

Darstellung von 1-Hydroxy-1,2-benziodoxol-3(1H)-on (Teil 1)

Darstellung von Dess-Martin-Periodat (Teil 2)

Reaktionstyp: Oxidation und Stabilisierung von hypervalentem Iod

Arbeitstechniken und Methoden:

Oxidation mit KBrO_3

Veresterung mit Essigsäureanhydrid

Geräte:

Standardapparatur mit Kontaktthermometer, KPG-Rührer, zwei Waschflaschen, Schutzgas

Chemikalien:

Teil 1:

- 2-Iod-Benzoesäure (10 g)
- Kaliumbromat (1.5 eq)
- 2 M-Schwefelsäure (aq) (100 mL)
- Ethanol (60 mL)
- Diethylether (60 mL)

Teil 2:

- 1-Hydroxy-1,2-benziodoxol-3(1H)-on (Rohausbeute aus Teil 1),
- Essigsäureanhydrid (50 mL)
- *p*-Toluolsulfonsäure (0.05 g)
- Et_2O (80 mL)

Warnhinweise:

2-Iod-Benzoesäure ist gesundheitsschädlich und reizend.

Kaliumbromat ist giftig, wirkt brandfördernd, und steht im Verdacht karzinogen zu sein.

Schwefelsäure reagiert heftig mit Wasser und verursacht schwere Verätzungen.

Ethanol ist leichtentzündlich.

Diethylether ist gesundheitsschädlich und hochentzündlich.

1-Hydroxy-1,2-benziodoxol-3(1H)-on ist explosiv bei $>130^\circ\text{C}$ oder Schlag und sonst nicht vollständig geprüft.

Essigsäureanhydrid ist gesundheitsschädlich und ätzend.

p-Toluolsulfonsäure wirkt reizend.

Ausführung:

Teil 1: Oxidation der 2-Iod-Benzoesäure

Sollte die 2-Iod-Benzoesäure gelblich verfärbt sein, muss zuvor aus 5 mL Toluol pro Gramm 2-Iod-Benzoesäure umkristallisiert werden.

In einen 500-mL-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflusskühler mit aufgesetzten Calciumchlorid-Trockenrohr mit einfach durchbohrten Stopfen mit Glasrohr, an dem über einen Schlauch zwei Gaswaschflaschen verbunden sind, bei dem die zweite Gaswaschflasche ca. zur Hälfte mit gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung gefüllt ist, dessen Schlauch in den Abzug führt, wird das Kaliumbromat in der 2 M-Schwefelsäure bei 60°C Ölbadtemperatur (mit Kontaktthermometer regulieren) gelöst. Die 2-Iod-Benzoesäure wird in 1.5-2.0 g Portionen über einen Zeitraum von 30 min zugegeben. Das dabei entstehende Brom (Braunfärbung) wird durch einen Stickstoffstrom in die Waschflasche mit der Natriumthiosulfat-Lösung geleitet. Nach der Zugabe der 2-Iod-Benzoesäure wird drei Stunden bei 60°C gerührt.

Aufarbeitung:

Die Reaktionsmischung wird mit einem Eiswasserbad auf $< 5^\circ\text{C}$ abgekühlt. Das Rohprodukt wird mit einer Glasfritte abfiltriert und mit 100 mL kaltem Wasser, zweimal mit je 30 mL kaltem Ethanol, einmal mit 100 mL kaltem Wasser und dreimal mit je 20 mL kaltem Diethylether gewaschen. Anschließend wird am Roti der restliche Diethylether abgezogen.

Das Rohprodukt wird nicht weiter gereinigt sondern in *Teil 2* weiter umgesetzt.

Ausbeute: g

WICHTIG:

Es ist von diesem Produkt auf jedem Fall ein ^1H -NMR Spektrum in Deutero-DMSO- d_6 aufzunehmen!

Warnhinweise:

Das Produkt aus *Teil 1* ist explosiv. Das Endprodukt kann ebenfalls noch dieses Produkt enthalten und sollte daher gleichwohl als explosiv angesehen werden

Ausführung:

Teil 2:

In einem 250-mL-Kolben mit einem geeigneten Magnetrührkern werden das Essigsäureanhydrid und die *p*-Toluolsulfonsäure vorgelegt. Unter starkem Rühren wird das 1-Hydroxy-1,2-benziodoxol-3(1H)-on zugegeben.

Anschließend wird ein Trockenrohr aufgesetzt und das Reaktionsgemisch auf 85 °C Ölbadtemperatur (mit Kontaktthermometer regulieren (**explosiv bei 130 °C**)) erhitzt und zwei Stunden gerührt, wobei sich die anfängliche Suspension löst.

Aufarbeitung:

Die Reaktionsmischung wird mit einem Eiswasserbad auf < 5 °C abgekühlt, wobei das Produkt als weißer Niederschlag ausfällt.

Das Rohprodukt wird unter Schutzgas mit einer Glasfritte abfiltriert und mit viermal je 20 mL kaltem, wasserfreien Diethylether gewaschen. Mit einer Ölpumpe werden Lösungsmittelreste entfernt. Anschließend wird das *Dess-Martin*-Periodat unter Argon, lichtgeschützt bei -20 °C aufbewahrt.

Rohausbeute: g

WICHTIG: Es ist von diesem Produkt auf jedem Fall ein ¹H-NMR Spektrum in Deutero-DMSO-*d*₆ aufzunehmen!

Ausbeute: g

Fragen vor Ausführung des Versuchs:

1. Geben Sie Reaktionsgleichung und Mechanismus der durchzuführenden Reaktionen im Detail an.
2. Unterbreiten Sie Vorschläge zur Überprüfung der Einheitlichkeit der Produkte, deren Struktursicherung und der Reaktionskontrolle.
3. Erklären sie den Begriff Hypervalenz.
4. Wozu wird bei der Aufarbeitung in Teil 2 unter Schutzgas abfiltriert?
5. Wie unterscheiden sich Edukt und Produkt im ¹H-NMR?
6. Wozu wird das Dess-Martin-Periodat verwendet?

Aufgaben nach Durchführung des Versuchs:

7. Sichern Sie Einheitlichkeit und Struktur der erhaltenen Substanz entsprechend Frage 2!

Literatur:

- R. E. Ireland, L. Liu, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 2899-2899;
R. Boeckman et. al., *Org. Synth*, Vol. 77, 141-148 ;
D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7277-7287.