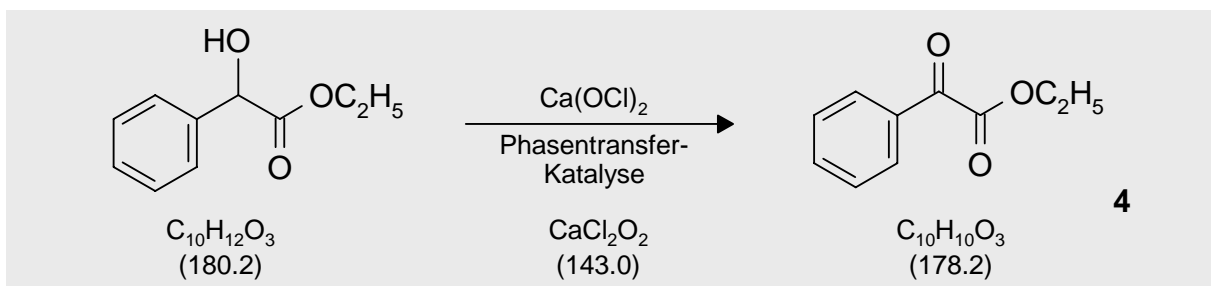


### 6.1.1.4 Oxidation von Mandelsäureethylester mit Calciumhypochlorit zu Phenylglyoxylsäureethylester (4)



**Arbeitsmethoden:** Destillation

#### Chemikalien

*rac*-Mandelsäureethylester

Calciumhypochlorit (Gehalt ca. 65%)

Adogen 464 (Aliquat 336)

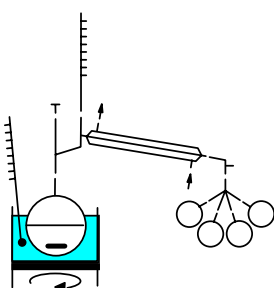
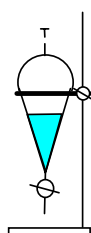
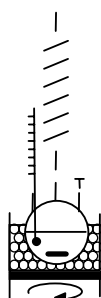
Cyclohexan

Schmp. 24–27 °C, Sdp. 253–255 °C.

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

Technisches Methyltrioctylammonium-chlorid (C<sub>25</sub>H<sub>54</sub>ClN, 404.2),  
Phasentransfer-Katalysator.

Sdp. 80 °C, *d* = 0.78 g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa.



#### Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Innenthermometer und Magnetrührstab werden 80 mmol (14.4 g) Mandelsäureethylester in 100 ml Cyclohexan und 80 ml Wasser suspendiert und mit 0.8 g Adogen 464 versetzt.<sup>1</sup> Unter Eiskühlung und kräftigem Rühren werden langsam 42 mmol (8.58 g) Calciumhypochlorit (Gehalt 65%) portionsweise zugegeben. Die Temperatur der Mischung soll dabei zwischen 20 und 25 °C liegen, gegebenenfalls muss mit einem Eis/Wasser-Bad gekühlt werden. Nach Ende der Zugabe (Dauer etwa 1 h) wird noch 1 h bei Raumtemperatur weitergerührt, anschließend 30 min bei 60 °C, bis die Mischung beim Tüpfeln auf Iod-Stärke-Papier keine Blaufärbung mehr zeigt.<sup>2</sup>

#### Isolierung und Reinigung

Die Reaktionsmischung wird in einen 500 ml-Scheidetrichter mit 200 ml gesättigter Kochsalzlösung und etwa 100 g Eis gegossen und dreimal mit je 50 ml Cyclohexan ausgeschüttelt. Die vereinten organischen Phasen werden mit 30 ml Wasser gewaschen (→ **E**<sub>1</sub>) und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Absaugen vom Trockenmittel (→ **E**<sub>2</sub>) wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert (→ **R**<sub>1</sub>). Der ölige Rückstand wird in einer kleinen Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten 25-ml-Vorlagekölbchen bei vermindertem Druck fraktionierend destilliert. Führen Sie ein Destillationsprotokoll, Fraktionen mit gleichem Brechungsindex werden vereinigt, Destillationsrückstand (→ **E**<sub>3</sub>). Ausbeute an **4**: 70–80%, Sdp. 128–130 °C/13 hPa.

