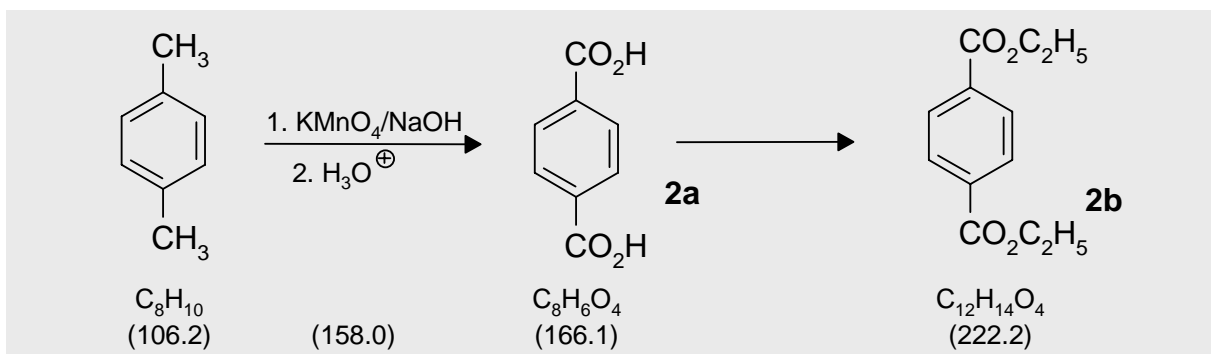


6.1.4.2 Oxidation von *p*-Xylol mit Kaliumpermanganat zu Terephthalsäure (2a) und Veresterung zu Terephthalsäurediethylester (2b)



Arbeitsmethoden: Trocknung durch azeotrope Destillation, Sublimation, Umkristallisation

Oxidation von *p*-Xylol mit Kaliumpermanganat zu Terephthalsäure (2a)

Chemikalien

<i>p</i> -Xylol	Schmp. 13 °C, Sdp. 138 °C, <i>d</i> = 0.86 g/ml.
Kaliumpermanganat	Brandfördernd.
Konz. Salzsäure	38proz., <i>d</i> = 1.19 g/ml. Verursacht schwere Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen
Natronlauge	Verursacht schwere Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen.
Natriumhydrogensulfit-Lösung	

Durchführung

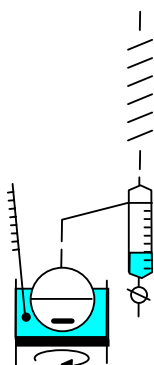
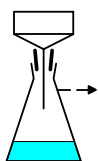
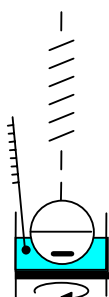
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

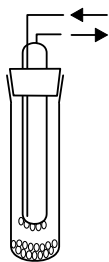
In einem 500 ml-Rundkolben mit Magnetrührstab und Rückflusskühler wird unter Rühren eine Mischung aus 40 mmol (4.25 g, 4.94 ml) *p*-Xylol, 200 ml Wasser, 20 ml 2 M Natronlauge und 0.16 mol (25.3 g) Kaliumpermanganat langsam zum Sieden erhitzt, bis die violette Farbe des Permanganats verschwunden ist (3–4 h).¹

Isolierung und Reinigung

Der ausgefallene Niederschlag² wird auf einem Büchnertrichter mit Filterhilfe (z.B. Celite) abgesaugt und noch zweimal mit je 20 ml heißem Wasser ausgewaschen. Wenn das Filtrat nicht klar ist, wird nochmals über den abfiltrierten Niederschlag abgesaugt (→ **E**₁). Falls das Filtrat nicht farblos ist, versetzt man mit wenig gesättigter Natriumdisulfit- oder Natriumhydrogensulfit-Lösung.³ Nach Ansäuern mit 2 M Schwefelsäure⁴ fällt die Terephthalsäure (**2a**) nach 20 min. Stehen im Eisbad aus. Es wird über einen Büchnertrichter abgesaugt und mit wenig Eiswasser nachgewaschen (Filtrat → **E**₂). Der Filtrerrückstand wird in 120 ml 2 M Natronlauge gelöst, man filtriert, säuert das Filtrat erneut mit konz. Salzsäure an, kühlt im Eisbad, saugt ab und wäscht mit Eiswasser nach⁵ (Filtrat → **E**₂).

