

Tabelle 1. Schmelzpunkte sowie <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>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
<sup>1</sup> H-NMR						
olefin./aromat.	—	—	—	5.70	5.71	7.05–7.20
CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	—	3.67	—	3.63	3.61	3.51
CH	2.61	3.12	2.65	—	—	—
CH <sub>2</sub>	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	
<sup>13</sup> C-NMR						
CO		175.76 (s)		173.87 (s)		172.67 (s)
olefin./aromat.		—		124.16 (d)		136.45 (s)
				122.21 (s)		127.25 (d)
						126.54 (d)
OCH <sub>3</sub>		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] <sup>1</sup>H-NMR: 250 MHz, CDCl<sub>3</sub>; <sup>13</sup>C-NMR: 250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, [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. Akermarck, 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<sub>α</sub>, λ = 71.073 pm, Graphitmonochromator) 6 (M. Schmidt, *Diplomarbeit*, Universität Karlsruhe 1985): C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub> (496.56); ρ = 1.43 g cm<sup>-3</sup>, P1, Z = 2; a = 719.7(4), b = 1115.2(6), c = 1534.0(8) pm, α = 98.8(4), β = 89.95, γ = 107.9(4)°, V = 1.15689 · 10<sup>9</sup> pm<sup>3</sup>; R = 0.088 (R<sub>w</sub> = 0.074). 10 ([4]): C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub> · 2CH<sub>3</sub>OH (560.65); ρ = 1.32, C2/c, Z = 4 (–86°C); a = 2058.9, b = 1109.5, c = 1834.6 pm, β = 137.9°, V = 2.8118 · 10<sup>9</sup> pm<sup>3</sup>, 5705 Reflexe, R = R<sub>w</sub> = 0.067. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52466, 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.

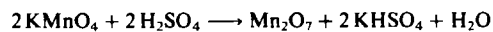
## Dimanganheptoxid zur selektiven Oxidation organischer Substrate

Von Martin Trömel\* und Manuel Russ

Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ist als dunkelrotes, flüchtiges und instabiles Öl beschrieben worden<sup>[1]</sup>, 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-

O-Bindungsängen<sup>[2]</sup>, die inzwischen experimentell bestimmt wurden<sup>[3]</sup>, lassen erwarten, daß Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ein stärkeres Oxidationsmittel als Permanganat ist.

Nach der bisher eingehendsten Untersuchung<sup>[4]</sup> werden Lösungsmittel wie Eisessig oder CCl<sub>4</sub> von Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bereits in der Kälte oxidiert. Im Gegensatz dazu konnten wir durch eine spezielle Verfahrensweise beständige Lösungen von Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in CCl<sub>4</sub> oder 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan (Freon 113) erhalten: Bei Umsetzung von KMnO<sub>4</sub> mit conc. Schwefelsäure in Gegenwart des Lösungsmittels gemäß



geht Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sofort in die organische Phase über. Die Beständigkeit der Lösungen beruht wohl darauf, daß oxidierbare Verunreinigungen und Wasserspuren, die Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> zersetzen, bereits während der Umsetzung beseitigt werden. Die tiefroten Lösungen enthalten ca. 100 mg Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pro mL, sind bei Raumtemperatur praktisch vollkommen beständig und lassen sich im Gegensatz zu unverdünntem Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-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.

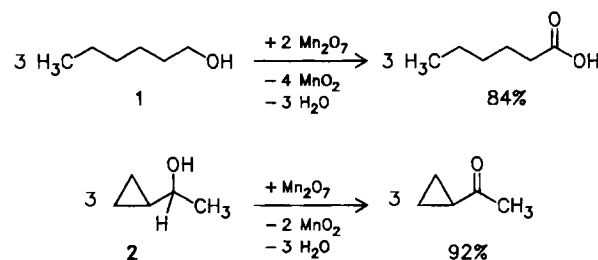


Tabelle 1. Oxidation einiger sekundärer Alkohole mit Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

	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<sub>2</sub>-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

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

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  $-80^{\circ}\text{C}$  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.

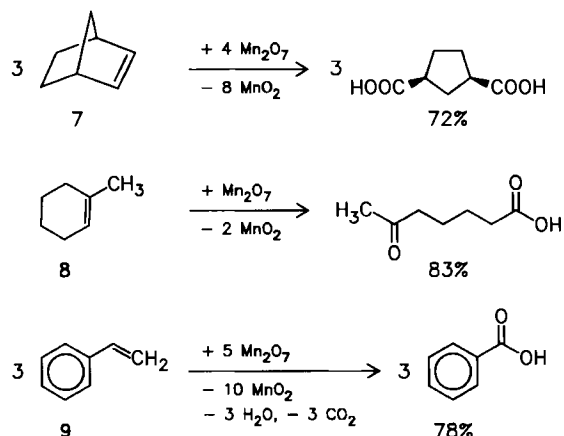
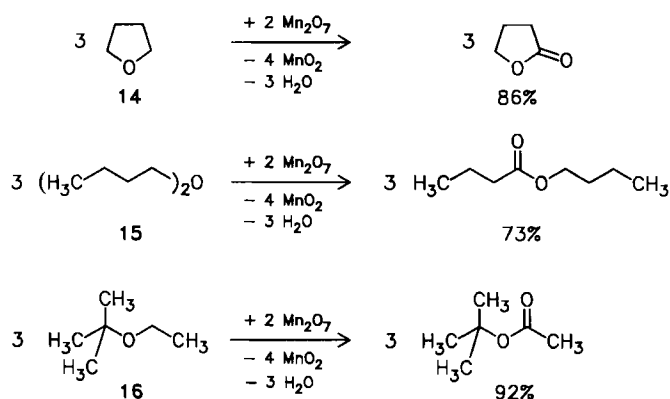


Tabelle 2. Oxidation einiger Alkene mit  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ .

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

[a] Ausbeute an isolierter Substanz.

$\alpha$ -Methylengruppen in Ethern wie 14–16 reagieren bei  $-45^{\circ}\text{C}$  unter Lacton- oder Esterbildung. Aromatische Systeme, z. B. des Benzols, werden dagegen bei ca.  $-20^{\circ}\text{C}$  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  $\text{MnO}_2$ -Niederschlag gebunden. Sie können durch Reduktion mit Sulfid und nachfolgende Extraktion gewonnen werden (siehe Arbeitsvor-

schrift). Die Extraktion erübrigt sich, wenn  $\text{MnO}_2$  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  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  eignen sich bis zu Temperaturen von ca.  $+15^{\circ}\text{C}$  unter anderem Aceton, Methyl- und Ethylacetat,  $\text{CCl}_4$ , Freon 113 sowie deren Mischungen.

Bei der Durchführung der Reaktionen muß vermieden werden, daß sich unverdünntes  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  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 Tropftrichters zu einer Spitze auszuführen und diese bei längerem Zutropfen mit Freon 113 oder  $\text{CCl}_4$  abzuspülen. Bei der Apparatur darf Schliffett nicht verwendet werden.

### Arbeitsvorschrift

**Herstellung einer  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Lösung:** Zu 24 mL conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 100 mL wasserfreiem  $\text{CCl}_4$  im 250 mL-Kolben werden unter Rühren und Kühlung bei 20 bis  $25^{\circ}\text{C}$  portionsweise 16,3 g pulverisiertes  $\text{KMnO}_4$  gegeben. Dann wird mehrere Stunden gerührt und die tiefrote organische Phase vom Bodensatz abdekantiert. Die Lösung wird im Kühlschrank bei ca.  $4^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt. – Die Vorschrift kann sinngemäß auf größere Ansätze (bis etwa 50 g  $\text{KMnO}_4$ ) 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  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ .

**Oxidationen:** In einem 100 mL-Dreihalskolben mit Thermometer, Rührer, Tropftrichter und Vorrichtung zum Durchleiten von Schutzgas werden 7,8 mmol des Substrats in einem 1:1-Gemisch aus  $\text{CCl}_4$  und Aceton (beide wasserfrei) oder aus Methyl- oder Ethylacetat und Freon 113 vorgelegt. Pro 100 mg der stöchiometrisch erforderlichen  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ -Menge sind 3 bis 4 mL Lösungsmittel einzusetzen, damit die Mischung leicht rührbar bleibt. Nach Abkühlen auf die Reaktionstemperatur (Alkohole:  $-70^{\circ}\text{C}$ , Alkene:  $-80^{\circ}\text{C}$ , Ether:  $-45^{\circ}\text{C}$ ) tropft man unter Rühren in einem mäßigen Stickstoff- oder Argonstrom  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  in  $\text{CCl}_4$ -Lösung so ein, daß die Temperatur um nicht mehr als  $5^{\circ}\text{C}$  steigt. Dabei wird  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  in einem kleinen Überschuß verwendet. Anschließend rührt man noch 5 min bei gleicher Temperatur. Überschüssiges  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  kann durch Zutropfen von einigen mL Isopropylalkohol beseitigt werden.

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

**Aufarbeitung von Carbonsäuren (extraktiv):** Der durch Absaugen oder Abziehen der Lösungsmittel erhaltene  $\text{MnO}_2$ -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  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  versetzt. Unter Rühren wird halbkonzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zur vollständigen Auflösung und zur stark sauren Reaktion zugetropft. Die Carbonsäure wird in üblicher Weise extrahiert und gewonnen.

**Aufarbeitung von Carbonsäuren (ohne Extraktion):** Nach beendeter Umsetzung und Erwärmung auf  $0^{\circ}\text{C}$  setzt man dem Reaktionsgemisch pro 1 g eingesetztes  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  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  $\text{HCOOH}$  p.a. zu und rührt bei Raumtemperatur. Nach vollständiger Entfärbung (ca. 1 h) wird von den Salzen abgesaugt, das Filtrat eingengt und der Rückstand durch Destillation oder Kristallisation gereinigt. – Alternativ werden dem Gemisch nach beendeter Reaktion bei ca.  $0^{\circ}\text{C}$  pro 1 g umgesetztes  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  0,94 g pulverisiertes Glyoxylsäure-Monohydrat und 1,25 mL  $\text{HCOOH}$  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. Dronskowski, 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.