<sup>1</sup> Erläutern Sie die Wirkung des Phasentransferkatalysators.

<sup>2</sup> Formulieren Sie!

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

**E**<sub>1</sub>: Wässrige Phasen mit organischen Verunreinigungen → Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RHal/Halogenid).

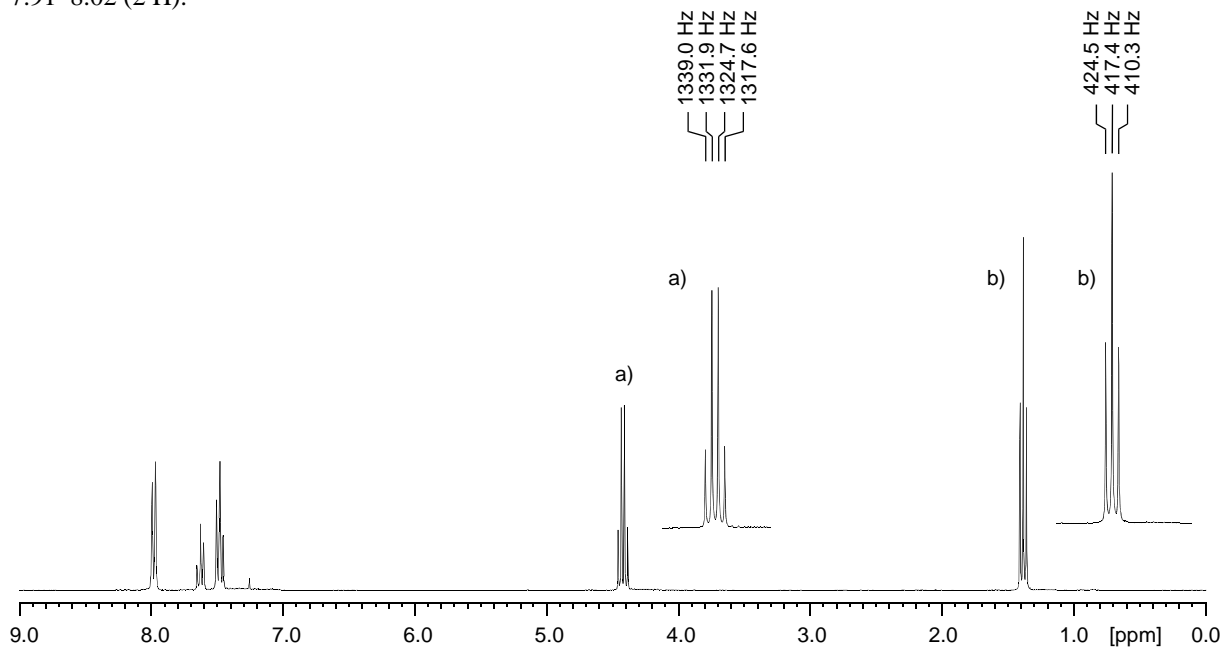
**E**<sub>2</sub>: Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

**E**<sub>3</sub>: Destillationsrückstand in wenig Aceton lösen → Entsorgung (RH).

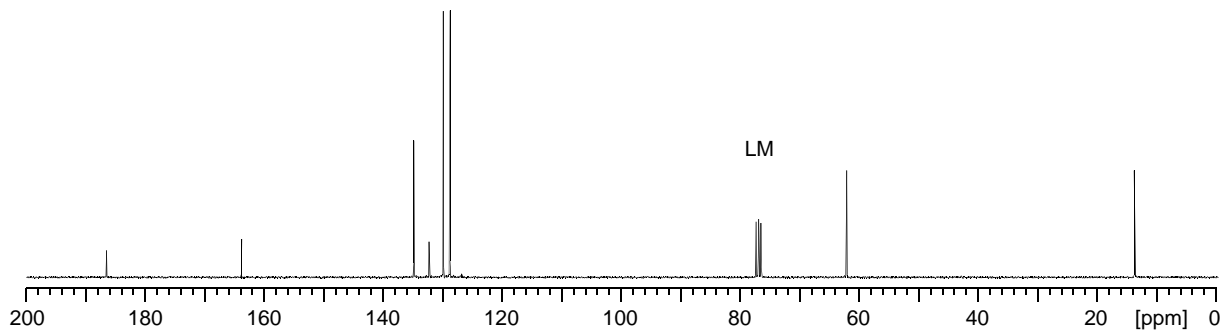
**R**<sub>1</sub>: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (Cyclohexan).

