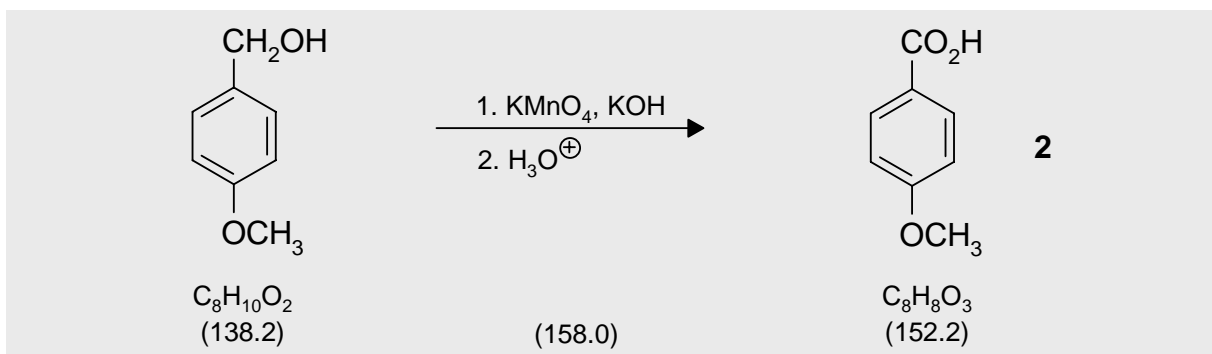


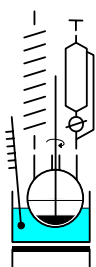
6.1.2.2 Oxidation von 4-Methoxybenzylalkohol mit Kaliumpermanganat zu 4-Methoxybenzoesäure (2)



Arbeitsmethoden: Umkristallisation

Chemikalien

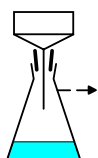
4-Methoxybenzylalkohol	Schmp. 23–26 °C, Sdp. 259 °C, $d = 1.11 \text{ g/ml}$.
Kaliumpermanganat	Brandfördernd.
Kaliumhydroxid	Verursacht schwere Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen.



Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 500 ml-3-Halskolben mit KPG-Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter werden 25.0 mmol (3.46 g) 4-Methoxybenzylalkohol zusammen mit 1.5 g Kaliumhydroxid in 70 ml Wasser suspendiert. Bei Raumtemperatur wird unter kräftigem Rühren langsam eine Lösung von 34 mmol (5.37 g) Kaliumpermanganat in 150 ml Wasser zugetropft.¹ Anschließend wird noch 30 min auf 80–90 °C erhitzt, bis die violette Farbe des Permanganats verschwunden ist.

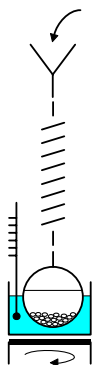


Isolierung und Reinigung

Die noch heiße Mischung wird über einen Büchnertrichter mit Filterhilfe abgesaugt und mit 50 ml heißem Wasser nachgewaschen (Filterrückstand → **E**₁). Die vereinigten Filtrate werden mit halbkonz. Salzsäure angesäuert und langsam abgekühlt, zuletzt im Eisbad. Das ausgeschiedene, kristalline Produkt wird abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen (Filtrat → **E**₂), lufttrocken gesaugt und im Exsikkator über Kieselgel bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohprodukts.

Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel (→ **E**₃) und protokolliere die Löslichkeit:

- Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24.3)
- Essigsäureethylester (Sdp. 77 °C, DK 6.0)
- Methylcyclohexan (Sdp. 101 °C, DK 2)



Zur Reinigung wird das Produkt aus Methylcyclohexan umkristallisiert und im Exsikkator bei vermindertem Druck getrocknet (Mutterlauge → **E**₃). Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des umkristallisierten Reinprodukts. Ausbeute an **2**: 60–65%, Schmp. 179–180 °C.

¹ Was ist zu beobachten?

Hinweise zur Entsorgung (E)

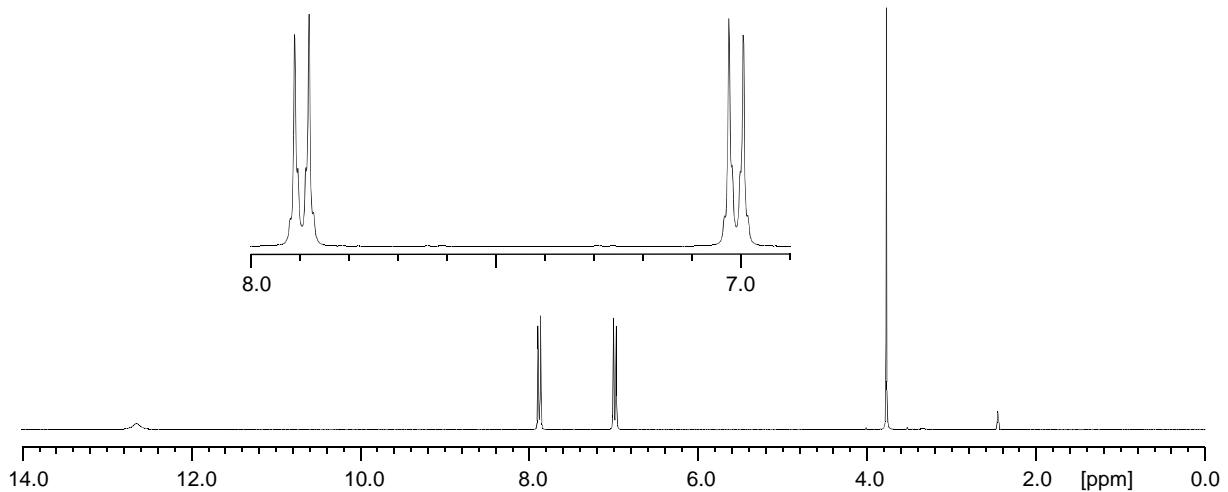
E₁: Filtrerrückstand (Braunstein) → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

E₂: Saures Filtrat mit organischen Verunreinigungen, nach Neutralisation mit NaOH → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).

