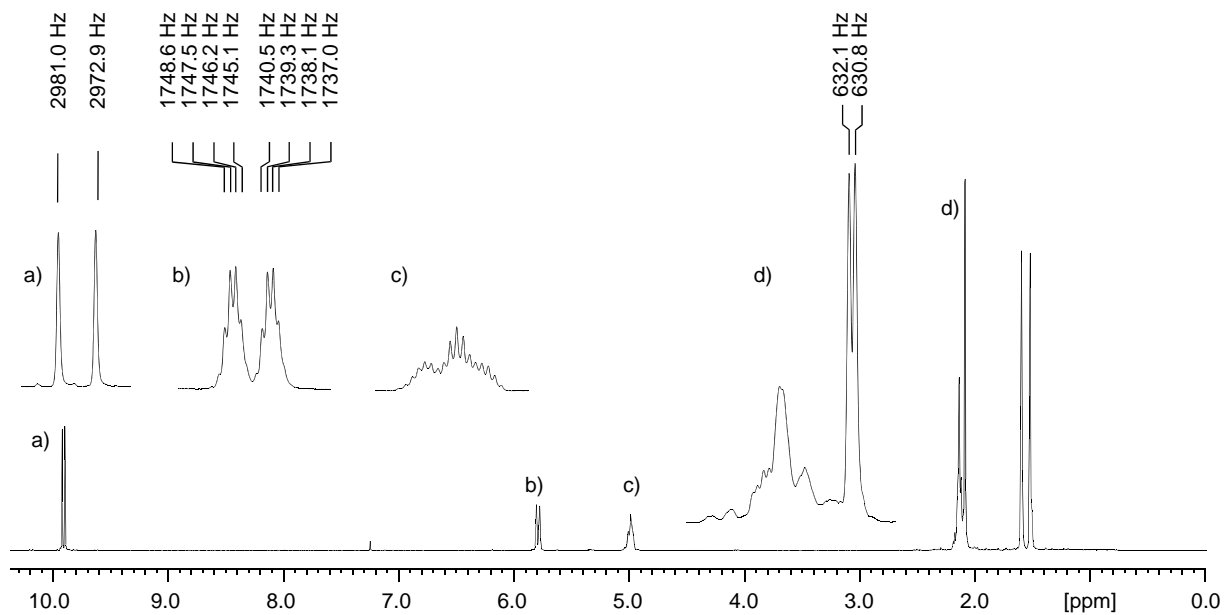
² Was ist zu beobachten, Geruch?

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

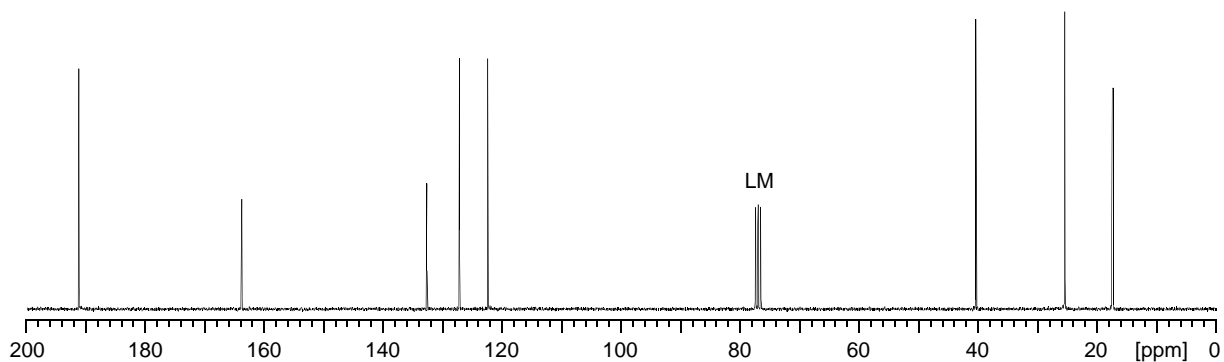
- \mathbf{E}_1 : Filtrerrückstand \rightarrow Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
 \mathbf{E}_2 : Destillationsrückstand in wenig Aceton lösen \rightarrow Entsorgung (RH).
 \mathbf{R}_1 : Abdestilliertes Lösungsmittel \rightarrow Recycling (Cyclohexan).

