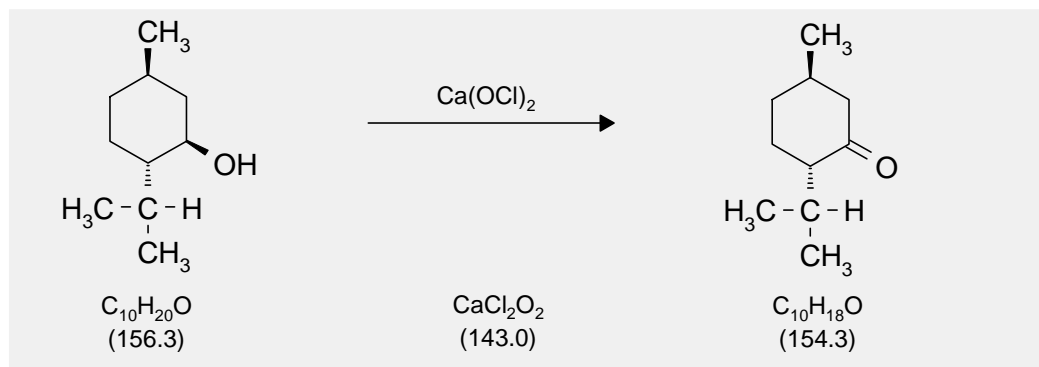


6.2. Umsetzung von (-)-Menthol mit Calciumhypochlorit zu (-)-Menthon



Arbeitsmethoden: Fraktionierende Destillation im Wasserstrahlvakuum.

Eigenschaften der Edukte, Reagenzien und Produkte

(-)-Menthol: R: 36, S: -; Schmp. 41-44 °C, Sdp. 215 °C, $[\alpha]_D^{20} = -48$ bis -50° ($c = 10$, Ethanol).

Eisessig: R: 10-35; S: 23-26-45; Schmp. 17 °C, Sdp. 118 °C; $d = 1.05$; $n_D^{20} = 1.3716$; Dampfdruck bei 20 °C: 16 hPa; Flammpunkt 37 °C; Explosionsgrenze 4-20 Vol %.

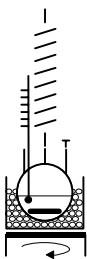
Calciumhypochlorit (Gehalt ca. 70%): R: 8-22-31-34-50, S: 26-36/37/39-45-61; **wirkt ätzend**, Hautkontakt vermeiden.

tert-Butylmethylether: R 11-66; S 16-23-29-33; Sdp. 55 °C, Schmp. -108 °C, $d = 0.74$; Flammpunkt: -28 °C; Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa; Explosionsgrenze 1.7 - 8.4 Vol%.

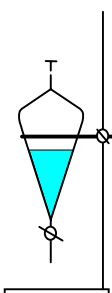
Natriumhydroxid (40): **wirkt ätzend**, Hautkontakt vermeiden.

Durchführung

Betriebsanweisung beachten!



In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Innenthermometer und Magnetrührer werden 10.9 g (70.0 mmol) Menthol in 70 ml Eisessig und 10 ml Wasser gelöst. Unter Eiskühlung werden 7.9 g (38.5 mmol) Calciumhypochlorit langsam innerhalb 1 h portionsweise über den freien Schliff zugegeben (Schliffstopfen nach Zugabe immer wieder aufsetzen!). Die Temperatur der Reaktionsmischung soll 20 bis 25 °C nicht übersteigen, gegebenenfalls muss mit Eiswasser gekühlt werden. Nach Ende der Zugabe (Dauer etwa 1 h) wird noch 1 h bei Raumtemperatur, anschließend 30 min bei 60 °C weitergerührt, bis die Reaktionsmischung beim Tüpfeln auf Iod-Stärke-Papier keine Blaufärbung mehr verursacht. Anschließend werden zu der Reaktionsmischung portionsweise unter Rühren 100 ml einer etwa 20-%igen Natronlauge (20 g Natriumhydroxid-Plätzchen in 80 ml Wasser lösen) zugegeben und noch 5 min nachgerührt.



