

Friedo Huber und Mahmoud Sami A. El-Meligy

Oxydationen organischer Verbindungen in wäßriger und methanolischer Lösung mit Phosphatblei(IV)-säuren

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen

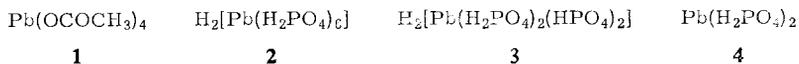
(Eingegangen am 23. August 1968)

Verschiedene Typen organischer Verbindungen lassen sich in gezielter und einfacher Weise in wäßriger oder methanolischer Lösung mit Phosphatblei(IV)-säuren („Blei(IV)-phosphat“) oxydieren. Die bisher untersuchten Reaktionen, Diolsplaltung, Dehydrierung und die formale Addition von OH-Gruppen an Doppelbindungen, der eine Diolsplaltung folgen kann (Spaltung des Alkens an der Doppelbindung), verlaufen eindeutig und ergeben Ausbeuten über 80%.

Blei(IV)-acetat (**1**) ist ein wertvolles Oxydationsmittel für eine Reihe organischer Verbindungen¹⁾, kann aber wegen seiner ausgeprägten Hydrolyseempfindlichkeit nur in wasserfreien Lösungsmitteln angewendet werden.

Wir haben nun gefunden, daß Phosphatblei(IV)-säuren²⁾, die sich vor anderen anorganischen Blei(IV)-Verbindungen durch ungewöhnliche thermische Beständigkeit und erstaunlich geringe Hydrolyseneigung auszeichnen, verschiedene organische Verbindungstypen in wäßriger Lösung in guten Ausbeuten gezielt zu oxydieren vermögen; sie können ihre Oxydationswirkung aber auch in nichtwäßrigen Lösungsmitteln entfalten.

Phosphatblei(IV)-säuren lassen sich unkompliziert durch Elektrolyse von vorzugsweise 85proz. Phosphorsäure an Bleielektroden oder durch Umsetzung von **1** mit Phosphorsäure gewinnen²⁾. In letzterem Falle entsteht aus **1** und „wasserfreier Phosphorsäure“ (85proz. Phosphorsäure, die mit der berechneten Menge P_4O_{10} versetzt wurde) eine Verbindung der Zusammensetzung $H_2[Pb(H_2PO_4)_6]$ (**2**), aus **1** und 85proz. oder auch niedrigerprozentiger Phosphorsäurelösung ein höherkondensiertes Produkt der Formulierung $H_2[Pb(H_2PO_4)_2(HPO_4)_2]$ (**3**). Die für **3** angegebene Formel – sie ließe sich auch als Blei(IV)-tetrakis(dihydrogenphosphat) $Pb(H_2PO_4)_4$ schreiben – entspricht dessen Fähigkeit, Salze $M_2^I[Pb(H_2PO_4)_2(HPO_4)_2] \cdot xH_2O$ zu bilden.



¹⁾ R. Criegee, *Angew. Chem.* **53**, 321 (1940); ebenda **70**, 173 (1958).

²⁾ F. Huber und M. S. A. El-Meligy, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.

Noch einfacher kann ein den nachfolgend beschriebenen Oxydationszwecken voll- auf genügendes Produkt A, ein Gemisch von Blei(II)-phosphat (4) und Phosphatblei(IV)-säuren, erhalten werden, wenn Pb_3O_4 mit 85proz. Phosphorsäure bei 70° gerührt wird. Der Oxydationswert von A, d. h. der auf den Gesamtbleigehalt bezogene Blei(IV)-Anteil, beträgt 33%; die Ausbeute an „Oxydationsmittel“ ist praktisch quantitativ. Das getrocknete luftbeständige Produkt wird direkt für die Oxydationsreaktionen verwendet; der Blei(II)-phosphatgehalt stört dabei nicht. Auch mit Phosphorsäurelösungen höherer und niedrigerer Konzentration läßt sich A gewinnen, doch besteht die Gefahr, daß bei höherem Wassergehalt der Säurelösungen (besonders oberhalb etwa 40% H_2O) PbO_2 ausgeschieden wird und daß sich der Anteil an Phosphatblei(IV)-säuren verringert. A ist wie 2 und 3 über längere Zeit haltbar.

