

Tabelle 1. Schmelzpunkte sowie ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten [a] der Verbindungen 1, 6 und 9–12 [8].

	1	6	9	10	11	12
Fp [°C]	324–325	324	230–235	230	— [b]	227–229
$^1\text{H-NMR}$						
olefin./aromat.	—	—	—	5.70	5.71	7.05–7.20
CO_2CH_3	—	3.67	—	3.63	3.61	3.51
CH	2.61	3.12	2.65	—	—	
CH ₂	1.69	1.89, 1.61	1.40	2.84, 2.17 2.67, 2.45	3.46, 3.29	
		1.55		2.49, 2.40 2.55		
$^{13}\text{C-NMR}$						
CO	175.76 (s)		173.87 (s)	172.67 (s)		
olefin./aromat.	—		124.16 (d) 122.21 (s)	136.45 (s) 127.25 (d)		
OCH ₃	51.77 (q)		51.81 (q)	51.73 (q)		
restl.	48.15 (s)		51.70 (s)			
C-Atome	34.89 (s)			35.47 (t)		
	31.93 (d)	34.75 (s)	33.98 (t)			
	30.89 (t)	30.84 (d)	30.71 (t)			
	26.83 (t)	28.56 (t)				

[a] $^1\text{H-NMR}$: 250 MHz, CDCl_3 ; $^{13}\text{C-NMR}$: 250 MHz, CDCl_3 . [b] Nicht isoliert.

und bis über 300°C beständig ist, entstehen bei **9** bereits im 270°C heißen Einspritzblock eines Gaschromatographen zwei Isomere, deren Struktur noch nicht aufgeklärt werden konnte.

Eingegangen am 2. Februar,
veränderte Fassung am 6. März 1987 [Z 2082]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] S. Housmans, H. P. Honnef, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 32 (1984) 379.
- [2] H. G. Fritz, H.-M. Hutmacher, H. Musso, G. Ahlgren, B. Akerman, R. Karlson, *Chem. Ber.* 109 (1976) 3781.
- [3] G. Kaiser, H. Musso, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2266.
- [4] V. T. Hoffmann, *Dissertation*, Universität Karlsruhe 1987.
- [5] W. J. Bailey, J. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 73; R. Askani, Gießen, persönliche Mitteilung.
- [6] Röntgenstrukturanalysen (MoK_{α} , $\lambda = 71.073 \text{ pm}$, Graphitmonochromator) 6 (M. Schmidt, *Diplomarbeit*, Universität Karlsruhe 1985); $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_8$ (496.56); $\rho = 1.43 \text{ g cm}^{-3}$, P_1 , $Z=2$; $a = 719.7(4)$, $b = 1115.2(6)$, $c = 1534.0(8) \text{ pm}$, $\alpha = 98.8(4)$, $\beta = 89.95$, $\gamma = 107.9(4)^\circ$, $V = 1.15689 \cdot 10^9 \text{ pm}^3$; $R = 0.088$ ($R_w = 0.074$). **10** ([4]): $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_8 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (560.65); $\rho = 1.32$, C_2/c , $Z=4$ (-86°C); $a = 2058.9$, $b = 1109.5$, $c = 1834.6 \text{ pm}$, $\beta = 137.9^\circ$, $V = 2.8118 \cdot 10^9 \text{ pm}^3$, 5705 Reflexe, $R = R_w = 0.067$. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-524466, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] K. B. Beder, M. Geisel, C. A. Grob, F. Kuhnen, *Synthesis* 1973, 493.
- [8] Spektren und Elementaranalysen der übrigen neuen Verbindungen [4] passen zu den angegebenen Strukturen.

Dimanganheptoxid zur selektiven Oxidation organischer Substrate

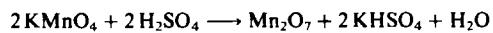
Von Martin Trömel* und Manuel Russ

Mn_2O_7 ist als dunkelrotes, flüchtiges und instabiles Öl beschrieben worden^[1], das, abgesehen von seiner stark oxidierenden Wirkung, unvorhersehbar explodieren kann (z.B. bei Kontakt mit organischen Verbindungen oder Staub aus der Luft). Über kontrollierte Oxidationsreaktionen scheint bisher nicht berichtet worden zu sein, obwohl die Verbindung seit über 125 Jahren bekannt ist. Die Mn-

[*] Prof. Dr. M. Trömel, Dipl.-Chem. M. Russ
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

O-Bindungslängen^[2], die inzwischen experimentell bestimmt wurden^[3], lassen erwarten, daß Mn_2O_7 ein stärkeres Oxidationsmittel als Permanganat ist.