Auswertung des Versuchs

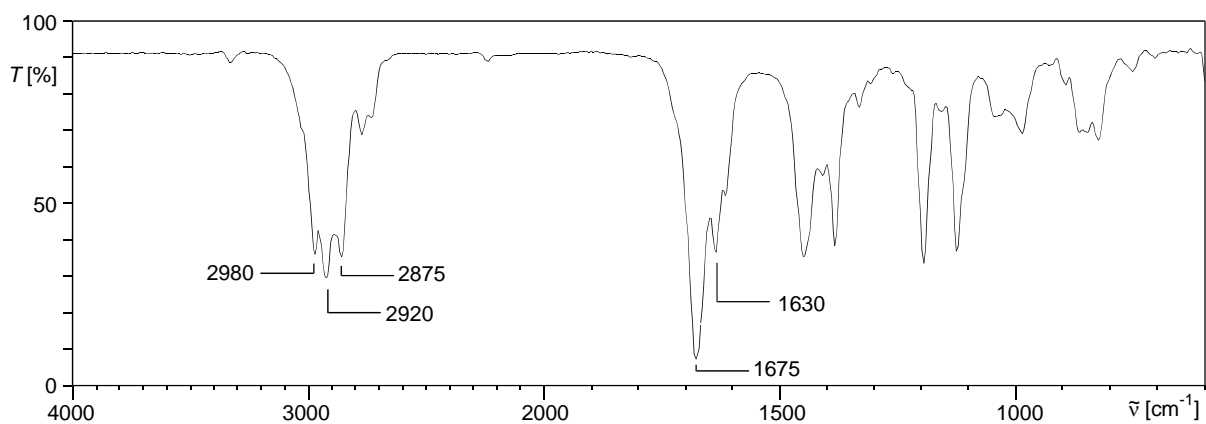
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.54$ (3 H), 1.61 (3 H), 2.10 (3 H), 2.10 – 2.22 (4 H), 4.94 – 5.07 (1 H), 5.81 (1 H), 9.92 (1 H).



$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **3** (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 17.52$ (CH_3), 17.67 (CH_3), 25.62 (CH_3), 25.67 (CH_2), 40.56 (CH_2), 122.55 (CH), 127.34 (CH), 132.81 (C), 163.94 (C), 191.28 (CH).



IR-Spektrum von **3** (Film):



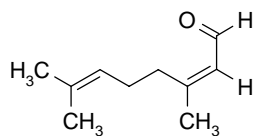
GC-Analyse:

Vom Edukt und Produkt wird ein GC aufgenommen. Bestimmen Sie daraus das *E/Z*-Verhältnis im Produkt bzw. Edukt, nehmen Sie dazu den Flächenfaktor 1 an. Welche Rückschlüsse auf den Reaktionsverlauf sind möglich?

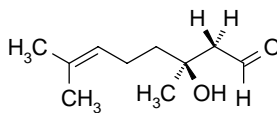
Säule: Carbowax 30 m, Säulentemperatur 150 °C, Injektortemperatur 200 °C, Trägergas Helium, Vordruck 170 kPa. Retentionszeiten: Nerol 9.01, Geraniol 10.83, Neral 6.33, Citral 7.55 (3).

- * Formulieren Sie die partiellen Redoxgleichungen für die Oxidation zu **3**.
- * Diskutieren Sie die Bedeutung des Geraniols in der Biosynthese von Terpenen, Carotinoiden und Steroiden.

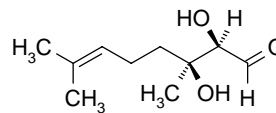
Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



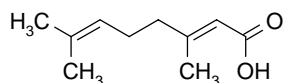
A (Neral)



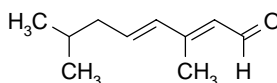
B



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

Aktives Mangan(IV)-oxid ist ein generell einsetzbares Reagens für die Oxidation von α,β -ungesättigten Alkoholen (auch Terpen- und Steroidalkoholen), α,β -ungesättigten Diolen, Benzylalkoholen und Acetylenalkoholen.^[1,2] Mit frisch gefälltem Mangan(IV)-oxid, das durch azeotropes Auskreisen von Wasser getrocknet wurde, lassen sich auch einfache primäre Alkohole zu Aldehyden, sek. Alkohole zu Ketonen oxidieren.^[3]

- [1] M. Harfenist, A. Bavley, W.A. Lazier, *J. Org. Chem.* **1954**, *19*, 1608–1616.
- [2] J.S. Pizey, *Synthetic Reagents, Vol. III*, **1974**, 154; siehe auch [Einführung Kap. 6.1.1](#).
- [3] I.M. Goldman, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1979–1981; A.J. Fatiadi, *Synthesis* **1976**, 65–104; siehe auch F.A. Carey, R.J. Sundberg, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 1373ff.