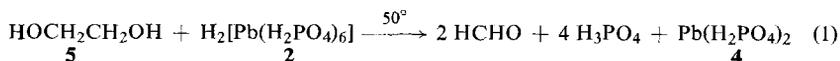
2, 3 und das Gemisch A lösen sich in Wasser oder organischen Lösungsmitteln nicht merklich, so daß die Oxydationen nicht in homogener Lösung durchgeführt werden können. Die Hydrolyse erfolgt bei Raumtemperatur nur sehr langsam, bei ansteigender Temperatur zunehmend rascher unter Abscheidung von PbO_2 . Von starken Reduktionsmitteln, z. B. KJ-Lösungen oder Hydrochinon, werden die Blei(IV)-Verbindungen in wenigen Sekunden bis Minuten schon bei 0° zu $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (4) reduziert. Die Oxydation von weniger stark reduzierend wirkenden organischen Verbindungen, z. B. von Diolen und ungesättigten Verbindungen, setzt oft schon bei Raumtemperatur ein; zur Vervollständigung der Reaktion muß aber das heterogene Gemisch mehr oder weniger stark erwärmt werden. Bei den Oxydationen entsteht aus 2, 3 bzw. A neben 4 auch H_3PO_4 , das aber auf Grund der geringen Säurestärke nur bei Vorhandensein besonders säureempfindlicher Produkte Folgereaktionen befürchten läßt. In diesem Falle kann in Gegenwart eines Puffers gearbeitet werden.

Alle von uns bisher untersuchten Oxydationsreaktionen lassen sich nach einem gleichen einfachen Schema ausführen:

Die wäßrige Lösung der zu oxydierenden organischen Verbindung wird unter Rühren – gegebenenfalls unter Eiskühlung, wie z. B. bei der Oxydation von Hydrochinon – zu einer Aufschlammung der berechneten oder etwas überschüssigen Menge 2, 3 oder A in Wasser oder Eiswasser gegeben und das Gemisch, falls zur Vervollständigung der Umsetzung erforderlich, anschließend erwärmt. Analog lassen sich Oxydationen von in Methanol gelösten Verbindungen durchführen. Bei stöchiometrischer Versuchsführung kann das Ende der Umsetzung mit KJ-Stärke-Lösung erkannt werden.

Diolsplaltung

Die Diole Äthandiol-(1.2) (5), Propandiol-(1.2), Butandiol-(2.3) und Weinsäure werden von 2, 3 und A in ähnlicher Weise wie von 1 zwischen den beiden C-Atomen gespalten, die eine OH-Gruppe tragen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist wie bei den Spaltungen mit 1 vom Molekülbau des Diols abhängig. 5 wird von 2 gemäß (1)



in wenigen Minuten zu HCHO (Ausb. 93%) gespalten, das abdestilliert oder auch direkt in der Lösung weiter umgesetzt werden kann. Analog reagieren 3 und A (Ausbeuten 96 bzw. 95% Formaldehyd).

Die Oxydation von Butandiol-(2.3) führt entsprechend zu Acetaldehyd. Sie erfordert eine höhere Endtemperatur als bei **5** und ist bei 80° erst nach 2 Stdn. quantitativ abgelaufen. In gleicher Weise wird Propandiol-(1.2) zu einem Gemisch von HCHO und CH₃CHO oxydiert.

