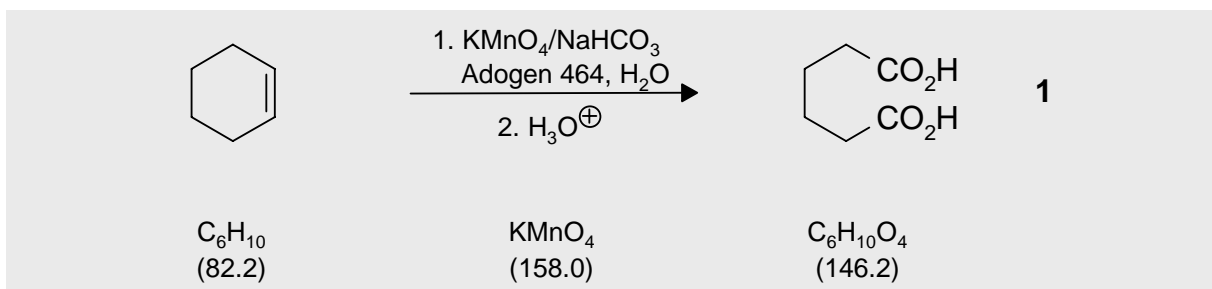


6.1.6.1 Oxidation von Cyclohexen mit Kaliumpermanganat unter Phasentransfer-Katalyse zu Adipinsäure



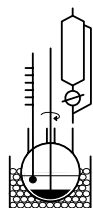
Arbeitsmethoden: Umkristallisation

Chemikalien

Cyclohexen	Sdp. 83 °C, $d = 0.81$ g/ml.
Kaliumpermanganat	Brandfördernd!
Adogen 464 (Aliquat 336)	Technisches Methyltrioctylammonium-chlorid ($\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{ClN}$, 404.2), Phasentransfer-Katalysator.
Salzsäure	Verursacht Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen.

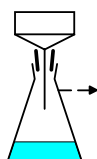
Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

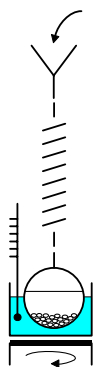


In einer 250 ml-Dreihalskolben-Reaktionsapparatur mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Innenthermometer gibt man zur Lösung von 0.25 mmol (0.11 g) Adogen 464¹ in 100 ml Wasser 120 mmol (19.0 g) gepulvertes Kaliumpermanganat und 1.25 g Natriumhydrogencarbonat.² Unter Kühlung mit Eiswasser tropft man unter kräftigem Rühren 40.0 mmol (3.29 g, 4.06 ml) Cyclohexen so zu, daß 30 °C Innentemperatur nicht überschritten werden.³ (Bei Beginn der Zugabe ist Vorsicht geboten, da die Reaktion eine Induktionsperiode hat). Nach der Zugabe des Cyclohexens (etwa 30 Minuten) entfernt man das Wasserbad und rührt noch 3 h bei Raumtemperatur.

Isolierung und Reinigung



Die Mischung wird auf 80 °C erwärmt und noch heiß (evtl. nach Zusatz von Filtrierhilfe, z.B. Celite) über einen großen Büchner-Trichter⁴ abgesaugt. Der Filtrerrückstand wird nochmals mit 100 ml heißem Wasser aufgeschlämmt und wieder abgesaugt (Filtrerrückstand → **E₁**). Man läßt das Filtrat erkalten, säuert mit halbkonz. Salzsäure an und engt die Lösung bei vermindertem Druck (ca. 50 hPa) in einer einfachen Destillationsapparatur auf ca. 50–70 ml ein (Destillat → **E₂**). Aus dem wässrigen Destillationsrückstand kristallisiert das Rohprodukt in der Kälte (zuletzt im Eisbad) aus. Man saugt das kristalline Rohprodukt ab und wäscht mit wenig Eiswasser nach (Filtrat → **E₃**). Nach dem Trocknen im Exsikkator über Kieselgel bestimmt man Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohprodukts **1**.



Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel (jeweils auf 0 °C kühlen) und protokolliere die Löslichkeit:

- Wasser (Sdp. 100 °C, DK 78) (→ **E₄**)
- Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24) (→ **E₅**)
- Essigsäureethylester (Sdp. 77 °C, DK 6.0) (→ **E₅**)

Das Rohprodukt wird aus Wasser umkristallisiert, Kristallisation im Eisbad (Mutterlauge → **E₄**). Nach dem Trocknen im Exsikkator über Kieselgel bestimme man Ausbeute und Schmelzpunkt des umkristallisierten Reinprodukts. Ausbeute an **1**: 75–85%, Schmp. 152 °C.

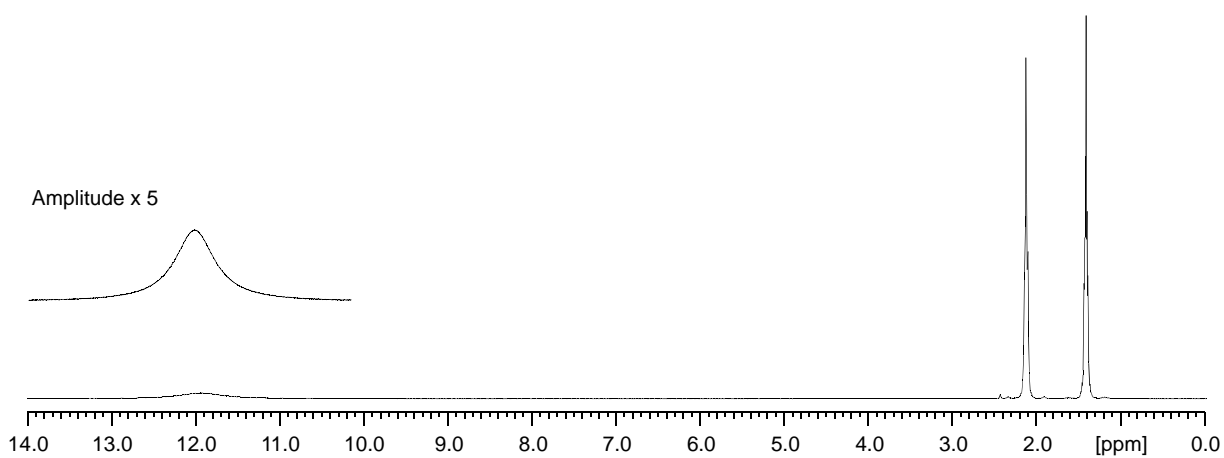
- ¹ Beschreiben Sie die Funktion des quartären Ammoniumsalzes?
- ² Wozu dient das Natriumhydrogencarbonat?
- ³ Worum handelt es sich bei dem ausgefallenen Produkt?
- ⁴ Prüfen Sie den pH-Wert des Filtrats und kommentieren Sie.

Hinweise zur Entsorgung (E)

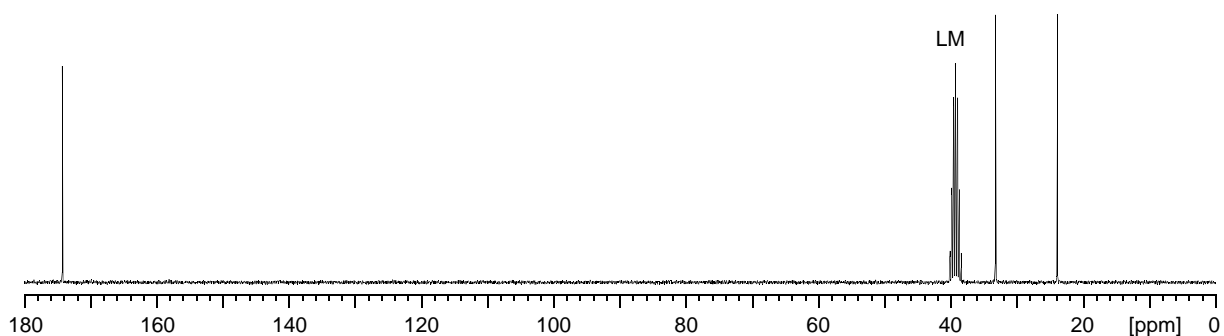
- E₁**: Filtrerrückstand → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).
- E₂**: Destillat → Abwasser.
- E₃**: Wässriges, halogenhaltiges Filtrat → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).
- E₄**: Wässrige Mutterlaugen → Entsorgung (H₂O mit RH).
- E₅**: Wasserfreie Mutterlaugen → Entsorgung (RH).