Nach der bisher eingehendsten Untersuchung^[4] werden Lösungsmittel wie Eisessig oder CCl_4 von Mn_2O_7 bereits in der Kälte oxidiert. Im Gegensatz dazu konnten wir durch eine spezielle Verfahrensweise beständige Lösungen von Mn_2O_7 in CCl_4 oder 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan (Freon 113) erhalten: Bei Umsetzung von KMnO_4 mit conc. Schwefelsäure in Gegenwart des Lösungsmittels gemäß



geht Mn_2O_7 sofort in die organische Phase über. Die Beständigkeit der Lösungen beruht wohl darauf, daß oxidierbare Verunreinigungen und Wasserspuren, die Mn_2O_7 zersetzen, bereits während der Umsetzung beseitigt werden. Die tiefroten Lösungen enthalten ca. 100 mg Mn_2O_7 pro mL, sind bei Raumtemperatur praktisch vollkommen beständig und lassen sich im Gegensatz zu unverdünntem Mn_2O_7 gefahrlos handhaben. Unsere bisherigen Untersuchungen zeigen, daß selektive Oxidationsreaktionen möglich sind, die sich sehr einfach durchführen und weitgehend über die Temperatur kontrollieren lassen. Der Reaktionsablauf kann aufgrund der intensiven Eigenfarbe der Mn_2O_7 -Lösungen visuell verfolgt werden. Das Reagens eignet sich besonders zur Anwendung im aprotischen Medium.

Aliphatische und alicyclische C–C-Bindungen, C–F- und C–Cl- sowie primäre C–H-Bindungen werden bei Raumtemperatur in der Regel nicht angegriffen, ebenso Trimethylsilylgruppen.

Primäre und sekundäre Alkohole wie **1** bzw. **2–6** (Tabelle 1) werden glatt zu Carbonsäuren bzw. Ketonen oxidiert. Die Reaktionen laufen im aprotischen Medium bereits bei -70°C ab, so daß auch thermisch instabile und säureempfindliche Verbindungen wie **2** bzw. **5** umgesetzt werden können.

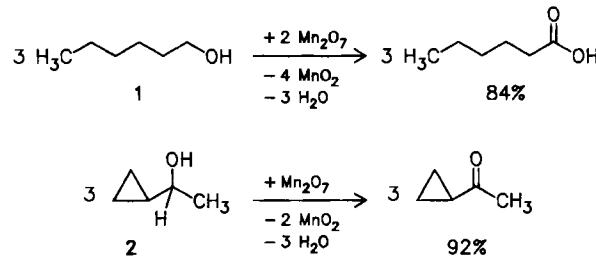


Tabelle 1. Oxidation einiger sekundärer Alkohole mit Mn_2O_7 .

Alkohol	Produkt	Ausb. [%] [a]
3 Cycloheptanol	Cycloheptanon	91
4 1-Cyclohexylethanol	Cyclohexylmethylketon	88
5 1-Phenylethanol	Acetophenon	81
6 3-Octanol	3-Octanon	84

[a] Ausbeute an isolierter Substanz.

Bei der Oxidation primärer Alkohole wie **1** unterbleibt eine störende Acetalisierung infolge der tiefen Temperatur. Aus sekundären Alkoholen entstandene Ketone lassen sich leicht durch Filtration vom MnO_2 -Niederschlag trennen. Dieser bindet zudem das bei der Reaktion entstehende Wasser. Oxidative C–C-Spaltungen unterbleiben vollständig, und tertiäre C–H-Bindungen wie in **4** und **2** werden nicht angegriffen. Auch Phenyl- und Cyclopropylgruppen

wie in 5 bzw. 2 sind unter den Reaktionsbedingungen stabil, so daß die Umsetzungen chemoselektiv und mit hoher Ausbeute ablaufen.

CC-Doppelbindungen wie in 7–13 (Tabelle 2) werden bereits bei -80°C oxidativ gespalten, wobei in hoher Ausbeute die gleichen Produkte wie bei der Ozonisierung mit nachfolgender oxidativer Aufarbeitung entstehen. Diese Oxidationen lassen sich auch in Gegenwart aromatischer Systeme selektiv führen.