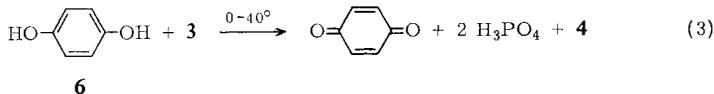
2 spaltet Weinsäure gemäß (2) zu Glyoxylsäure (Ausb. 87%). Die Umsetzung, die ebenfalls mit **3** oder A durchführbar ist, verläuft schon langsam bei Raumtemperatur; bei 40° ist sie nach 2 bis 3 Stunden beendet. Das Ergebnis dieser Reaktion macht deutlich, daß – in Abhängigkeit vom Reaktionspartner – nicht unerhebliche



Unterschiede im Ablauf der Oxydationen von Phosphatblei(IV)-säuren und von **1** beobachtet werden können. Die freie Weinsäure wird von **1** zwischen allen 4 C-Atomen gespalten¹⁾. Die Wirkungsweise der Phosphatblei(IV)-säuren ist in diesem Falle eher mit der der Perjodsäure zu vergleichen, die Weinsäure ebenfalls zu Glyoxylsäure oxydiert³⁾.

Dehydrierung

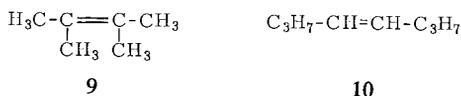
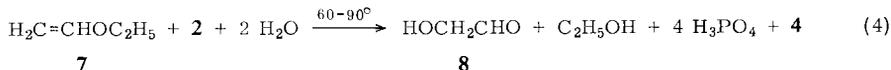
Hydrochinon (**6**) wird von **3** schon bei 0° mit merklicher Geschwindigkeit, bei 40° in wenigen Minuten, zu *p*-Benzochinon dehydriert:



Das gebildete Chinon läßt sich mit 93% Ausbeute gewinnen. Gleiche Ausbeuten sind mit **2** und A erreichbar.

Reaktionen mit Verbindungen, die C=C-Doppelbindungen enthalten

Die bisher von uns untersuchten Reaktionen der Phosphatblei(IV)-säuren mit ungesättigten Verbindungen, Äthyl-vinyl-äther (**7**), 2.3-Dimethyl-buten-(2) (**9**) und Octen-(4) (**10**), entsprechen der „normalen“ Reaktionsweise von **1** mit Doppelbindungen^{4,1)}. Im Gegensatz zu den Reaktionen von **1** in nichtwäßrigen Lösungsmitteln,



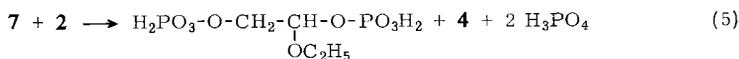
die den Oxydationsprodukten gegenüber inert sind, bestimmen jedoch bei Umsetzungen von ungesättigten Verbindungen mit Phosphatblei(IV)-säuren Sekundärwirkungen des Wassers bzw. Alkohols auf die Primärprodukte die Art der Endprodukte. So entsteht bei der Oxydation von **7** mit **2** gemäß (4) unmittelbar Glykolaldehyd

³⁾ P. Fleury und J. Lange, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **195**, 1395 (1932).

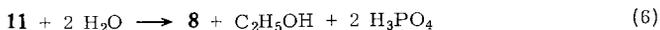
⁴⁾ O. Dimroth und R. Schweizer, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1375 (1923).

(8) (Ausb. 87%, mit A 85%). **7** reagiert mit **1**, und zwar schon bei Raumtemperatur, unter Anlagerung von zwei OCOCH_3 -Gruppen zunächst zum Diacetat $\text{CH}_3\text{OCO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{OCOCH}_3$, das in saurer wäßriger Lösung ebenfalls **8** ergibt⁵⁾.

Der Reaktionsablauf läßt sich formal wie der für die Oxydation mit **1** angenommene verstehen. Nach Übertragung von zwei H_2PO_4 -Resten an die Doppelbindung der Vinylgruppe unter Bildung des nicht isolierbaren Zwischenproduktes **11** nach (5) wird dieses in der sauren Lösung sofort zu Glykolaldehyd (**8**) hydrolysiert (6).