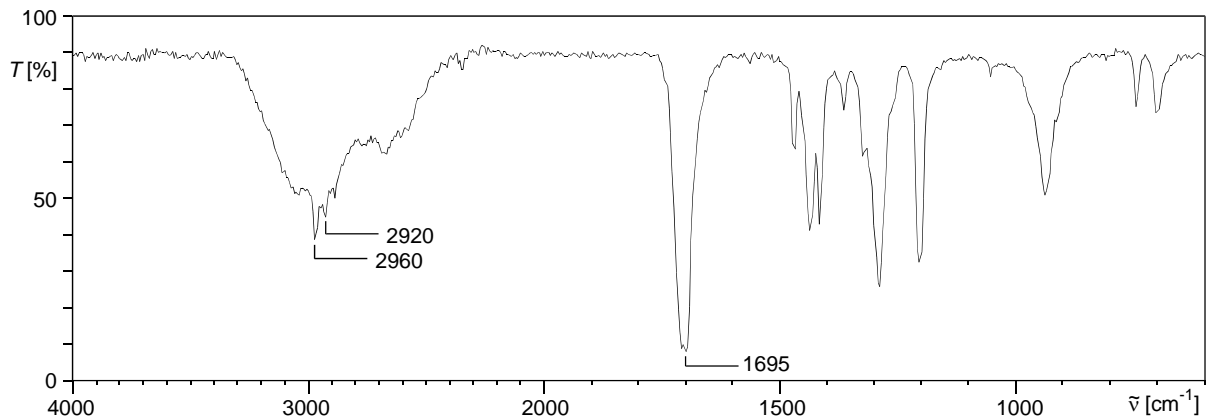
Auswertung des Versuchs

¹H-NMR-Spektrum von **1** (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 1.49 (4 H), 2.20 (4 H), 11.95 (2 H).

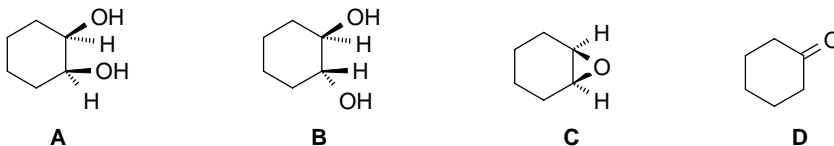


¹³C-NMR Spektrum von **1** (75.5 MHz, DMSO-d₆): δ = 23.90 (CH₂), 33.25 (CH₂), 174.23 (C).



IR-Spektrum von 1 (KBr):

- * Formulieren Sie den zu **1** führenden Reaktionsmechanismus.
- * Diskutieren Sie an Hand der Nernstschen Gleichung das Redoxpotential von Kaliumpermanganat in Abhängigkeit vom pH-Wert.
- * Erläutern Sie den Begriff „Phasentransferkatalyse“. Formulieren Sie die partiellen Redoxgleichungen. Vergleichen Sie mit dem [Versuch 3.3.5](#).
- * Mit welcher einfachen chemischen Reaktion können Sie die Carbonsäure nachweisen?

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:

- * Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–D** ausschließen?
- * Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen. In welchem Zusammenhang stehen **A**, **B** und **C**?

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Siehe Einführung zu Kap. 6.1.6. Zur Oxidation von Cyclohexanol zu **1** siehe: B.A. Ellis in *Organic Syntheses Coll. Vol. 1* (Hrsg. H. Gilman, A.H. Blatt), J. Wiley & Sons, New York, **1941**, S. 18–20.