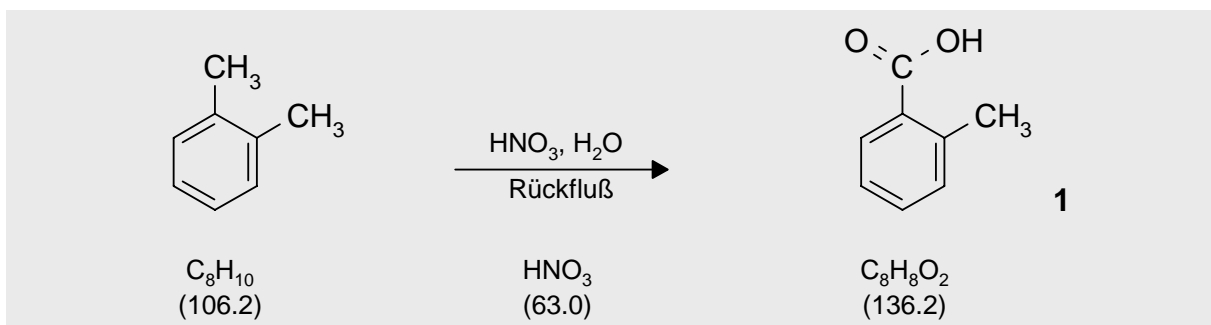


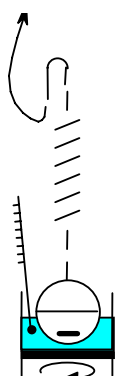
### 6.1.4.1 Oxidation von *o*-Xylol mit konzentrierter Salpetersäure zu 2-Methylbenzoesäure (1)



**Arbeitsmethoden:** Umkristallisation

#### Chemikalien

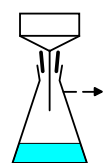
<i>o</i> -Xylol	Sdp. 144 °C, $d = 0.88$ g/ml.
Salpetersäure konz. (65 Gew.-%)	Sdp. 121 °C, Verursacht <b>schwere Verätzungen</b> und Gelbfärbung der Haut (Xanthoproteinreaktion). Sofort mit viel Wasser abspülen. Feuergefahr bei Kontakt mit brennbaren Stoffen.
Cyclohexan	Sdp. 80 °C, $d = 0.78$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 104 hPa.
Ethanol	Sdp. 78 °C, $d = 0.79$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa.
Aktivkohle	



#### Durchführung

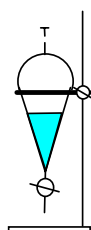
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 250-ml Rundkolben mit Magnetrührstab und aufgesetzten Intensivkühler mit Ableitungsschlauch hinter die Abzugsprallwand<sup>1</sup> werden 55 ml Wasser, 0.40 mol (38.8 g, 27.7 ml) konz. Salpetersäure (Gehalt beachten!) und 0.10 mol (10.6 g, 12.1 ml) *o*-Xylol im Ölbad 55 Stunden (Nachraum!) unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, während dieser Zeit setzt sich ein öliges Produkt am Boden ab.<sup>2</sup>

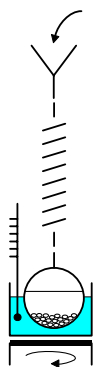


#### Isolierung und Reinigung

Die heiße Mischung wird in einem 500 ml-Becherglas auf etwa 50 g Eis gegossen. Das in der Kälte kristallin erstarrende Produkt wird über einen Büchnertrichter abgesaugt (Filtrat → **E<sub>1</sub>**), in 50 ml kaltem Wasser suspendiert und erneut abfiltriert (→ **E<sub>1</sub>**). Das Produkt wird in 50 ml 2 M Natronlauge gelöst<sup>3</sup> und mit 20 ml Cyclohexan extrahiert<sup>4</sup> (organische Phase → **E<sub>2</sub>**). Die wässrige Phase wird mit Aktivkohle (etwa 1–2 g) in einem 100-ml-Erlenmeyerkolben auf dem Wasserbad erhitzt<sup>5</sup> und filtriert. Das klare Filtrat wird nun unter kräftigem Rühren mit einem Glasstab auf 10 ml konz. Salzsäure gegossen.<sup>3</sup> Man filtriert den Niederschlag über einen Büchner-Trichter ab, wäscht mit kaltem Wasser nach (Filtrat → **E<sub>1</sub>**) und saugt lufttrocken. Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohprodukts?