Die rohe Terephthalsäure (**2a**) wird zur Entfernung des Wassers in einem 100 ml Rundkolben mit 40 ml Cyclohexan versetzt und am Wasserabscheider durch azeotrope Destillation getrocknet. Nach dem Abkühlen wird das wasserfreie Rohprodukt über einem Büchnertrichter abgesaugt (Filtrat → **R**₁), Reste des Cyclohexans werden im Vakuum abgezogen. Ausbeute





und Schmelzpunkt (Kupferblock) des *Rohprodukts* werden bestimmt. Rohausbeute an **2a**: 70–80%.

Eine kleine Probe des *Rohprodukts* wird bei vermindertem Druck sublimiert (0.1 hPa, Ölbad 170 °C) ($\rightarrow E_3$), der Schmelzpunkt des sublimierten *Reinprodukts 2a* wird mit dem des Rohprodukts verglichen. (Lit. Schmp. ~ 300 °C (Sublimation!)).

- 1 Was ist zu beobachten?
- 2 Woraus besteht der Niederschlag?
- 3 Welchen Zweck dient die Natriumdisulfit- bzw. Natriumhydrogensulfit-Lösung? (man formuliere), welche Menge muss zugesetzt werden?
- 4 Was ist zu beobachten?
- 5 Welchem Zweck dient diese Reaktionssequenz?

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

E₁: Filterrückstand \rightarrow Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

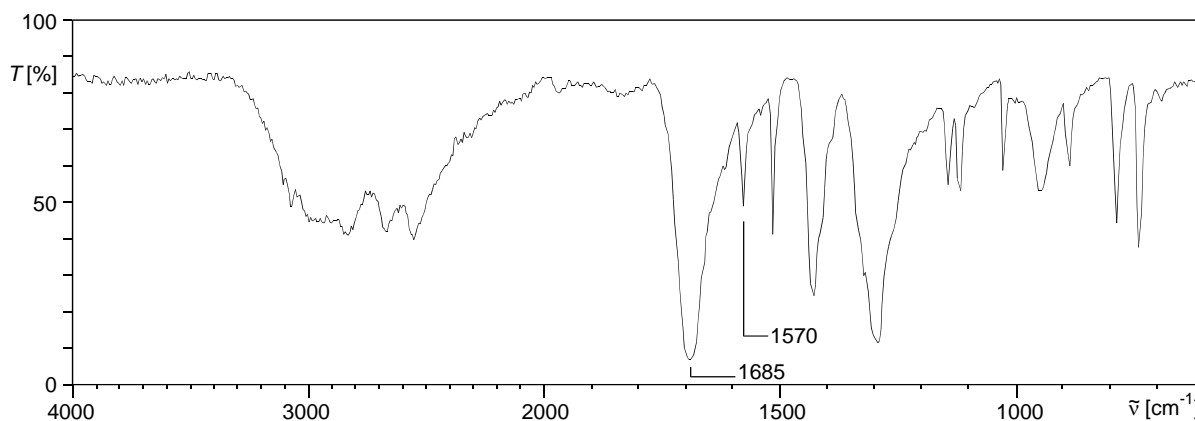
E₂: Wässrige Filtrate mit organischen Verunreinigungen: Nach Neutralisation \rightarrow Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).

E₃: Sublimationsrückstand in wenig Aceton lösen \rightarrow Entsorgung (RH).

R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel \rightarrow Recycling(Cyclohexan).

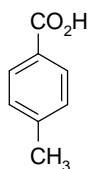
Auswertung des Versuchs

IR-Spektrum von 2a (KBr):

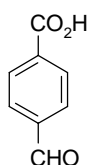


* Formulieren Sie den zu **2a** führenden Mechanismus. Beschreiben Sie die Umsetzung mit Redox-Partialgleichungen.