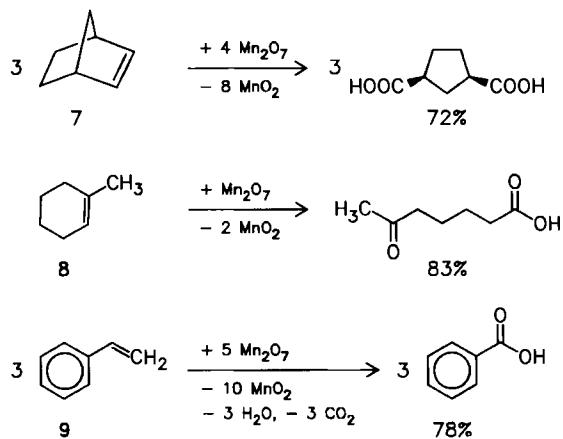
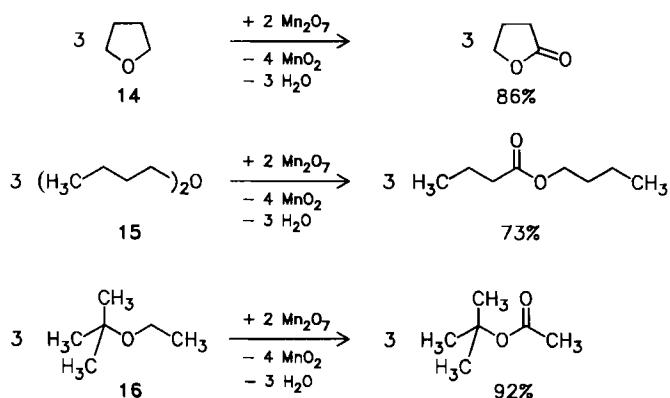


Tabelle 2. Oxidation einiger Alkene mit Mn_2O_7 .

Olefin	Produkt	Ausb. [%] [a]
10 Cyclohexen	Adipinsäure	69
11 Cyclohepten	Pimelinsäure	82
12 1-Octen	Heptansäure	73
13 Hepta-decafluor-1-decen ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_8\text{F}_{17}$)	Perfluorononansäure	94

[a] Ausbeute an isolierter Substanz.

α -Methylengruppen in Ethern wie 14–16 reagieren bei -45°C unter Lacton- oder Esterbildung. Aromatische Systeme, z. B. des Benzols, werden dagegen bei ca. -20°C angegriffen.



Oxidationen mit Dimanganheptoxid sind durchweg nach kurzer Zeit (Sekunden bis Minuten) beendet und zeichnen sich durch einfache Versuchsführung sowie glatten Reaktionsverlauf aus. Die Ansätze lassen sich problemlos ohne Anwendung von Extraktionsverfahren aufarbeiten. Das entstehende, leicht filtrierbare Manganoxid bindet freigesetztes Wasser, so daß die organischen Produkte einfach durch Verdampfen des Lösungsmittels erhalten werden. Bei Reaktionen, die zu Carbonsäuren führen, sind diese durchweg an den Mn_2O_7 -Niederschlag gebunden. Sie können durch Reduktion mit Sulfit und nachfolgende Extraktion gewonnen werden (siehe Arbeitsvorschrift).

Die Extraktion erübrigt sich, wenn MnO_2 mit einem definierten Gemisch von festem $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ oder, besonders elegant, mit Glyoxylsäure 17 unmittelbar in der Reaktionsmischung reduziert wird.



Dabei wird die Carbonsäure freigesetzt und geht in Lösung. Glyoxylsäure und entstehendes Manganoxalat sind im Reaktionsmedium unlöslich, so daß die Carbonsäure nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels anfällt. Als Lösungsmittel für die Oxidationen mit Mn_2O_7 eignen sich bis zu Temperaturen von ca. $+15^{\circ}\text{C}$ unter anderem Aceton, Methyl- und Ethylacetat, CCl_4 , Freon 113 sowie deren Mischungen.

Bei der Durchführung der Reaktionen muß vermieden werden, daß sich unverdünntes Mn_2O_7 ansammelt (z. B. durch Verdunsten des Lösungsmittels), da es mit brennbaren Dämpfen verpuffen kann. Es empfiehlt sich deshalb, die Reaktionen im Inertgasstrom auszuführen, den Auslauf des Tropfrichters zu einer Spitze auszuziehen und diese bei langerem Zutropfen mit Freon 113 oder CCl_4 abzuspülen. Bei der Apparatur darf Schliffett nicht verwendet werden.