Zur Reinigung wird das Rohprodukt in einem 50 ml Rundkolben mit Rückflusskühler in etwa 15 ml Ethanol gelöst und mit 0.5–1.0 g Aktivkohle<sup>5</sup> 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Man filtriert über einen Büchnertrichter (zuvor Filter mit Ethanol anfeuchten und fest ansaugen!)<sup>6</sup> (→ **E<sub>3</sub>**) und versetzt die 55–60 °C warme ethanolische Lösung langsam mit etwa 15 ml Wasser derselben Temperatur.



Nach dem Abkühlen stellt man 30 min in ein Eisbad, saugt das kristalline Produkt ab, wäscht mit wenig kaltem 50proz. Ethanol nach (Filtrat  $\rightarrow$  E<sub>1</sub>) und trocknet im Exsikkator über Kieselgel bis zur Gewichtskonstanz. Ausbeute und Schmelzpunkt des *Reinprodukts 1* werden bestimmt (Lit. Schmp. 101–103 °C).

- 1 Welche Farbe haben die entweichenden Gase, erläutern Sie!
- 2 Was könnte dieser Bodensatz sein?
- 3 Begründen Sie diese Aufarbeitungsschritte!
- 4 Welchen Sinn hat das Ausschütteln mit Cyclohexan?
- 5 Was bewirkt die Aktivkohle?
- 6 Warum ist diese Maßnahme sinnvoll?

### Hinweise zur Entsorgung (E)

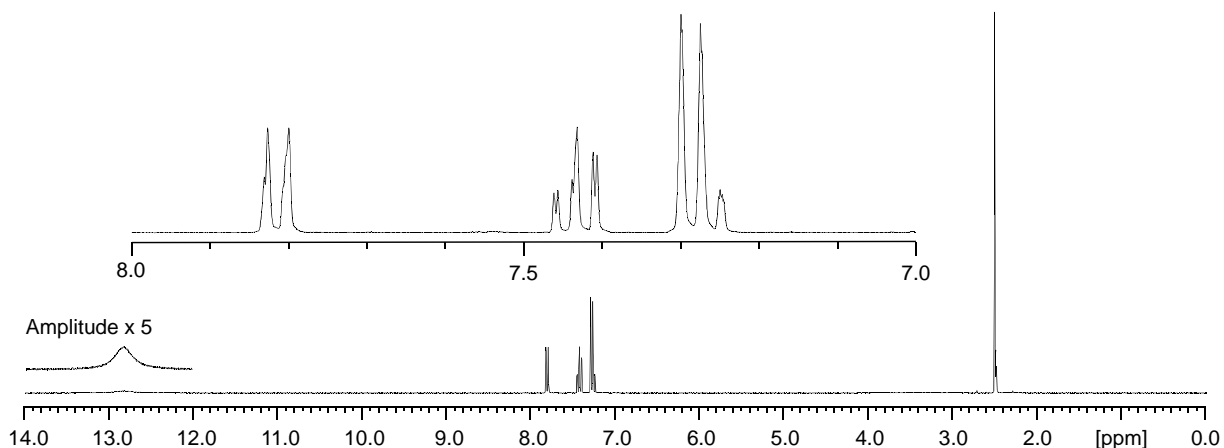
E<sub>1</sub>: Wässrige Lösung mit organischen Verunreinigungen: Nach Neutralisation  $\rightarrow$  Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RH).

E<sub>2</sub>: Organischer Extrakt  $\rightarrow$  Entsorgung (RH).

