

Mechanochemische Oxidation organischer Modellverbindungen mit Kaliumpermanganat

Matthias Nüchter*, Bernd Ondruschka und Ronald Trotzki

Jena, Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, Friedrich-Schiller-Universität

Eingegangen am 04. Mai bzw. 14. Juli 2000

Herrn Prof. Dr. G. Zimmermann zum 70. Geburtstag gewidmet

Mechanochemical Oxidation of Organic Model Compounds by Means of Potassium Permanganate

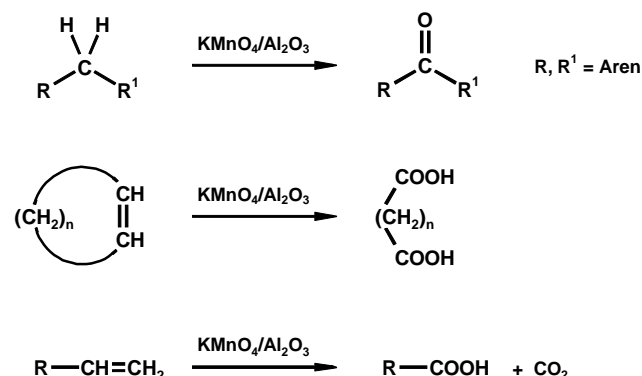
Keywords: Arenes, Oxidations, Solid-phase synthesis, Environmental chemistry, Mechanochemistry

Abstract. Systematical investigation of solvent-free oxidations of organic model compounds with potassium permanganate on inorganic carriers leads to conclusion, that mechanochemical stimulation can induce oxidations. In case of the

benzyl-type arenes these conversions are selective at good yields. Olefines react to carbonic acids. The presence of water enhances the yield of almost all educts.

In den letzten Jahren wurden vielfältige Bestrebungen unternommen, um umweltschonende bzw. -freundliche Synthesemethoden mehr und mehr in das Bewusstsein zu bringen [1]. Einen relativ großen Raum nehmen hierbei lösungsmittelfreie ("trockene") Synthesen ein [2–6].

Zur generellen Standortbestimmung lösungsmittelfreier Umsetzungen haben wir die gerätetechnischen Voraussetzungen geschaffen, um solche Umsetzungen unter streng vergleichbaren Bedingungen mit nichtklassischem Energieeintrag durchführen zu können. Wir berichten hier über die trockene Oxidation einer Reihe organischer Substrate mit Kaliumpermanganat auf anorganischen Trägern durch mechanische Anregung.



Schema 1 Mechanochemische Oxidation organischer Modellschubstanzen mit Kaliumpermanganat auf Aluminiumoxid

Bekannte Oxidationsreaktionen organischer Verbindungen mit Kaliumpermanganat wurden bislang in Gegenwart von Kupfer(II)-sulfat unter Rückfluß [7], als Phasentransferkatalyse [8–10] bzw. als heterogene Reaktion der Eduktlösung an festem Oxidationsmittel (> 24 h, [11]) durchgeführt. Unlängst gelangen die genannten Umsetzungen auch lösungsmittelfrei beim Gebrauch eines monomodalen Mikrowellengeräts mit guten Ausbeuten und in relativ kurzer Zeit (10–120 min, [12–14]).

Beschreibung der Versuche

Zum Mahlen der Reaktionsgemische wurde eine Planetenkugelmühle des Typs Pulverisette 7 der Fa. Fritsch GmbH (Idar-Oberstein) mit zwei Mahlbechern (20 ml) sowie je sieben Mahlkugeln (10 mm) aus Achat verwendet. Die begleitenden mikrowellenassistenten Umsetzungen wurden in einem Mikrowellensystem ETHOS MR der MLS GmbH (Leutkirch/Allgäu) durchgeführt. Dieses Gerät arbeitet bei 2,45 GHz.

Die gaschromatographischen Analysen erfolgten an einem CP 9000 der Fa. Chrompack an einer Säule CP-Sil 5 CB (25 m × 0,25 mm × 25 µm, 50 °C/3 min, 5 K/min, 300 °C/5 min). Die Injektortemperatur betrug 280 °C, die Detektortemperatur 300 °C. Als innerer Standard wurde Mesitylen genutzt.

Die entstehenden Carbonsäuren wurden nach Extraktion und Derivatisierung mit Diazomethan als Methylester bestimmt. Die Identifizierung erfolgte mit Referenzsubstanzen der eingesetzten Edukte bzw. der erwarteten Zielpunkte und durch GC-MS und/oder ¹H-NMR-Spektroskopie.