Arbeitsvorschrift

Herstellung einer Mn_2O_7 -Lösung: Zu 24 mL conc. H_2SO_4 und 100 mL wasserfreiem CCl_4 im 250 mL-Kolben werden unter Röhren und Kühlung bei 20 bis 25°C portionsweise 16.3 g pulverisiertes KMnO_4 gegeben. Dann wird mehrere Stunden gerührt und die tiefrote organische Phase vom Bodensatz abdekantiert. Die Lösung wird im Kühlschrank bei ca. 4°C aufbewahrt. – Die Vorschrift kann sinngemäß auf größere Ansätze (bis etwa 50 g KMnO_4) übertragen werden.

Gehaltsbestimmung: 0.3 mL der Lösung werden zu ca. 30 mL Wasser gegeben und gerührt. Nach Zugabe von 1.5 g KI und 4 mL Eisessig p.a. wird mit Thiosulfat titriert. 1 mL 0.1 N Thiosulfatlösung entspricht 2.2 mg Mn_2O_7 .

Oxidationen: In einem 100 mL-Dreihalskolben mit Thermometer, Rührer, Tropfrichter und Vorrichtung zum Durchleiten von Schutzgas werden 7.8 mmol des Substrats in einem 1:1-Gemisch aus CCl_4 und Aceton (beide wasserfrei) oder aus Methyl- oder Ethylacetat und Freon 113 vorgelegt. Pro 100 mg der stöchiometrisch erforderlichen Mn_2O_7 -Menge sind 3 bis 4 mL Lösungsmittel einzusetzen, damit die Mischung leicht rührbar bleibt. Nach Abkühlen auf die Reaktionstemperatur (Alkohole: -70°C , Alkene: -80°C , Ether: -45°C) tropft man unter Röhren in einem mäßigen Stickstoff- oder Argonstrom Mn_2O_7 in CCl_4 -Lösung so ein, daß die Temperatur um nicht mehr als 5°C steigt. Dabei wird Mn_2O_7 in einem kleinen Überschuß verwendet. Anschließend röhrt man noch 5 min bei gleicher Temperatur. Überschüssiges Mn_2O_7 kann durch Zutropfen von einigen mL Isopropylalkohol beseitigt werden.

Aufarbeitung von Estern und Ketonen: Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abgesaugt, das Filtrat eingeeignet und das Rohprodukt durch Kristallisation oder Destillation gereinigt.

Aufarbeitung von Carbonsäuren (extraktiv): Der durch Absaugen oder Abziehen der Lösungsmittel erhaltene MnO_2 -Niederschlag wird in 20–30 mL Wasser aufgeschlämmt und mit 0.85 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ pro 1 g umgesetztes Mn_2O_7 versetzt. Unter Röhren wird halbkonzentrierte H_2SO_4 bis zur vollständigen Auflösung und zur stark sauren Reaktion zugesetzt. Die Carbonsäure wird in üblicher Weise extrahiert und gewonnen.

Aufarbeitung von Carbonsäuren (ohne Extraktion): Nach beendeter Umsetzung und Erwärmung auf 0°C setzt man dem Reaktionsgemisch pro 1 g umgesetztes Mn_2O_7 nacheinander 0.97 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 0.76 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (beide pulverisiert) sowie 1.25 mL HCOOH p.a. zu und röhrt bei Raumtemperatur. Nach vollständiger Entfärbung (ca. 1 h) wird von den Salzen abgesaugt, das Filtrat eingeeignet und der Rückstand durch Destillation oder Kristallisation gereinigt. – Alternativ werden dem Gemisch nach beendeter Reaktion bei ca. 0°C pro 1 g umgesetztes Mn_2O_7 , 0.94 g pulverisiertes Glyoxylsäure-Monohydrat und 1.25 mL HCOOH p.a. zugesetzt. Danach wird wie oben verfahren.

Eingegangen am 30. März,
ergänzte Fassung am 10. Juli 1987 [Z 2170/2171]

- [1] H. Aschoff, *Ann. Phys. Chem.* 111 (1860) 217; *J. Prakt. Chem.* 81 (1860) 29.
- [2] M. Trömel, *Acta Crystallogr. Sect. B* 39 (1983) 664.
- [3] A. Simon, R. Dronkowski, B. Krebs, B. Hettich, *Angew. Chem.* 99 (1987) 160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 139.
- [4] O. Glemser, H. Schröder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 271 (1953) 293.