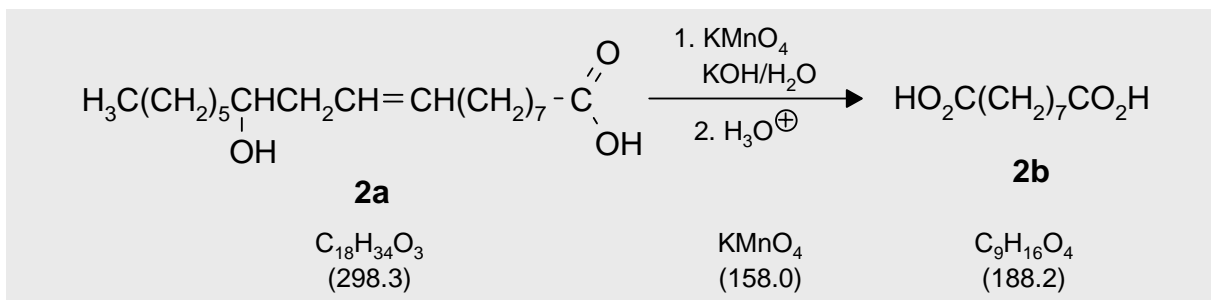


6.1.6.2 Oxidation von Ricinolsäure (2a) (aus Rizinusöl) mit KMnO_4 zu Azelainsäure (2b)¹



Arbeitsmethoden: Umkristallisation

Chemikalien

Rizinusöl	Rizinusöl ist im Wesentlichen der Glycerintriestern der Ricinolsäure.
Kaliumhydroxid	Verursacht schwere Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen.
Kaliumpermanganat	Brandfördernd!
Ethanol	Sdp. 78 °C, $d = 0.79$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa.
<i>tert</i> -Butylmethylether	Sdp. 55 °C, $d = 0.74$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.
Konz. Schwefelsäure	95–98proz., $d = 1.84$ g/ml. Verursacht schwere Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen.

Durchführung

Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

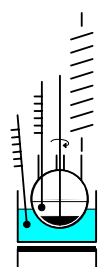
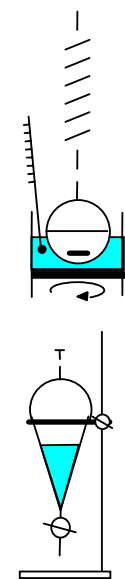
Darstellung der Ricinolsäure 2a durch Umsetzung von Rizinusöl mit alkoholischer KOH²

In einem 250 ml-Rundkolben mit Rückflusskühler gibt man zur Lösung von 11.0 g KOH in 40 ml Ethanol 13 g Rizinusöl und erhitzt 4 Stunden unter Rückfluss zum Sieden. Anschließend wird die erhaltene Mischung in einem 400 ml Becherglas auf 80 g Eis gegossen. Man versetzt jetzt unter kräftigem Rühren mit einem Glasstab vorsichtig mit der Lösung von 10 ml konz. Schwefelsäure in 60 ml Wasser bis zur deutlich sauren Reaktion, hierbei scheidet sich die rohe Ricinolsäure ölig ab. Man trennt im Scheidetrichter ab, extrahiert die wässrige Phase nochmals mit 20 ml *tert*-Butylmethylether (Wasserphase → **E**₁), vereinigt Öl und Etherextrakt und destilliert das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab (Destillat → **E**₂). Ausbeute **2a**?

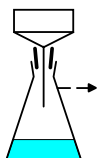
Umsetzung von Ricinolsäure (2a) mit Kaliumpermanganat zu 2b

Die rohe Säure wird in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben in wässriger KOH (3.5 g KOH in 90 ml Wasser) gelöst. In einem 1 l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflusskühler und Innenthermometer werden 0.20 mol (31.6 g) Kaliumpermanganat in 350 ml Wasser bei ca. 35 °C gelöst. Unter kräftigem Rühren gibt man die alkalische Lösung der Ricinolsäure auf einmal zu (kurzes Anheben des Rückflusskühlers!).³

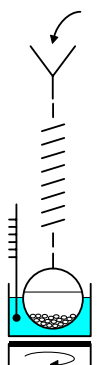
Man rührt – ohne weitere Heizung oder Kühlung – solange weiter, bis die Permanganatfarbe verschwunden ist (ca. 30 Minuten). Zur Prüfung der Farbe verdünnt man jeweils eine Probe des Reaktionsgemisches im Reagenzglas.⁴