Arbeitsvorschrift zur mechanochemischen Oxidation von organischer Modellverbindungen

Zu einem Gemisch von 3,8 g (37,25 mmol) Aluminiumoxid (Al₂O₃ 90 aktiv/neutral, Fa. Merck) und 0,95 g Kaliumpermanganat (6 mmol, Fa. Fluka) gibt man 2 mmol des jeweiligen Edukts und 0,1 g (6 mmol) entionisiertes Wasser. Das Reaktionsgemisch wird in der Planetenkugelmühle für 10 min bei 400 U/min homogenisiert. Die Mischung verfärbt sich je

nach Fortschritt der Reaktion von hellviolett nach hellbraun (Brausteinbildung). Die Produkte werden nach Extraktion (s. dort) gaschromatographisch analysiert bzw. durch Einengen im Vakuum und ggf. säulenchromatographisch isoliert. Eine weitere Steigerung des Umsatzes kann fallweise durch Behandlung des homogenisierten Gemisches im Mikrowellenfeld (5–10 min/300 W) erreicht werden.

Aufarbeitung der Reaktionsgemische

Extraktion: 1g des Reaktionsgemisches wird auf eine Trennsäule (z.B. G 4 – Fritte, d = 12 mm, 5 mm Kieselgel) gegeben und mit 25 ml des entsprechenden Lösungsmittels (ggf. unter leichtem Druck) extrahiert und gaschromatographisch analysiert.

Extraktion mit Dichlormethan: Eignung bei Umsetzungen von Arenen zu korrespondierenden Ketonen (Fluoren, Anthron) sowie bei Oxidationen von Benzyltyp-Aromaten ohne weitere reaktive funktionelle Gruppe (Diphenylmethan, 4-Benzylpyridin).

Extraktion mit Tetrahydrofuran: Um Spuren von Wasser im Ansatz bzw. im Tetrahydrofuran, welche eine begrenzte Löslichkeit des Kaliumpermanganats im Lösungsmittel verursachen, auszuschliessen, wird die Kieselgurschicht auf der Trennsäule durch wasserfreies Magnesiumsulfat (h = 10 mm) ersetzt und damit wesentlich bessere Ausbeuten im Vergleich zur Dichlormethan-Extraktion erzielt. Tetrahydrofuran wurde zur Extraktion der Reaktionsprodukte von Cyclohexan, Cyclohexen, Cyclohexanol, Cyclohexanon und Cycloheptanon genutzt.

Extraktion von Carbonsäuren: Entstehen bei der Oxidation Mono- oder Dicarbonsäuren, so können diese nicht durch herkömmliche Extraktion mit organischen Lösungsmitteln isoliert werden, da die Carbonsäuren als Kaliumsalze vorliegen.

Um die Reaktionsprodukte analysieren zu können, ist es notwendig, überschüssiges Kaliumpermanganat durch Reaktion mit Natriumthiosulfat zu Braunstein zu reduzieren und damit in eine unlösliche Form zu bringen. Hierzu wird 1 g des Reaktionsgemisches mit 0,5 g feingepulvertem Natriumthiosulfat und 5 ml THF sowie 0,2 ml Wasser versetzt und 5 min mit einem Magnetührer durchmischt. Dabei wird noch vorhandenes Kaliumpermanganat vollständig zu Braunstein reduziert, wobei die organischen Komponenten unverändert bleiben. Bei durchgeführten Blindversuchen wurde Benzaldehyd bzw. Benzoesäure oder Adipinsäure eine Stunde mit Thiosulfat/Tetrahydrofuran/Wasser gerührt und gaschromatographisch quantitativ wiedergefunden.

Das so vorbehandelte Gemisch wird quantitativ auf eine Trennsäule gegeben und, wie vorbeschrieben, mit Tetrahydrofuran extrahiert. Die erhaltene Lösung wurde nach Zuzugabe des internen Standards gaschromatographisch analysiert.

