

## 7-5 Oxydation von Toluolderivaten (1) (2)

Reaktionstyp: Oxydation aktivierter Methylgruppen

Arbeitstechniken und Methoden:

Standardverfahren, Teil 1: Wasserdampfdestillation

Geräte: Standardgeräte

Chemikalien:

*Teil 1:* Kaliumpermanganat (50 g), 2-Chlortoluol (8,5 g), Salzsäure, Lösungsmittel zum Umkristallisieren

*Teil 2:* 2-Methylbenzolsulfonsäureamid (8,6 g), Kaliumpermanganat (25 g), Natriumcarbonat (7 g), Schwefelsäure, Natriumdisulfid

Warnhinweise:

*Kaliumpermanganat* ist gesundheitsschädlich, umweltgefährdend und brandfördernd. Mit diversen organischen Stoffen reagiert es unter Selbstentzündung. Vermeiden Sie daher jeden Kontakt mit organischen Substanzen, vor allem in Gegenwart von katalytisch wirksamen Hilfsstoffen (Rost von der Schliffklammer, jeglicher "Labordreck"). Zur Entsorgung wird mit Wasserstoffperoxid zu Braunstein reduziert. (*Vorsicht! Sehr heftige Reaktion! Nur so lange mit Peroxid versetzen, bis die violette Farbe verschwunden ist. Überschüssiges Peroxid reduziert bis zum Mangan(II)-ion.*)

*2-Chlortoluol* ist gesundheitsschädlich.

*Natriumdisulfid* ist ein Reizstoff. Die wässrige Lösung entwickelt leicht Dämpfe von Schwefeldioxid.

Um das in Teil 2 hergestellte *Produkt* hat es in der Vergangenheit Diskussionen über ein mögliches krebserzeugendes Potential gegeben. Inzwischen gilt der Stoff bei verschiedenen Herstellern nicht einmal mehr als Gefahrstoff. Firma Aldrich bejaht aber weiterhin einen Carcinogenitätsverdacht und unterstellt vor allem auch dem Edukt *2-Methylbenzolsulfonsäureamid* ein carcinogenes Potential. Eine offizielle (=legale) Einstufung liegt nicht vor. Über die toxikologische Wirkung des Amids liegen derzeit kaum Erfahrungen vor.

### **Ausführung:**

Teil 1: Oxydation von 2-Chlortoluol mit Permanganat:

Hinweis:

*Sie brauchen zum Rühren des Reaktionsgemisches einen ausreichend großen Magnetrührkern von mindestens 2 cm Länge!*

In einem 0,5-l-Kolben mit Rührer und Rückflusskühler wird ein Gemisch aus Kaliumpermanganat (50 g), Wasser (300 ml) und 2-Chlortoluol (8,5 g) unter ständigem Rühren 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Falls bis dahin die Farbe des Permanganats nicht verschwunden ist, wird mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und mit Ethanol (25 ml) versetzt. Dann wird aufgekocht, bis die Farbe verschwunden ist.

Der Rückflusskühler wird entfernt und der Reaktionskolben an eine einfache Destillationsapparatur angeschlossen und das nicht umgesetzte 2-Chlortoluol zusammen mit Wasser abdestilliert. Die Destillation ist beendet, sobald keine ölige Phase mehr übergeht. (*Prüfen Sie dies, indem Sie die Vorlage wechseln!*) Aus dem Destillat wird die organische Phase abgetrennt und die zurückerhaltene Menge bestimmt:

Beziehen Sie die Reaktionsausbeute auf die umgesetzte Menge!

Der Destillationsrückstand wird heiß filtriert, der abfiltrierte Braunstein zweimal mit kochendem Wasser (je 40 ml) gewaschen und in das ausstehende Entsorgungsgefäß gegeben. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum auf etwa 150 ml eingengt. Die noch heiße Lösung wird durch vorsichtiges Hinzufügen von konz. Salzsäure (ca. 10 ml) unter Rühren angesäuert (*Welchen pH-Wert müssen Sie dabei auf jeden Fall unterschreiten? Prüfen Sie dies mit pH-Papier!*). Der beim Abkühlen ausfallende Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet. Berechnen Sie im Laborjournal die Rohausbeute und kristallisieren Sie aus Wasser um. Bestimmen sie Reinausbeute und Schmelzpunkt.

Teil 2: Oxydation von 2-Methylbenzolsulfonsäureamid mit Permanganat:

In einem 1-l-Kolben werden 2-Methylbenzolsulfonsäureamid (8,6 g) und Natriumcarbonat (7 g, in wenig Wasser gelöst) zu einer Lösung von Kaliumpermanganat (25 g) in heißem Wasser (500 ml) hinzugefügt (*Wozu dient das Natriumcarbonat?*). Die Mischung wird 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Danach wird abgekühlt und anschließend vorsichtig mit halbkonzentrierter Schwefelsäure angesäuert. Dann wird vorsichtig mit Natriumdisulfid versetzt, bis der braune Niederschlag (*Worum handelt es sich?*) gerade eben in Lösung gegangen ist. Aus der noch sauren Reaktionsmischung (*pH-Wert prüfen! Welcher Wert muß dabei mindestens unterschritten werden?*) fällt in der Kälte ein Niederschlag aus, der abgesaugt und im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet wird. Berechnen Sie die Rohausbeute im Laborjournal!

Entsorgungshinweis: *Das Filtrat wird mit Natronlauge basisch gemacht, der entstandene Niederschlag abfiltriert und in das Abfallsammelgefäß für Manganabfälle gegeben. Das Filtrat kann ins Abwasser gegeben werden.*

Kristallisieren Sie das Rohprodukt aus Wasser um!

**Fragen vor Ausführung des Versuchs:**

1. Geben Sie die Reaktionsgleichungen für beide Teilversuche an! Stellen Sie die stöchiometrischen Reaktionsgleichungen auf! Benennen Sie die entstehenden Produkte korrekt!
2. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der von Ihnen darzustellenden Substanz auf Einheitlichkeit und zu deren Struktursicherung!

**Aufgaben nach Ausführung des Versuchs:**

3. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur Ihrer Verbindung(en) entsprechend Frage 2!
4. Wenn Sie den Teil 2 zu bearbeiten haben: Prüfen Sie, ob das Produkt in Alkalien löslich ist und erklären Sie den Befund!

Lit.: "Organikum"