Isolierung und Reinigung



Man ersetzt dann den Rückflusskühler durch einen Tropftrichter und tropft langsam unter Rühren die Lösung von 10 ml konz. Schwefelsäure in 70 ml Wasser zu.⁵ Das Reaktionsgemisch wird im Ölbad 15 Minuten auf ca. 90 °C erhitzt, damit sich der Niederschlag besser zusammenballt und absetzt. Man filtriert heiß durch einen großen Büchner-Trichter, dessen angefeuchtetes Filterpapier mit einer Schicht Filtrierhilfe (z.B. Celite) belegt wurde. Der Rückstand wird in einem 250-ml-Becherglas mit 100 ml Wasser ausgekocht⁶ und erneut filtriert (Filterrückstand → **E**₃). Die vereinigten Filtrate werden in einer Destillationsapparatur bei vermindertem Druck (ca. 50 hPa) auf etwa 150–200 ml eingengt (Destillat → **E**₄). Das *Rohprodukt* kristallisiert beim Einstellen des Kolbens in ein Eisbad aus, man saugt ab und wäscht mit etwas kaltem Wasser nach. Zur Reinigung wird in etwa 100–110 ml heißem Wasser gelöst und heiß filtriert. Man lässt langsam auf Raumtemperatur abkühlen, zur Vervollständigung der Kristallisation stellt man 15 Minuten in ein Eisbad, saugt ab und wäscht mit 10 ml Eiswasser nach (→ **E**₁). Nach dem Trocknen im Exsikkator über Kieselgel werden Ausbeute und Schmelzpunkt des *Rohprodukts* bestimmt.



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

Wasser (Sdp. 100 °C, DK 78) (→ **E**₁)

Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24) (→ **E**₂)

Essigsäureethylester (Sdp. 77 °C, DK 6.0) (→ **E**₂)

Zur Reinigung wird aus Wasser umkristallisiert. Falls das Rohprodukt noch stark gefärbt ist, werden etwa 0.5 g Aktivkohle zugefügt, noch 10 min. zum Sieden erhitzt und heiß abfiltriert (→ **E**₅). Nach der Kristallisation im Eisbad und Trocknen im Exsikkator über Kieselgel bestimme man Ausbeute und Schmelzpunkt des Reinprodukts (Mutterlauge → **E**₁). Ausbeute an **2b**: 35–40% (bez. auf reine Ricinolsäure), Schmp. 104–106 °C.

¹ Diskutieren Sie das Schicksal des CH₃(CH₂)₅CH-(OH)CH₂CH-Teils der Ricinolsäure?

² Welche Umsetzung findet statt?

³ Was ist zu beobachten?

⁴ Warum ist dies erforderlich?

⁵ Warum wird angesäuert?

⁶ Erklären Sie diesen Aufarbeitungsschritt.

Hinweise zur Entsorgung (E)

E₁: Saure, wässrige Filtrate und Mutterlaugen mit organischen Verunreinigungen, nach Neutralisation → Entsorgung (H₂O mit RH).

E₂: Abdestilliertes Lösungsmittel und wasserfreie Mutterlaugen → Entsorgung (RH).

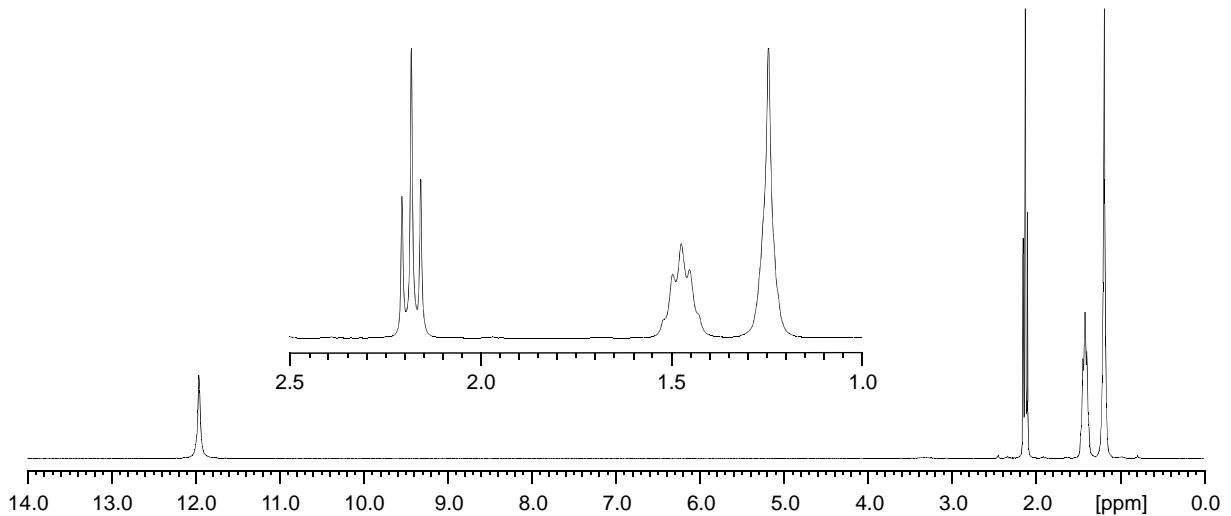
E₃: Filterrückstand → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

E₄: Das Destillat (Wasser) kann in das Abwasser gegeben werden.

