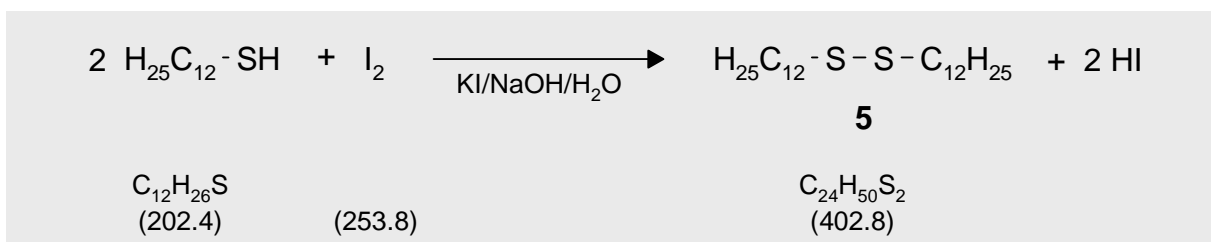


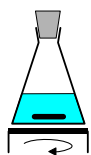
6.1.1.5 Oxidation von 1-Dodecanthiol mit Iod zu Bis(dodecyl)disulfid (5)



Arbeitsmethoden: Umkristallisation

Chemikalien

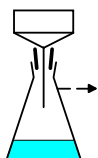
1-Dodecanthiol	Sdp. 269–273 °C, $d = 0.85$ g/ml.
Iod	Schmp. 114 °C, Dampfdruck bei 20 °C: 0.35 hPa, sublimiert bereits bei Raumtemperatur. Verursacht Verätzungen, Hautkontakt und Einatmen der Dämpfe vermeiden.
Kaliumiodid	
Natriumhydroxid	Verursacht schwere Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen.



Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

Zur Lösung von 25 mmol (5.06 g, 5.95 ml) 1-Dodecanthiol und 20 mg Kaliumiodid in 30 ml 15proz. Natriumhydroxidlösung¹ in einem angeklammerten 100 ml-Erlenmeyer-Kolben mit Magnetrührstab werden unter Rühren portionsweise 12.5 mmol (3.17 g) Iod (Abwiegen des Iods in einem verschlossenen, tarierten Reagensglas!) innerhalb von 2 h zugegeben.² Anschließend wird der Kolben verschlossen und über Nacht bei Raumtemperatur weiter gerührt.



Isolierung und Reinigung

Das ausgefallene Produkt wird auf einem Büchnertrichter abgesaugt, der Rückstand zweimal mit je 25 ml eiskaltem Wasser gewaschen ($\rightarrow \mathbf{E}_1$). Man trocknet im Exsikkator über Kieselgel bei Normaldruck. Ausbeute und Schmelzpunkt des *Rohprodukts* werden bestimmt.

Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere die Löslichkeit:

- Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24.3)/Wasser ($\rightarrow \mathbf{E}_2$)
- Aceton (Sdp. 56 °C, DK 20.7) ($\rightarrow \mathbf{E}_3$)
- Cyclohexan (Sdp. 80 °C, DK 2) ($\rightarrow \mathbf{E}_3$)

Zur Reinigung wird aus Ethanol/Wasser umkristallisiert und im Exsikkator über Kieselgel bei Normaldruck getrocknet ($\rightarrow \mathbf{E}_2$). Ausbeute und Schmelzpunkt des umkristallisierten Reinprodukts? Ausbeute an **5**: 70–75%, Schmp. 33–34 °C.

¹ Warum ist das 1-Dodecanthiol in Natronlauge löslich?