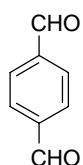
Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



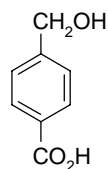
A



B



C



D

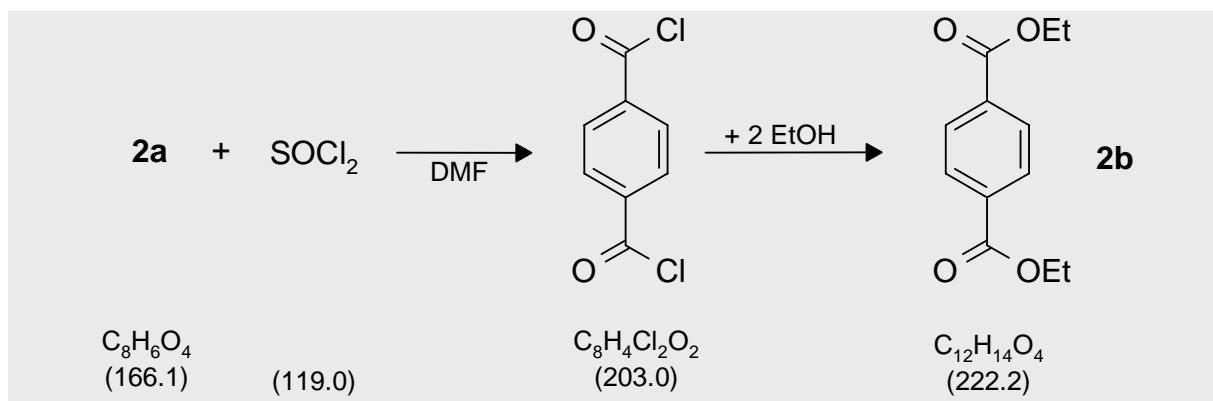
* Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich **A–D** ausschließen?

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Darstellung von **2a** aus 4-Methylacetophenon mit KMnO₄: C.F. Koelsch in *Organic Syntheses Coll. Vol. 2* (Hrsg. A.H. Blatt), J. Wiley & Sons, New York, **1943**, S. 791–792; *p*-Xylol kann durch HNO₃ partiell zu 4-Methylbenzoesäure oxidiert werden: W.S. Emerson, V.E. Lucas, R.A. Heimsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 1742–1743.

Veresterung von Terephthalsäure (2a) zu Terephthalsäurediethylester (2b)



Chemikalien

Thionylchlorid

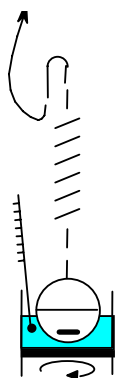
Sdp. 76 °C, $d = 1.64$ g/ml. Verursacht **schwere Verätzungen** und reizt die **Atmungsorgane**. Reagiert heftig mit Wasser unter Entwicklung von Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff.

N,N-Dimethylformamid

DMF, Sdp. 153 °C, $d = 0.95$ g/ml. **Fruchtschädigend**.

Ethanol

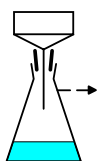
Sdp. 78 °C, $d = 0.79$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa.



Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einem 50 ml Rundkolben mit Rückflusskühler, Trockenrohr und Abgasleitung hinter die Abzugsprallwand werden 30 mmol (4.98 g) Terephthalsäure vorgelegt, dann gibt man 5 Tropfen *N,N*-Dimethylformamid⁶ und anschließend 75 mmol (8.93 g, 5.44 ml) Thionylchlorid zu. Man erhitzt im Ölbad 3 h unter Rückfluss zum Sieden, und gießt anschließend die noch warme Reaktionsmischung in einen 100 ml Rundkolben mit 20 ml Ethanol. Der Reaktionskolben wird mit 5 ml Ethanol nachgespült um den Ester quantitativ zu isolieren.



