

Neue Synthesemethoden 2¹ Milde Einphasenoxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren

Kurze Mitteilung

Dieter Scholz

Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie, Universität Innsbruck,
A-6020 Innsbruck, Österreich

(Eingegangen 24. Oktober 1979. Angenommen 2. November 1979)

New Synthetic Methods 2¹. Mild Onephase Oxidation of Aldehydes to Carboxylic Acids (Short Communication)

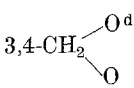
The mild oxidation of aldehydes to carboxylic acids with benzyltriethylammoniumpermanganate in organic solvents at roomtemperature is presented.

(*Keywords: Aldehydes; Benzyltriethylammoniumpermanganate; Carboxylic acids; Onephase oxidation*)

Zahlreiche Methoden zur Oxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren sind bekannt². Es werden dafür meist anorganische Verbindungen (KMnO_4 , CrO_3 , AgNO_3 , HNO_3) in wäßrig saurem oder alkoholischem Medium bei höheren Temperaturen benutzt. Unter diesen Bedingungen sind viele organische Verbindungen schlecht löslich, außerdem sind diese Methoden für säure- bzw. basenempfindliche Verbindungen wenig geeignet. *Sala* und *Sargent* oxidierten aromatische Aldehyde mit Tetrabutylammoniumpermanganat in Pyridin⁵ zu Carbonsäuren.

Wir fanden, daß Aldehyde sehr mild mit Benzyltriethylammoniumpermanganat³ in Methylenchlorid (15%)/Eisessig bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten zu Carbonsäuren oxidiert werden können (Tab. 1). Die Carbonsäuren fallen meist sehr sauber an.

Tabelle 1

Aldehyd	Ausbeute ^a	Fp. ^b	Fp. Lit.
C ₆ H ₅ CHO	84%	121—123 °C	122—123 °C
4-NO ₂ ^d	87%	139—140 °C	139—141 °C
3,4-  ^d	80,3%	229—230 °C	229—231 °C
4-Br ^d	84,6%	253—254 °C	252—254 °C
4-Cl ^d	88,4%	240—241 °C	239—241 °C
C ₆ H ₅ —CH=CH—CHO	45%	132—136 °C	134—136 °C
4-COOCH ₃ ^d	89%	229—230 °C	230 °C
2-OH ^d	0%	—	—
n-C ₅ H ₁₁ CHO	89%	Kp. 203—205 °C ^c	Kp. 205 °C
n-C ₁₁ H ₂₃ CHO	87%	44—45 °C	44—46 °C
(CH ₃) ₃ CCHO	75%	32—35 °C	33—35 °C

^a Isolierte Ausbeute an entsprechender Carbonsäure.

^b Schmelzpunkt mit *Kofler*-Schmelzpunktsapparatur, unkorrigiert.

^c ¹H-NMR identisch mit einer authentischen Probe.

^d Substituierte Benzaldehyde.

Das Reagenz ist einfach darstellbar³, bei 100 °C thermisch stabil, schlagfest und gut in Methylenchlorid und Eisessig löslich³.

Die Aufarbeitung bietet ebenfalls keine Probleme, die Abtrennung der anorganischen Bestandteile erfolgt durch Verdünnen der Reaktionslösung mit Ether, filtrieren und waschen mit Wasser.

Wie Tab. 1 zeigt, stören die meisten Substituenten den Oxidationsprozeß nicht. Bei Zimtaldehyd wurden neben 45% Zimtsäure noch etwa 25% Zimtaldehyd isoliert. Bei Salicylaldehyd konnte keine Salicylsäure isoliert werden, sondern ebenfalls lediglich etwa 25% an Ausgangsmaterial. Letzteres könnte daran liegen, daß Phenole unter diesen Reaktionsbedingungen polymere Produkte liefern.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

3 mmol des Aldehyds werden in 35 ml CH₂Cl₂/5 ml Eisessig gelöst und portionsweise mit 1 g (32 mmol) Benzyltriethylammoniumpermanganat³ versetzt. Zugabezeit etwa 15 min. Nach der letzten Zugabe wird noch 1 h nachgerührt, mit 200 ml Ether verdünnt, 30 min absitzen gelassen und filtriert. Die organische Lösung wird 2mal mit Wasser ausgeschüttelt, mit MgSO₄ und

Aktivkohle versetzt, gerührt, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Die letzten Spuren Essigsäure werden durch zweimaliges azeotropes Destillieren von je 10 ml Toluol im Vakuum entfernt und der Rückstand gegebenenfalls umkristallisiert bzw. destilliert.

Literatur

- ¹ 1. Mitteilung: *D. Scholz* und *D. Eigner*, Mh. Chem. **110**, 759 (1979).
- ² *H. O. House*, Modern Synthetic Reactions, 2. Aufl., S. 273. Menlo Park, California: W. A. Benjamin. 1972.
- ³ *H. J. Schmidt* und *H. J. Schäfer*, Ang. Chem. **91**, 77 (1979).
- ⁴ Handbook of Chemistry and Physics (*R. C. Weast*, Hrsg.), 52. Aufl. The Chemical Rubber Co. 1972.
- ⁵ *T. Sala* und *M. V. Sargent*, J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1978**, 253.