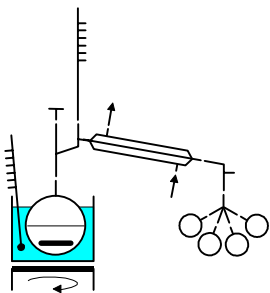
Isolierung und Reinigung

Die Reaktionsmischung wird anschließend in einem 500-ml-Scheidtrichter in 100 ml gesättigte Kochsalzlösung gegossen. Es wird dreimal mit je 50 ml *tert*-Butylmethylether ausgeschüttelt ($\rightarrow \text{E}_1$). Die vereinten organischen Phasen werden

zweimal mit je 50 ml 2 N Natronlauge, anschließend zweimal mit je 30 ml Wasser ausgeschüttelt ($\rightarrow E_1$) und über Kaliumcarbonat getrocknet und anschließend vom Trockenmittel abgesaugt (Büchnertrichter/Absaugflasche, mit etwa 5 ml *tert*-Butylmethylether nachwaschen) ($\rightarrow E_2$).

Das Solvens wird aus einem tarierten 250 ml NS29-Rundkolben am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck abdestilliert ($\rightarrow R_1$). Der verbleibende ölige Rückstand ist das Rohprodukt, man bestimme die Rohausbeute!

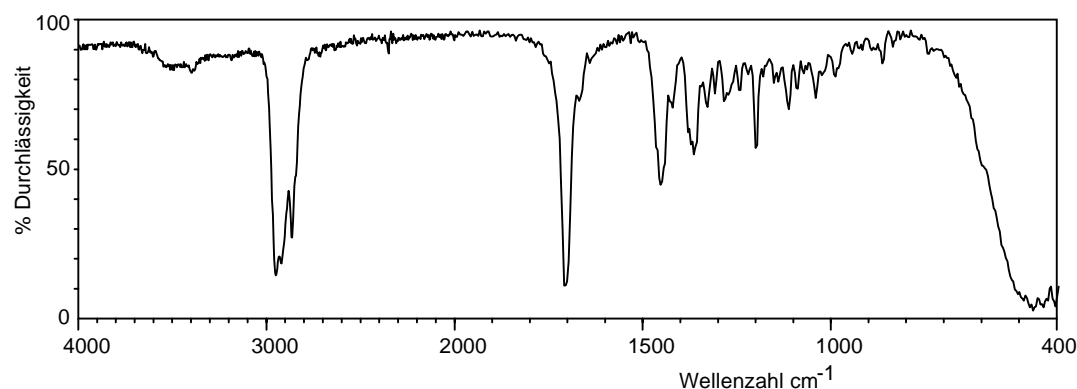
Das Rohprodukt wird in eine Destillationsapparatur mit 50 ml Destillationskolben, Spinne und tarierten Vorlagekölbchen (< 25 ml) überführt und bei vermindertem Druck (ca. 16 hPa) fraktionierend destilliert. Nach Abtrennung von wenig Vorlauf erhält man das (-)-Menthon als farblose, ölige Flüssigkeit, Sdp 94-96 °C/20 hPa ($\rightarrow E_3$), Ausb. 7.5 - 8.6 g (70-80 %), $n_D^{20} = 1.4505$, $[\alpha]_D^{20} = -29.6^\circ$ (Ethanol).



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

- E₁:** Die wässrigen Phasen werden in den Sammelbehälter für halogenhaltigen wässrigen Sonderabfall **B₁** gegeben..
- E₂:** Der Filtrerrückstand wird zusammen mit dem Filter in den Sammelbehälter für Festprodukte **F₂** gegeben.
- R₁:** Das abdestillierte Lösungsmittel wird in den Sammelbehälter für *Recycling-tert-Butylmethylether* gegeben.

IR-Spektrum von Menthon (Film):



Valenzschwingungen: C-H: 2960, 2940, 2870; C=O: 1710; C=C: 1610 cm^{-1}

Versuchsergebnis, Schlussfolgerung

- Calciumhypochlorit setzt im sauren Medium OCl^- Ionen frei, die als Oxidationsmittel wirken. Gegenüber Natriumhypochlorit-Lösung hat Calciumhypochlorit den Vorteil der besseren Lagerfähigkeit bei gleichbleibendem Gehalt.
- Neben der Oxidation mit Cr-(VI)-Verbindungen ist die Oxidation mit Hypochlorit eine allgemeine Methode zur Darstellung von Ketonen aus sekundären Alkoholen. Die gebildete Ketoverbindung wird nicht weiteroxidiert.