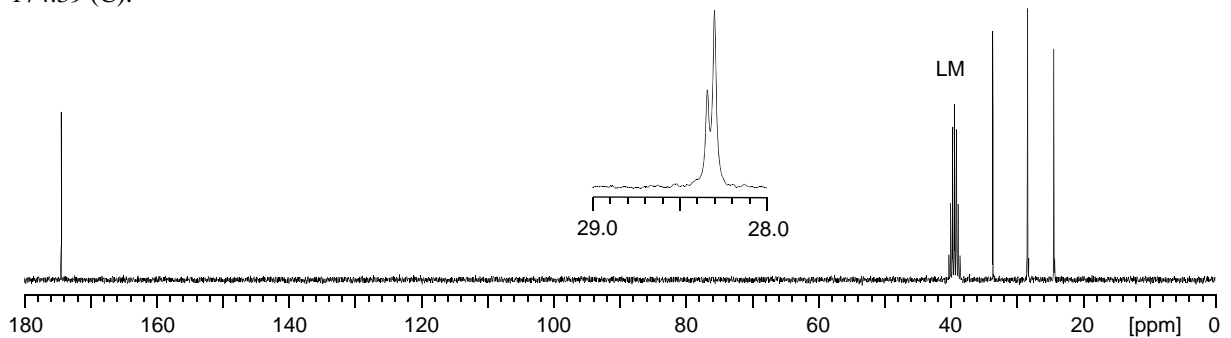
E₅: Filter und Filterrückstand → Entsorgung (Org. Feststoffe).

Auswertung des Versuchs

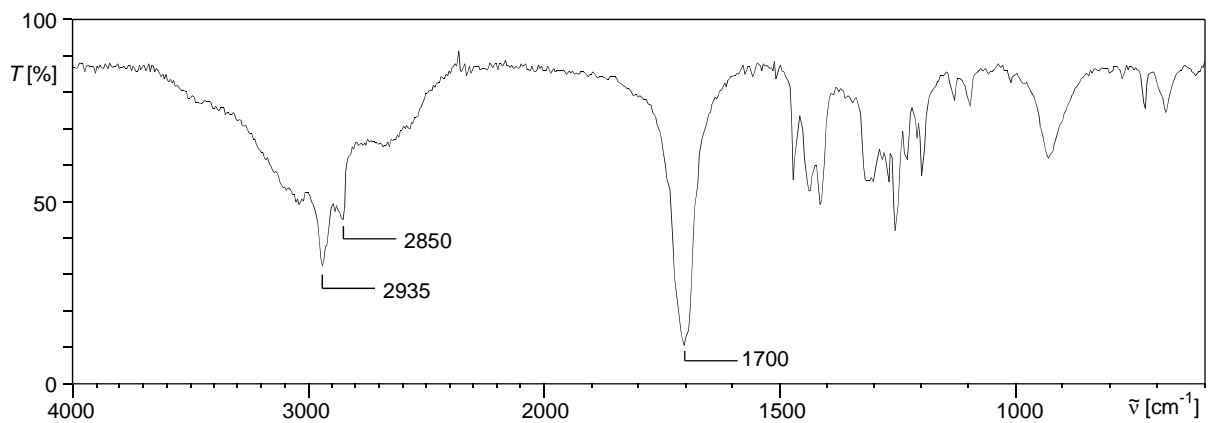
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2b** (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 1.17\text{--}1.32$ (6 H), 1.47 (4 H), 2.18 (4 H), 11.97 (2 H).



$^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum von **2b** (75.5 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 24.33$ (CH_2), 28.30 (CH_2), 28.34 (CH_2), 33.51 (CH_2), 174.39 (C).

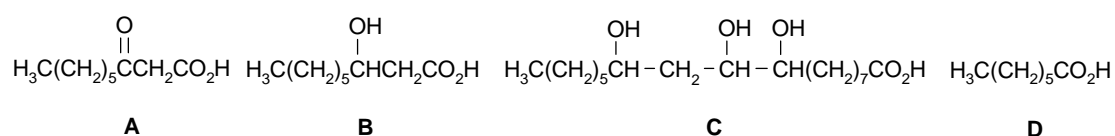


IR-Spektrum von **2b** (KBr):



- * Formulieren Sie die zu **2a** und **2b** führenden Reaktionsmechanismen.
- * Beschreiben Sie die Umwandlung von **2a** in **2b** mit partiellen Redoxgleichungen. Formale Oxidationszahlen?

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:



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

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Die oxidative CC-Spaltung mit KMnO_4 gelingt mit alkyl- und arylsubstituierten Alkenen. Wie in der Einführung erwähnt wurde, wird KMnO_4 häufig im 2-Phasensystem mit Phasentransfer-Katalysator oder auf festen Trägern eingesetzt.

J.W. Hill, W.L. McEwen in *Organic Syntheses Coll. Vol. 2* (Hrsg. A.H. Blatt), J. Wiley & Sons, New York, **1943**, S. 53–55; siehe z.B. auch M.S. Raasch, J.E. Castle in *Organic Syntheses Coll. Vol. 5* (Hrsg. H.E. Baumgarten), J. Wiley & Sons, New York, **1973**, S. 393–396.