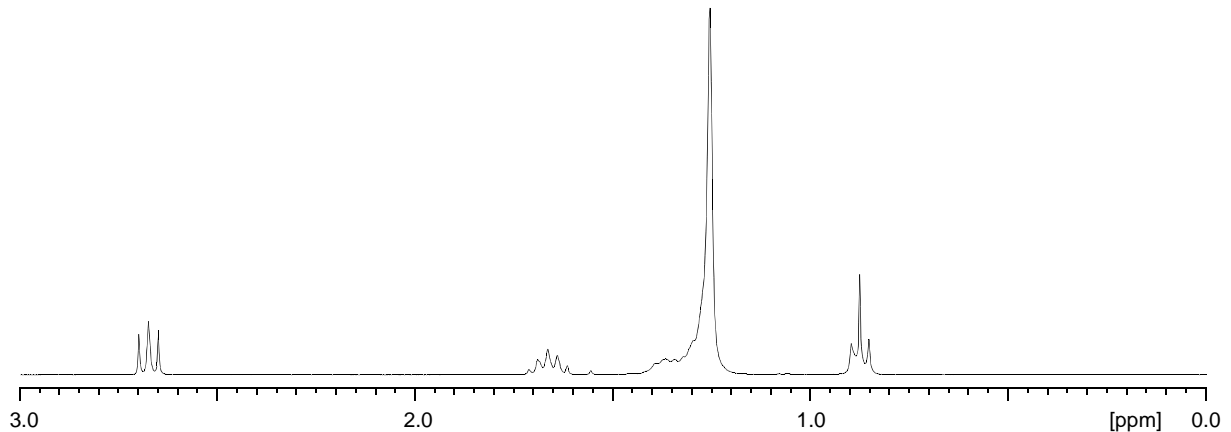
² Was ist zu beobachten?

Hinweise zur Entsorgung (E)

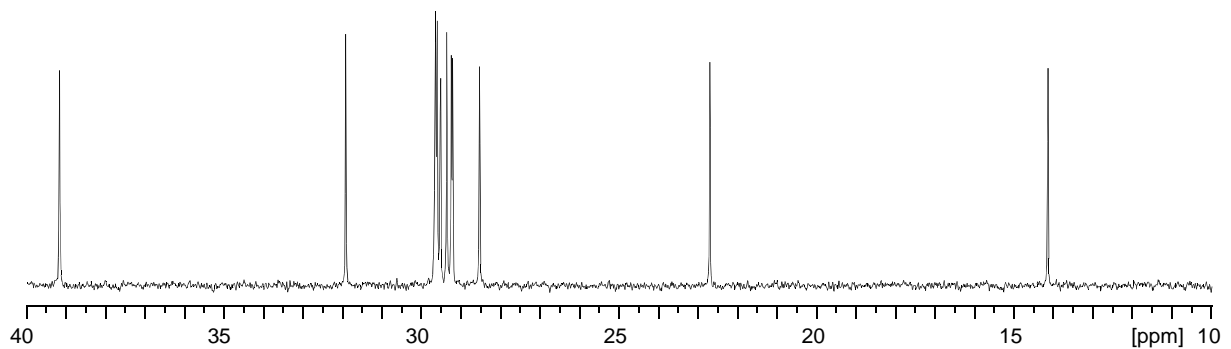
- \mathbf{E}_1 : Wässrige Phasen mit organischen Verunreinigungen \rightarrow Entsorgung (H_2O mit RHal/Halogenid).
- \mathbf{E}_2 : Wässrige Mutterlauge \rightarrow Entsorgung (H_2O mit RH).
- \mathbf{E}_3 : Organische Mutterlauge \rightarrow Entsorgung (RH).