Der auf der Säule verbliebene Rückstand wird in ein 10 ml-Becherglas überführt, mit 2 ml Eisessig versetzt und mit einem Magnetührer 10 min durchmischt. Anschließend wird mit 2 ml Wasser aufgeschlämmt und das Gemisch erneut auf eine oben beschriebene Trennsäule gegeben. Nachdem mit 5 ml Wasser die verbliebene Essigsäure herausgewaschen wurde, erfolgt eine Extraktion mit 25 ml Methanol

und die Trocknung über wasserfreiem Magnesiumsulfat. Nach Einengen im Vakuum wird der Rückstand mit einer Lösung von Diazomethan in Diethylether versetzt, bis die gelbe Farbe des Diazomethans nicht mehr verschwindet. Sodann werden die Carbonsäuren als Methylester gaschromatographisch analysiert.

Der Anteil der qualitativ nachgewiesenen Carbonsäuren entspricht i. d. R. der Differenz der quantitativ ermittelten Komponenten zu 100% Gesamtgehalt an organischen Verbindungen in der definierten Probenmenge.

Ergebnisse und Diskussion

Beim Vermischen des Edukts mit dem Oxidationsmittel ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KMnO}_4$) findet eine deutliche Erwärmung des Gemischs statt. Dieser in der relevanten Literatur (möglicherweise) nicht beachtete Effekt gab den Anlaß dazu, die Reaktionsgemische gezielt mechanochemisch umzusetzen.

Optimierung des Oxidationsmittels

In Voruntersuchungen zur Oxidation mit trägerfixiertem Kaliumpermanganat wurden unterschiedliche Methoden zur möglichst einfachen Darstellung eines effektiven Oxidationsmittels getestet. Anders als in dem in der Literatur [5] vorgeschlagenen Verfahren (Beschichtung des Aluminiumoxids mit wässriger Kaliumpermanganatlösung bei anschließender Vakuumtrocknung) wählten wir die trockene Darstellung und "optimierten" die Reaktivität des Träger/Oxydationsmittels anhand der Testreaktion "Fluoren \Rightarrow Fluorenon" (Tabelle 1).

Im Gegensatz zur aufwendigen Darstellung des Oxidationsmittels auf herkömmliche Weise bietet das trockene Verfahren den Vorteil, zu jedem Zeitpunkt definierte Mengen Wasser zum Ansatz geben zu können, während bei der Vakuumtrocknung stets ein weitgehend unbestimmter Wassergehalt zurückbleibt.

Der Einfluß der verschiedenen Trägermaterialien wurde durch Umsetzung mit Fluoren in definiertem Verhältnis unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen verglichen. Das so ermittelte "optimale" Oxidationsmittel/Eduktgemisch wurde für alle weiterführenden Untersuchungen eingesetzt (Zeile 7, Tabelle 1).

Dabei wurde neben Aluminiumoxid auch Siliziumdioxid in Form von Kieselgel und Kieselgur als Träger für das Oxidationsmittel getestet. Die Bildung des Fluorenons erfolgte auch in diesem Fall, jedoch mit wesentlich schlechteren Ausbeuten.

Weiterhin konnte festgestellt werden, daß bei Wasserzugabe offenbar die Reaktivität des Oxidationsmittels beeinflusst wird, da bei vergleichbaren trockenen Ansätzen eine (teilweise) deutlich geringere Umsetzung des Edukts zu verzeichnen war. Versuche ohne Oxidationsmittel ergaben keinen Umsatz der Edukte, so daß eine Oxidation auf der Trägersoberfläche durch Luftsauerstoff ausgeschlossen werden kann. Das bevorzugte Oxidationsmittel (s.o.) ermöglicht eine Umsetzung des Fluorens zu Fluorenon zu 80% durch nur zehnmütiges Vermischen mittels Magnetührer (ohne weiteren Energieeintrag). Der nahezu quantitative Umsatz wird auch mechanochemisch durch Homogenisieren der Reaktionspartner in der Planetenkugelmühle erreicht.

Tab. 1 Optimierung der Reaktionsbedingungen bei "trockener" Oxidation von Fluoren mit Kaliumpermanganat auf Aluminiumoxid bzw. Kieselgur und Kieselgel