## Auswertung des Versuchs

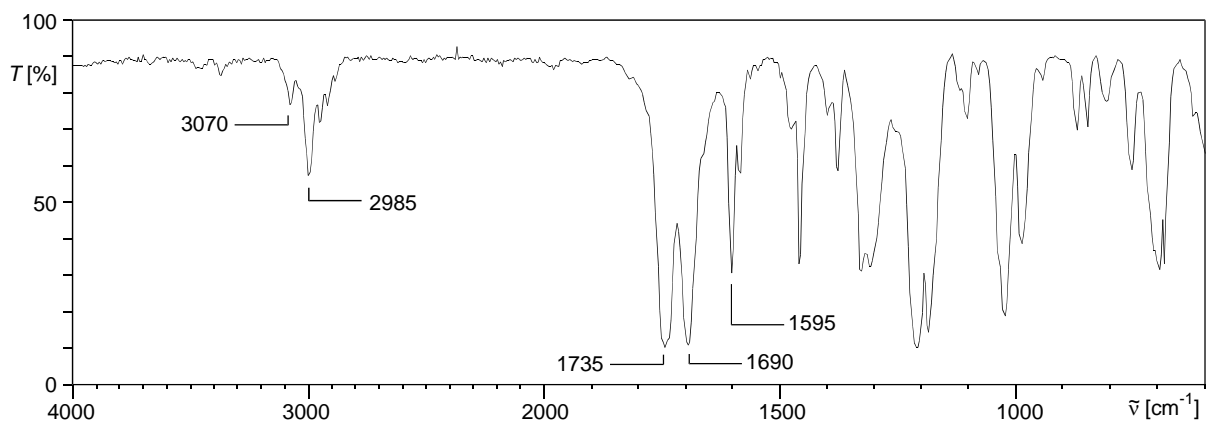
**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** von **4** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.39 (3 H), 1.42 (2 H), 7.44–7.53 (2 H), 7.59–7.67 (1 H), 7.91–8.02 (2 H).



**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum** von **4** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.12 (CH<sub>3</sub>), 62.38 (CH<sub>2</sub>), 128.93 (CH), 130.03 (CH), 132.41 (C), 134.97 (CH), 163.87 (C), 186.50 (C).

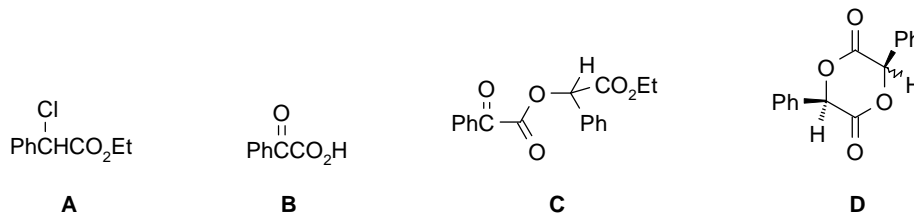


**IR-Spektrum** von **4** (Film):



- \* Formulieren Sie den zu **4** führenden Reaktionsmechanismus.
- \* Formulieren Sie die partiellen Redoxgleichungen für die Oxidation zu **4**.

#### Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



- \* Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–D** ausschließen?
- \* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

#### Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Die Reaktion kann auch analog mit Mandelsäuremethylester durchgeführt werden (Produkt: Phenylglyoxylsäuremethylester, Sdp. 138–140 °C/20 hPa). Calciumhypochlorit<sup>[1]</sup> wirkt wie Natriumhypochlorit.<sup>[2]</sup> 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 Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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.