Isolierung und Reinigung

Das überschüssige Ethanol wird abdestilliert (kleine Destillationsapparatur oder Rotationsverdampfer, (→ **E**₄)), der Destillationsrückstand zur Kristallisation in ein Eisbad gestellt. Man schlämmt in wenig Essigsäureethylester auf und saugt ab, Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohprodukts werden bestimmt.

Das Rohprodukt wird durch Chromatographie gereinigt: Man löst das Rohprodukt in 20 ml Essigsäureethylester und trägt die Lösung auf eine kurze Säule auf (10 g Kieselgel, Schüttvolumen ca. 25 ml), und eluiert mit Essigsäureethylester. Es werden etwa 150 ml Eluat aufgefangen, das Laufmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert (Destillat → **R**₂, Kieselgel → **E**₅). Der Rückstand (Reinprodukt) wird im Exsikkator bei vermindertem Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute und Schmelzpunkt des Reinprodukts? Ausbeute an **2b**: 60–70%, Schmp. 44 °C).

⁶ Welche Funktion hat das Dimethylformamid? (siehe [Kapitel 4.2.2](#)).

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

E₃: Sublimationsrückstand in wenig Aceton lösen → Entsorgung (RH).

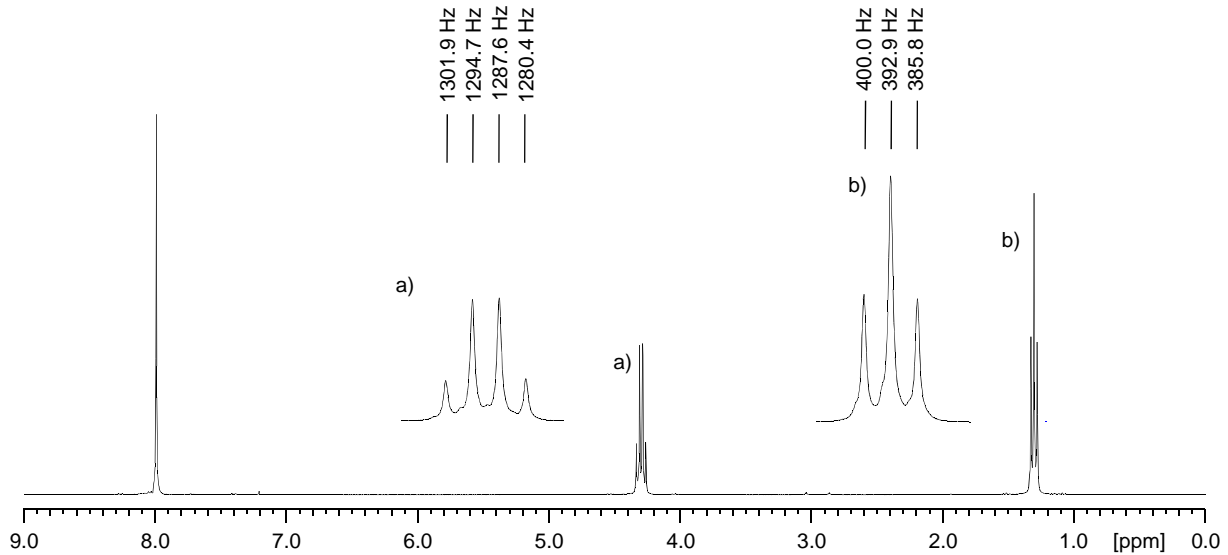
E₄: Abdestilliertes Ethanol mit Salzsäure: Nach Neutralisation → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).