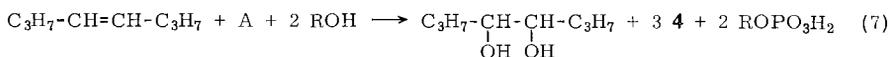


11



Die Alkene **9** und **10** können wegen ihrer Unlöslichkeit nicht in Wasser umgesetzt werden. **2**, **3** und A oxydieren aber auch in methanolischer Lösung. **9** reagiert bei Raumtemperatur nicht mit A, das in Methanol suspendiert ist, wohl aber beim Erwärmen unter Rückfluß. Das Endprodukt Aceton kann als Dinitrophenylhydrazon nachgewiesen werden. Völlig analog reagiert A mit **10**; die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei Raumtemperatur sehr gering, doch kann die Umsetzung durch Rückflußkochen in drei Stunden zu Ende geführt werden. Im Filtrat des Reaktionsgemisches ist Butyraldehyd gelöst (Ausb. 83% Dinitrophenylhydrazon bei Umsetzung im Molverhältnis 1 : 2 (im Falle von A auf den Blei(IV)-Anteil bezogen)).

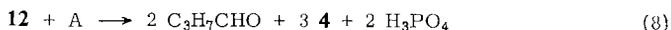
Diese für präparative und sicher auch für analytische Zwecke interessante Spaltung ungesättigter Verbindungen an der Doppelbindung läßt sich verstehen, wenn man annimmt, daß im ersten Reaktionsschritt — analog der Umsetzung von **2** mit **7** in wäßriger Lösung — unter der Einwirkung des Oxydationsmittels zwei OH-Gruppen an die Doppelbindung angelagert werden (7) und daß anschließend das Primärprodukt **12** einer Diolsplaltung unterliegt:



10

12

(R = H bzw. CH_3)



Das im Zusammenhang dieser Arbeit weniger interessierende, wegen der Unsicherheit der Zuordnung von CH_3 und H (die Gegenwart von Wasser ist nicht auszuschließen) allgemein als ROPO_3H_2 (R = H bzw. CH_3) formulierte Produkt ist noch nicht im einzelnen identifiziert.

Wir untersuchen augenblicklich, ob die Oxydationen mit Phosphatblei(IV)-säure durch Wahl anderer Lösungsmittel weiter variiert und auf nicht oder kaum in Wasser und Methanol lösliche Verbindungen ausgeweitet werden können. In aromatischen Kohlenwasserstoffen sind nur bei hohen Reaktionstemperaturen und nach längeren

⁵⁾ R. Criegee, P. Dimroth, K. Noll, R. Simon und C. Weis, Chem. Ber. **90**, 1070 (1957); M. Levas, Ann. Chimie [12], **7**, 697 (1952).

Reaktionszeiten geringe Umsätze feststellbar. Voraussetzung für eine befriedigende Oxydationswirkung scheint nach den bisherigen Ergebnissen zu sein, daß das Lösungsmittel mit den Hydroxo- bzw. Oxogruppen des Oxydationsmittels in eine, wahrscheinlich solvolytische, Wechselwirkung treten kann (vermutlich über H-Brücken). Dies würde erklären, weswegen Wasser und Methanol geeignete Lösungsmittel für die geschilderten Oxydationen sind. Über den tatsächlichen Mechanismus der Reaktionen in dem heterogenen Gemisch lassen sich noch keine begründeten Annahmen machen.

Die bisher untersuchten Oxydationsreaktionen der Phosphatblei(IV)-säuren mit verschiedenen Verbindungstypen verliefen sehr eindeutig und mit guten bis sehr guten Ausbeuten. Es wird deswegen interessant sein festzustellen, ob **2**, **3** und **A** generell spezifischer oxydieren als **1** und insbesondere, ob — wie wir vermuten — weniger leicht Umlagerungen stattfinden. Präparativ ist bedeutungsvoll, daß die Aktivität des Oxydationsmittels nicht wie bei Oxydationen mit PbO_2 schwankt. Auch kann die entstehende Blei(II)-Verbindung leicht abgetrennt werden.