	Träger	Oxydationsmittel	H ₂ O	Energieeintrag	Umsatz (%)
1	Al ₂ O ₃ (63–200 µm)	Träger mit wässr. Permanganat-Lsg. behandelt, vakuumgetrocknet ^{a)}	–	30 min Rühren bei Raumtemperatur	32
2	(aktiv/neutral)		–	MW: 10 min/300 W	44
3		Träger mit wässr. Permanganat-Lsg. behandelt ^{a)} , mit MW (20min/500 W) getrocknet	–	MW: 10 min/300 W	92
4			+	MW: 10 min/300 W	99
5			+	Ölbad: 10min/100 °C	98
6		Träger und festes KMnO ₄ mit Edukt in Planetenkugelmühle vermahlen	–	Vermahlung, 10 min bei 400 U/min	85
7			+	Vermahlung, 10 min bei 400 U/min	> 99
8	Al ₂ O ₃ (63–200 µm)	Träger und festes KMnO ₄ mit Edukt in Planetenkugelmühle vermahlen	–	Vermahlung, 10 min bei 400 U/min	84 (15) ^{b)}
9	(nicht aktiviert)		+	Vermahlung, 10 min bei 400 U/min	97
10	Kieselgur (63–200 µm)	Träger und festes KMnO ₄ mit Magnetrührer 1 Std. durchmischt	–	20 min Rühren bei Raumtemperatur	7
11		Träger und festes KMnO ₄ durch intensives Verreiben (Handmörser) gemischt	–	20 min Rühren bei Raumtemperatur	24
12			+	MW: 10 min/500 W	>99
13	Kieselgel (63–200 µm)	Träger und festes KMnO ₄ mit Edukt in Planetenkugelmühle vermahlen	+	Vermahlung, 10 min bei 400 U/min	91 (8) ^{b)}

^{a)} analog Literatur [5], ^{b)} Nebenprodukt: 9,9'-Bisfluorenyliden,

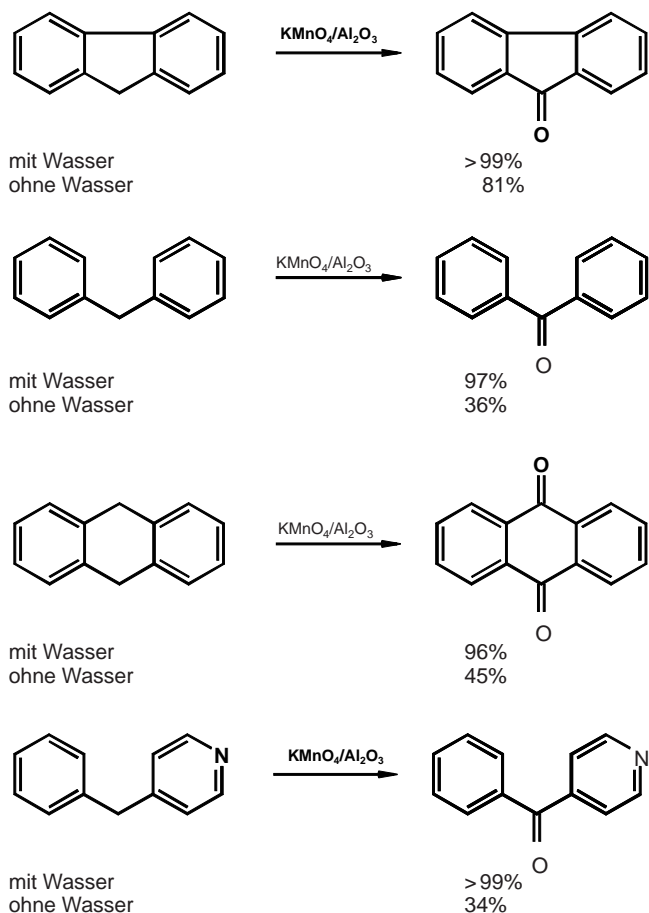
Oxidation organischer Substrate mit Kaliumpermanganat

Um die allgemeine Nutzbarkeit dieser trockenen Oxidation zu prüfen, wurden weitere Verbindungen in Analogie zum Fluoren umgesetzt. In Schema 2 und Tabelle 2 sind diese Reaktionen zusammengefasst. Wie nicht anders zu erwarten, werden deutliche Abstufungen beim Umsatz, bei den Ausbeuten und Selektivitäten in Abhängigkeit von der Reaktivität der Substrate gefunden.

Benzyltyp-Aromaten reagieren in guten Ausbeuten zu entsprechenden Ketonen bzw. Chinonen (Schema 2). Für diese Stoffgruppe scheint sich die beschriebene mechanochemische Oxidation als präparative Synthesemethode zu eignen.