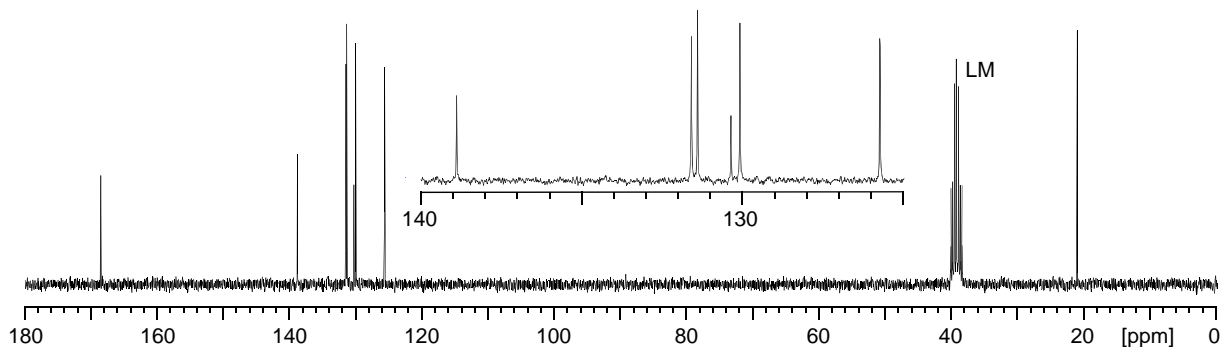
E<sub>3</sub>: Filter und Filtrückstand  $\rightarrow$  Entsorgung (Org. Feststoffe).

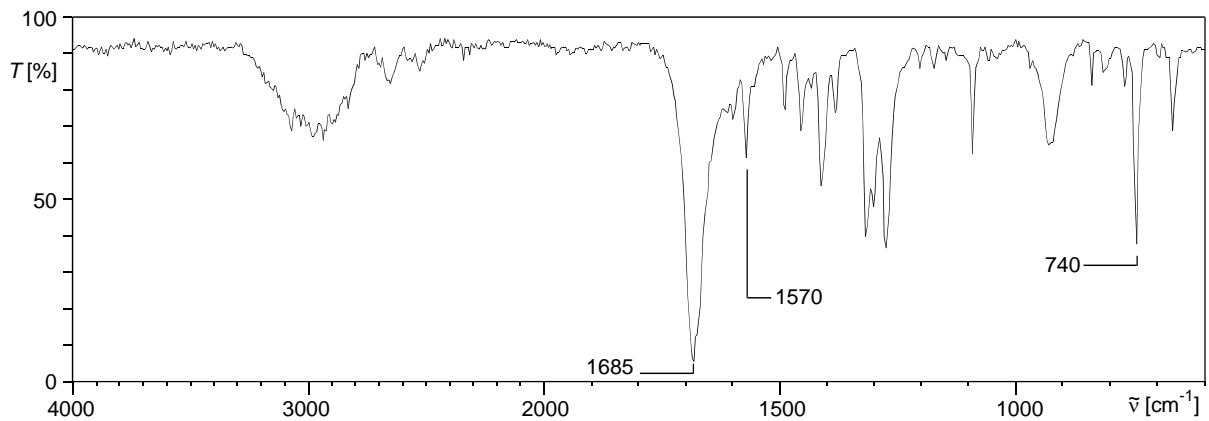
### Auswertung des Versuchs

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 2.51$  (3 H), 7.23–7.32 (2 H), 7.43 (1 H), 7.81 (1 H), 12.83 (1 H).

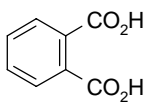
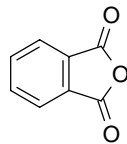
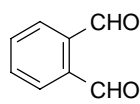
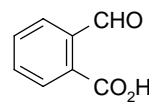
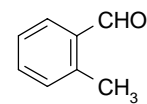


<sup>13</sup>C-NMR Spektrum von **1** (75.5 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 21.15$  (CH<sub>3</sub>), 125.72 (CH), 130.07 (CH), 130.35 (C), 131.38 (CH), 131.58 (CH), 138.88 (C), 168.58 (C).



**IR-Spektrum von 1 (KBr):**

- \* Formulieren Sie den zu **1** führenden Mechanismus.
- \* Formulieren Sie die partiellen Redoxgleichungen für die Bildung von **1** aus *o*-Xylol mit Salpetersäure.
- \* Weisen Sie die Bildung der Carbonsäure chemisch nach.

**Weitere denkbare Reaktionsprodukte:****A****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**

H.E. Zaugg, R.T. Rapala in *Organic Syntheses Coll. Vol. 3* (Hrsg. E.C. Horning), J. Wiley & Sons, New York, **1955**, S. 820–822; zur Oxidation von *o*-Chlortoluol zu *o*-Chlorbenzoesäure mit  $\text{KMnO}_4$  siehe H.T. Clarke, E.R. Taylor in *Organic Syntheses Coll. Vol. 2* (Hrsg. A.H. Blatt), J. Wiley & Sons, New York, **1943**, S. 135–136.