Auswertung des Versuchs

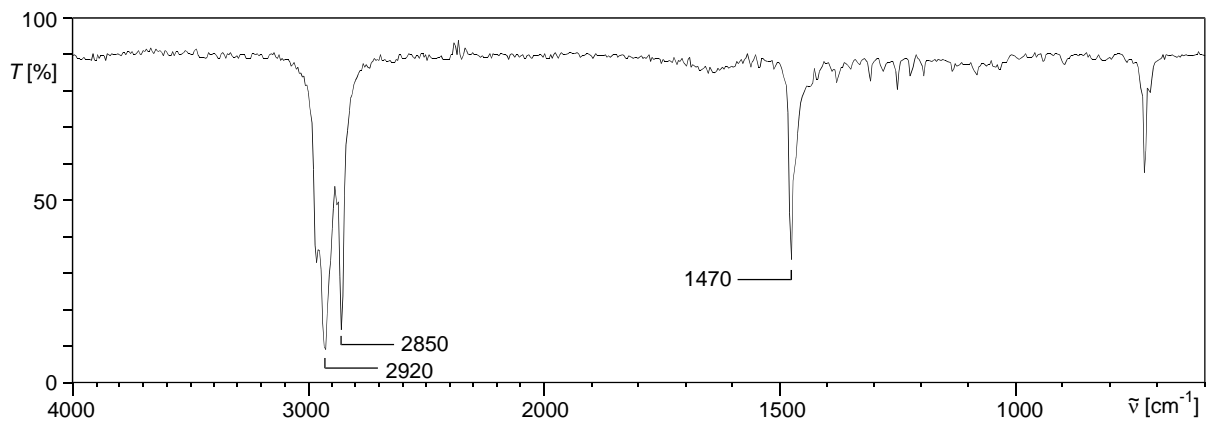
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5** (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88$ (6 H), 1.20–1.44 (36 H), 1.67 (4 H), 1.68 (4 H).



$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **5** (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.18$ (CH_3), 22.74 (CH_2), 28.59 (CH_2), 29.25 (CH_2), 29.29 (CH_2), 29.40 (CH_2), 29.56 (CH_2), 29.65 (CH_2), 29.69 (CH_2), 29.70 (CH_2), 31.96 (CH_2), 39.21 (CH_2).

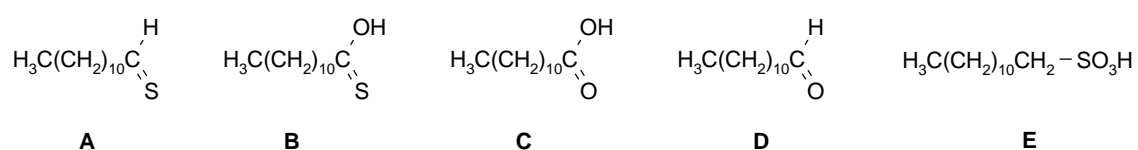


IR-Spektrum von **5** (Film):



- * Formulieren Sie den zu **5** führenden Mechanismus.
- * Formulieren Sie die partiellen Redoxgleichungen für die Oxidation zu **5**.

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

Thioalkohole (Mercaptane) werden leicht zu Disulfiden oxidiert. Die am häufigsten eingesetzten Oxidantien sind Wasserstoffperoxid,^[1] Luftsauerstoff (in Gegenwart von Base),^[2] DMSO/Iod,^[3] Brom/Phasentransferkatalyse,^[4] Natriumperborat.^[5]

In der Biologie spielt die Bildung von Disulfiden in dem Redoxsystem Cystein \rightleftharpoons Cystin eine essentielle Rolle. Die Bildung der Disulfidbrücke in einkettigen Peptiden führt zu monocyclischen Proteinen (Oxytocin, Vasopressin). Mehrkettige Proteine werden über intermolekulare Disulfidbrücken konformativ stabilisiert (Insulin, Trypsin, Immunoglobuline).

[1] B.J. Evans, J.T. Doi, W.K. Musker, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2337–2344

[2] T.J. Wallace, A. Schriesheim, W. Bartok, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1311–1314

[3] W.E. Fristad, J. R. Peterson, *Synth. Comm.* **1985**, *15*, 1–5.

[4] J. Drabowicz, M. Mikocayczyk, *Synthesis* **1980**, 32–34.

[5] A. McKillop, D. Koyuncu, A. Krief, W. Dumont, P. Renier, M. Trabelsi, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5007–5010.