Herrn Professor Dr. M. Schmeißer sind wir für die großzügige Förderung unserer Arbeiten und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung herzlichen Dank schuldig.

Beschreibung der Versuche

Zur Darstellung von $\text{H}_2[\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_6]$ (**2**) und $\text{H}_2[\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2]$ (**3**) vgl. I. c.²⁾.

Umsetzung von Pb_3O_4 mit Phosphorsäure zum Gemisch A: 30 g Pb_3O_4 wurden bei Raumtemp. unter kräftigem Rühren in 300 ccm 85proz. *Phosphorsäure* eingetragen und das Gemisch erwärmt. Die bei 50° einsetzende Reaktion war nach 3stdg. Rühren bei 70° beendet. Das entstandene gallertartige Produkt, im wesentlichen ein Gemisch aus 2 Teilen $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (**4**) und 1 Teil $\text{H}_2[\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2]$ (**3**), wurde abzentrifugiert und auf Tonplatten getrocknet. Gesamtbleigehalt 39.1%; Oxydationswert 33% (Anteil Pb^{IV} am Gesamtbleigehalt). Ausb. 63 g (praktisch 100%).

Oxydation von Äthandiol-(1.2) (5) zu Formaldehyd

a) Eine wäßrige Lösung von 0.62 g (10 mMol) **5** wurde langsam unter Rühren zu einer Aufschlammung von 14 g *Gemisch A* (entsprechend 10 mMol **3**) in etwa 50 ccm Eiswasser gegeben, das Gemisch kurz auf 50° erwärmt und nach Abfiltrieren des sich dabei abscheidenden $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (**4**) *Formaldehyd* als *2.4-Dinitro-phenylhydrazon*, Schmp. 166° (Lit.⁶⁾: 167°), ausgefällt. Ausb. 4.0 g; dies entspricht 0.57 g HCHO (95%).

b) In gleicher Weise wurden 6.2 g **5** und 59.5 g in 300 ccm Eiswasser aufgeschlämmtes **3** umgesetzt. Schmp. des ausgefallten *2.4-Dinitro-phenylhydrazons* 166°, Ausb. 96% HCHO.

c) Analog ließ sich die Oxydation von 0.6 g **5** mit 7.9 g **2** durchführen. *2.4-Dinitro-phenylhydrazon*: Schmp. 166°, Ausb. 93% HCHO.

Oxydation von Butandiol-(2.3) zu Acetaldehyd: 0.9 g *Butandiol-(2.3)* wurden wie **5** mit 14 g *A*, jedoch in 2 Stdn. bei 80° oxydiert; der nach Abfiltrieren von **4** abdestillierte *Acetaldehyd* wurde als *2.4-Dinitro-phenylhydrazon* nachgewiesen, Schmp. 147° (Lit.⁶⁾: 147°).

Oxydation von Weinsäure zu Glyoxylsäure: Eine Lösung von 0.75 g *Weinsäure* in 20 ccm Wasser wurde unter kräftigem Rühren in eine Aufschlammung von 4 g **2** bzw. 3 g **3** in 50 ccm Eiswasser eingetragen. Die Oxydation setzte beim Warmwerden der Reaktionsmischung bei

⁶⁾ Schmelzpunkt laut Tabellenwerten.

Raumtemp. ein und wurde durch 3stdg. Erwärmen auf 40° unter Rühren vervollständigt. Das gebildete **4** wurde abfiltriert und *Glyoxylsäure* durch die Rotfärbung des Filtrats bei der Umsetzung mit Indollösung und Schwefelsäure nachgewiesen bzw. als *2,4-Dinitro-phenylhydrazon*, Schmp. 190° (Lit.⁷⁾: 190°), ausgefällt. Ausb. 2.2 g; dies entspricht 0.64 g Glyoxylsäure (95%).