E₁: Kieselgel trocknen lassen → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

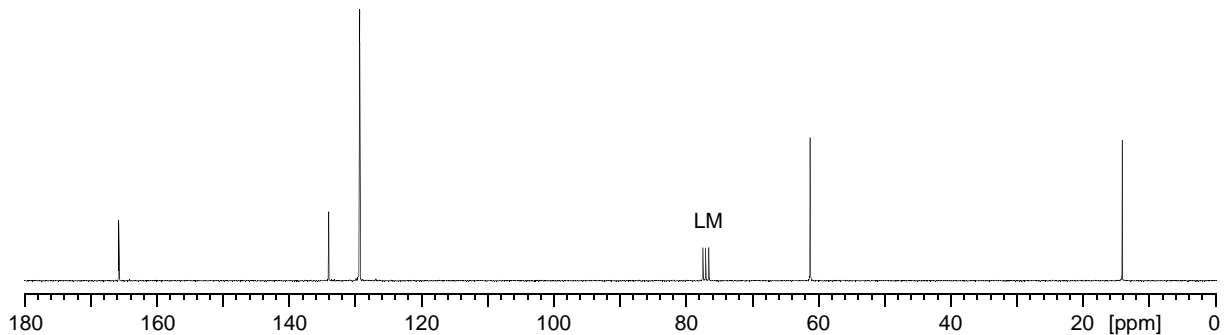
R₂: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (Essigsäureethylester).

Auswertung des Versuchs

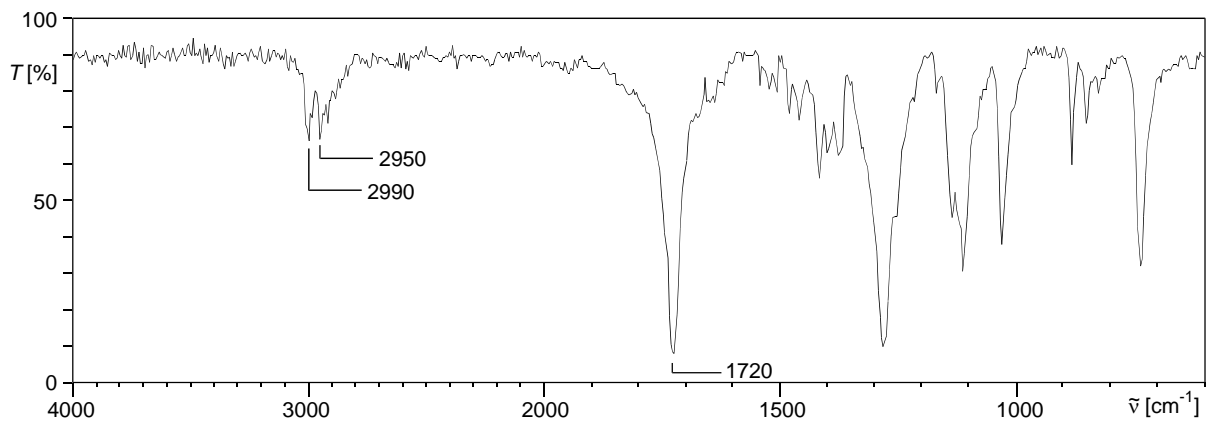
¹H-NMR-Spektrum von 2b (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.31 (6 H), 4.30 (4 H), 8.00 (4 H).



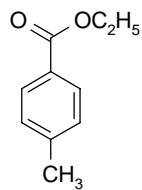
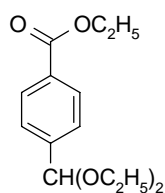
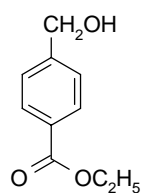
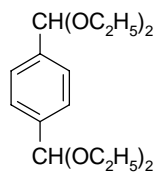
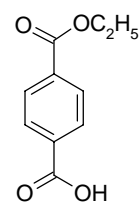
¹³C-NMR Spektrum von 2b (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 14.22 (CH₃), 61.36 (CH₂), 129.42 (CH), 134.11 (C), 165.78 (C).



IR-Spektrum von 2b (KBr):



* Formulieren Sie den zu **2b** führenden Mechanismus.

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

Die Darstellung von Säurechloriden aus Carbonsäuren mit Thionylchlorid/Dimethylformamid ist eine sehr allgemeine Methode. Siehe [Einführung zu Kapitel 4.2.2](#).