Dagegen werden Olefine unter mechanochemischen Bedingungen nur in mäßigen Ausbeuten zu den entsprechenden Oxidationsprodukten umgesetzt. Endpunkte der Oxidation sind, abhängig vom Ausgangsstoff, die entsprechenden Mono- oder Dicarbonsäuren. Bei Oxidation von 1-Olefinen entstehen die um ein Kohlenstoffatom kürzeren Carbonsäuren (Zeile 4 und 5 in Tabelle 2). Zum Verbleib des abgespaltenen Kohlenstoffatoms kann an dieser Stelle keine Aussage getroffen werden, jedoch ist eine Oxidation bis zum Kohlendioxid sehr wahrscheinlich, da in keinem Fall Formaldehyd oder Ameisensäure nachgewiesen wurde. Cycloolefine liefern Dicarbonsäuren (Zeile 3 in Tabelle 2). Im Fall der Oxidation von Cyclohexen (Zeile 5 in Tabelle 2) wurde eine Reihe von Zwischenprodukten nachgewiesen, die eine stufenweise Oxidation nahelegen.

Da die Oxidation der diskutierten Beispiele nicht wie erwartet auf der Stufe der Ketone stehenbleibt, galt es auch die Oxidation von Ketonen mit dem Kaliumpermanganat/Aluminiumoxid zu prüfen. Die Umsetzungen von Cyclohexanon, Cyclopentanon und Acetophenon zeigen, dass auch in

**Schema 2** Mechanochemische Oxidation von Benzyltyp-Aromaten mit Kaliumpermanganat auf Aluminiumoxid

Tab. 2 Umsetzung organischer Edukte mit Kaliumpermanganat auf Aluminiumoxid (Planetenkugelmühle "Pulverisette 7", 400 U/min, 10 min)

Vers.- Nr.	Edukt (Umsatz %) ^{a)}	Mechanochemische Reaktion (Ausbeute %), wasserfrei	Mechanochemische Reaktion (Ausbeute %), in Gegenwart von Wasser
1	Cyclohexan (34)	keine Produkte nachweisbar	Cyclohexanol (18) Nebenprodukt ^{b)} (15)
2	Toluol (22)	Benzoesäure ^{c)} (17)	Benzoesäure ^{c)} (22)
3	Cyclohexen (67)	Cyclohexanon, 1-Hydroxycyclohexanon, 1,2-Cyclohexandion, Adipinsäure ^{c)} ; S (23)	Cyclohexanon, 1-Hydroxycyclohexanon, 1,2-Cyclohexandion, Adipinsäure ^{c)} ; Σ (67)
4	Styrol (33)	Polymere	Benzoesäure ^{c)} (33)
5	Undecensäure (23)	keine Produkte nachweisbar	Decandicarbonsäure ^{c)} (23)
6	Cyclohexanol (56)	Adipinsäure ^{c)} (25) Cyclohexanon (2)	Adipinsäure ^{c)} (49) Cyclohexanon (7)
7	1-Phenylethanol (79)	Benzoesäure ^{c)} (68)	Benzoesäure ^{c)} (78)
8	Cyclohexanon (85)	Adipinsäure ^{c)} (78)	Adipinsäure ^{c)} (78)
9	Cycloheptanon (74)	1,2-Cycloheptandion (15) Pimelinsäure ^{c)} (42)	1,2-Cycloheptandion (15) Pimelinsäure ^{c)} (59)
10	Acetophenon (77)	Benzoesäure ^{c)} (73)	Benzoesäure ^{c)} (77)

^{a)} Eduktumsatz (%) in Gegenwart von Wasser, ^{b)} nicht identifiziertes Nebenprodukt, ^{c)} als Methylester gaschromatographisch und durch Mischschmelzpunkt mit authentischer Substanz nachgewiesen

diesen Fällen die Carbonsäuren unter den gewählten Reaktionsbedingungen die stabilen Endprodukte der Reaktion sind. Auch bei unterschiedlich molarer Eduktzusammensetzung wurde keine Änderung des Produktspektrums gefunden.

In situ entstehende primäre Alkohole und Aldehyde (Zeile 2 in Tabelle 2) reagieren stets zu den entsprechenden Carbonsäuren weiter.