Oxydation von Hydrochinon (6) zu p-Benzochinon

a) Eine Lösung von 5.5 g (50 mMol) **6** in 500 ccm Wasser wurde unter kräftigem Rühren in eine Aufschlammung von 40 g (ca. 50 mMol) **2** in 500 ccm Eiswasser eingetragen und das Gemisch kurz auf 40° erwärmt. Das gelbe Filtrat und das nach Auskochen des Niederschlages mit Wasser erhaltene Filtrat (heiß filtriert) wurden mit Äther extrahiert. Beim Abdestillieren des Äthers kristallisierten 5.0 g *p-Benzochinon* in Form gelber Prismen. Schmp. 116° (Lit.⁶⁾: 116°); Ausb. 93%. Schmp. des *Semicarbazons* 243° (Lit.⁶⁾: 243°).

b) In gleicher Weise wurden 5.5 g **6** mit 30 g **3** oxydiert und 5.0 g *p-Benzochinon* isoliert, Schmp. 116°; Ausb. 93%. Schmp. des *Semicarbazons* 243°.

c) Analog ließ sich die Oxydation von 0.55 g **6** in 30 ccm Wasser mit einer Aufschlammung von 12 g **A** in 50 ccm Eiswasser durchführen. Ausb. 0.51 g *p-Benzochinon* (95%). Schmp. 116°. Schmp. des *Semicarbazons* 243°.

Oxydation von Äthyl-vinyl-äther (7) zu Glykolaldehyd (8)

a) Zu einer Aufschlammung von 7.9 g **2** in 100 ccm Eiswasser wurden unter kräftigem Rühren langsam 0.72 g **7** gegeben und das Gemisch erwärmt. Die Oxydation begann bei 60° und war nach 2stdg. Rückflußkochen beendet. **4** wurde abfiltriert und aus dem eingeeengten Filtrat durch Zugabe von Äthanol in der Kälte farblose Plättchen von **8** ausgefällt. Ausb. 0.52 g (87%); Schmp. 96° (Lit.⁶⁾: 97°); Schmp. des *2,4-Dinitro-phenylhydrazons*⁸⁾ 140°.

b) In gleicher Weise wurden 0.72 g **7** mit 6.0 g **3** oxydiert. Ausb. 0.52 g **8** (87%); Schmp. 96°.

c) 0.72 g **7** konnten analog mit einer Aufschlammung von 12 g **A** in 50 ccm Eiswasser oxydiert werden. Ausb. 0.51 g **8** (85%); Schmp. 96°.

Oxydation von 2,3-Dimethyl-buten-(2) (9) zu Aceton: Eine methanol. Lösung von 1.5 g **9** wurde zu einer Suspension von 30 g **A** in 100 ccm CH₃OH gegeben, das Gemisch 24 Std. unter Rückfluß erwärmt und *Aceton* nach Filtration als *2,4-Dinitro-phenylhydrazon* nachgewiesen. Schmp. 126° (Lit.⁶⁾: 126°).

Oxydation von Octen-(4) (10) zu Butyraldehyd: Zu einer Suspension von 40 g **A** in Methanol wurde bei 0° unter kräftigem Rühren eine Lösung von 1.12 g **10** in wenig Methanol gegeben, das Gemisch langsam auf 60° erhitzt und nach 2stdg. Rückflußkochen **4** abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde das *2,4-Dinitro-phenylhydrazon* des *Butyraldehyds* ausgefällt. Schmp. 122° (Lit.⁶⁾: 122°). Ausb. 4.2 g; dies entspricht 1.2 g Aldehyd (83%).

⁷⁾ F. Weygand und H. J. Bestmann, Chem. Ber. **89**, 1912 (1956).

⁸⁾ S. Glasstone und A. Hickling, J. chem. Soc. [London] **1936**, 820.