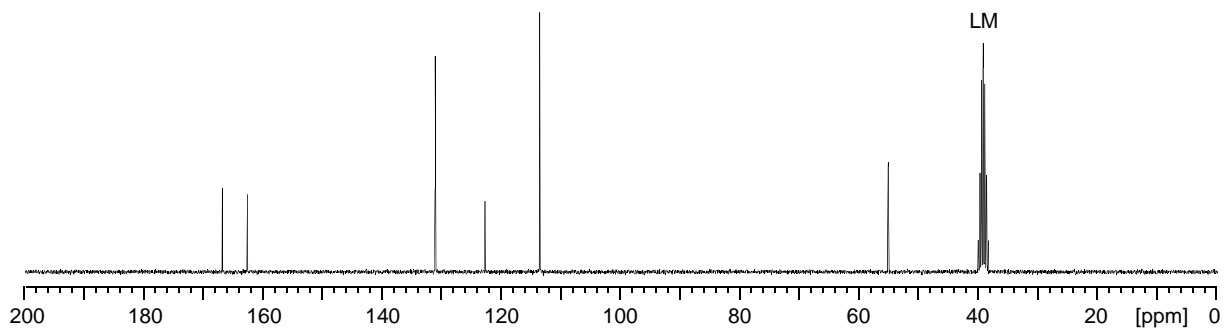
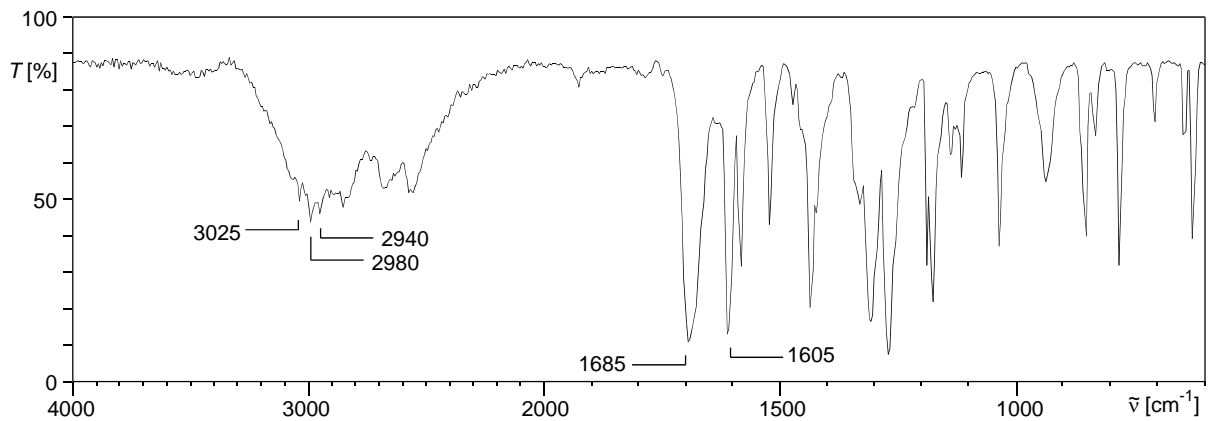
E₃: Mutterlauge → Entsorgung (RH).

Auswertung des Versuchs

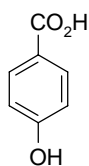
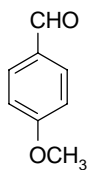
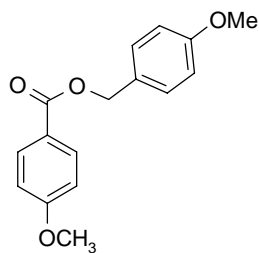
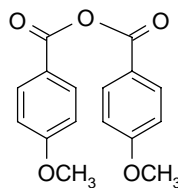
¹H-NMR-Spektrum von **2** (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 3.81 (3 H), 6.97–7.07 (2 H), 7.83–7.95 (2 H), 12.63 (1 H).



¹³C-NMR Spektrum von **2** (75.5 MHz, DMSO-d₆): δ = 55.29 (CH₃), 113.68 (CH), 122.85 (C), 131.23 (CH), 162.72 (C), 166.91 (C).

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

* Formulieren Sie den zu **2** führenden Mechanismus. Diskutieren Sie die partiellen Redoxgleichungen.

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

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

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Literatur auf der dieser Versuch beruht.^[1] Mit Zusatz von Natriumstearat kann die Umsetzung bei niedrigeren Temperaturen (50 °C) durchgeführt werden.^[2] Die Reaktion wurde auch unter Phasentransfer-Katalyse (KMnO₄, wässr. NaOH, Benzyltriethylammoniumchlorid in Benzol) mit sehr guten Ausbeuten beschrieben.^[3]

[1] G.R. Sprengling, J.H. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 1982–1985.

[2] J. Branko; *Can. J. Chem.* **1989**; 67, 1381–1383.

[3] K.S. Kim, S. Chung, I.H. Cho, C.S. Hahn, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 2559–2569.