Wie bereits weiter oben festgestellt und wie aus Schema 2 und Tabelle 2 ersichtlich, spielt Wasser im Reaktionsverlauf eine bedeutende Rolle. Die Beschleunigung der Reaktion bzw. die Verbesserung der Produktausbeute kann unterschiedlich diskutiert werden. Zum einen besteht die Möglichkeit, dass Wasser auf der Oberfläche des Trägermaterials einen dünnen Film bildet, in welchem sich Teile des Permanganats lösen und die Reaktion als Flüssigphasenreaktion auf der Oberfläche des Trägers verläuft. Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass das Wasser an der Aluminiumoxid-Oberfläche adsorbiert wird, mit der Oberfläche reagiert, diese als Säure fungiert und somit den pH-Wert lokal absenkt. Es kommt zum Ionenaustausch mit dem Kaliumpermanganat; Permangansäure wird freigesetzt und reagiert bereits bei mechanochemischer Anregung mit dem organischen Substrat, welches u. U. ebenfalls auf der Oberfläche des Trägers adsorbiert ist.

Da die Mehrzahl der Substrate nur schwer in Wasser löslich ist, scheint die erste Variante nur eine untergeordnete Rolle zu spielen.

Das eingesetzte Aluminiumoxid kann offenbar mehrere Funktionen übernehmen. Es dient als Verdünnungsmittel, um die Reaktionswärme der exothermen Reaktion abzuführen. Ohne den inerten Träger kann die Reaktion unter Flammerscheinung und weitgehender Oxidation des organischen Substrate verlaufen, vgl. [15].

Darüber hinaus spielt offensichtlich die aktive Oberfläche des Trägermaterials eine Rolle als Reaktionspartner bei der Bereitstellung aktiver Spezies.

Zusammenfassung

Die Untersuchungen zur lösungsmittelfreien Oxidation von organischen Modellsubstanzen mit Kaliumpermanganat auf anorganischen Trägern bestätigen, dass bereits ein mechanochemischer Energieeintrag ausreicht, um die Reaktion zu starten und in vielen Fällen auch relativ selektiv und weit fortzuschreiten zu lassen. Nicht unerwartet stellte sich heraus, dass die Beschaffenheit des Oxidationsmittels (große Oberfläche, gute Durchmischung) signifikanten Einfluss auf das oxidative Reaktionsgeschehen ausübt. Die Anwesenheit von Wasser unterstützt die Umsetzung nahezu aller überprüften Edukte mit Nachdruck. Ein zusätzlicher Gewinn an Ausbeute ist durch mikrowellenassistierte Reaktionsführung möglich. Die oxidative Wandlung der näher untersuchten Modellverbindungen bedarf aber nicht a priori der Mikrowellenassistenz.

Literatur

- [1] a) J. O. Metzger, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3145; b) C. Bolm, O. Beckmann, O. A. G. Dabard, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 957
- [2] J. O. Metzger, R. Mahler, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1012
- [3] a) G.-S. Zhang, H. Gong, *Synth. Commun.* **1999**, *29*, 3149; b) H. Gong, G.-S. Zhang, *Synth. Commun.* **1999**, *29*, 2591; c) B. E. Blass, M. Drowns, C. L. Harris, S. Liu, D. E. Portlock, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6545
- [4] S. Jolivet-Fouchet, J. Hamelin, F. Texier-Boullet, L. Toupet, P. Jacquault, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4561
- [5] F. Chemat, M. Poux, J. Berlan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1994**, 2597
- [6] R. S. Varma, *Green Chemistry* **1999**, 43
- [8] N. A. Noureldin, W. B. McConnell, D. G. Lee, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 2113
- [9] H.-J. Schmidt, H. J. Schäfer, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 78

- [10] M. N. Mallya, G. Nagendrappa, *Synthesis* **1999**, 37
- [11] W. P. Weber, J. P. Shepherd, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4907
- [12] D. Zhao, D. G. Lee, *Synthesis* **1994**, 915
- [13] A. Oussaid, A. Loupy, *J. Chem. Res. (S)* **1997**, 342
- [14] H. Benhaliliba, A. Derdour, J.-P. Bazureau, F. Texier-Boullet, J. Hamelin, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 541
- [15] *Lehrwerk Chemie: Reaktionsverhalten und Synthesep Prinzipien, Arbeitsbuch 7*, Autorenkollektiv, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig 1976, S. 175

Korrespondenzanschrift:

Dr. Matthias Nüchter

Institut für Technische Chemie und Umweltchemie

Friedrich-Schiller-Universität Jena

Lessingstrasse 12

D-07743 Jena

Fax: Internat. code (0)-3641-948402

e-Mail: c8numa@co2.chemie.uni-jena.de