

## ZUR OXIDATION VON OLEFINEN MIT TRIPHENYLMETHYLPHOSPHONIUMPERMANGANAT

W. REISCHL und E. ZBIRAL\*

Institut für Organische Chemie der Universität Wien, Währinger Strasse 38, A-1090 Wien, Austria

(Received in Germany 2 October 1978)

**Zusammenfassung**—In vorliegender Arbeit wird über eine neue Variante der *cis*-Hydroxylierung von Olefinen mit Permanganat berichtet, bei welcher das Oxidans in Form von Triphenylmethylphosphoniumpermanganat in trockenem Dichlormethan bereits bei  $-70^\circ$  zum Einsatz gebracht werden kann.

**Abstract**—In the present paper a new possibility of the *cis*-hydroxylation of olefins by permanganate is reported. The oxidant is offered as triphenylmethyl-phosphoniumpermanganate, soluted in dry dichloromethane by a temperature of even  $-70^\circ$ .

Unter den Bemühungen der letzten Jahre, neue präparative Aspekte bei polaren Substitutions- und Eliminationsreaktionen durch signifikante Veränderungen des Reaktionsmilieus aufzufinden, ragen vor allem Reaktionen heraus, die unter Phasen-Transfer-Katalyse<sup>1</sup> ablaufen und solche, bei denen Kronenether<sup>2</sup> zum Einsatz gelangen. Es entsprach daher durchaus den Erwartungen, dass man diese Methoden auch auf Oxidationen von Olefinen mit Kaliumpermanganat übertrug.<sup>3-5</sup> Im Vergleich zu Oxidationen in wässriger Phase traten bisweilen deutliche Veränderungen im Verhaltensmuster auf. Bei Verwendung von Phasen-Transfer-Katalysatoren (PTC) im System  $\text{KMnO}_4/\text{Benzol}/\text{H}_2\text{O}$  entstehen nur Produkte mit der höchsten Oxidationsstufe an den ursprünglichen olefinischen Kohlenstoffatomen;<sup>3</sup> gleichfalls können beim Einsatz von Kronenethern nur Carbonsäuren isoliert werden,<sup>5</sup> Einzig die Verwendung des Systems  $\text{PTC}/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{Benzol}$  liefert *cis*-Diole.<sup>4</sup>

jedoch in mässigen Ausbeuten. Allen angeführten Methoden der Permanganatoxidation ist die Verwendung eines Überschusses an Oxidans gemeinsam. Diese eher unbefriedigenden Ergebnisse veranlassten uns, das hierorts schon lange bekannte, bis jetzt nur zur Detektion bei der DC-Chromatographie verwendete Triphenylmethylphosphoniumpermanganat, welches in Dichlormethan sehr gut auch bei tiefen Temperaturen löslich und leicht durch eine metathetische Reaktion gewinnbar ist, auf seine Verwendbarkeit als Oxidans von Olefinen zu *cis*-Glycolen unter wasserfreien, neutralen und stöchiometrischen Bedingungen zu untersuchen. Es stellte sich in der Tat heraus, dass man mit derartigen Lösungen bereits bei  $-70^\circ$  Oxidationen zu *cis*-Diolen durchführen kann. Eine Übersicht über die erzielten Ergebnisse zeigt die Tabelle 1.

Der Unterschied zu den obengenannten Permanganatoxidationen ist leicht ersichtlich. Während bei der

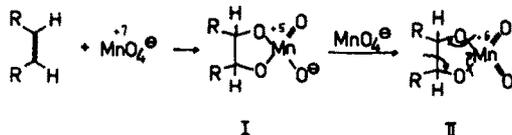
Tabelle 1.

Substrat	Ausbeute an Diol	Reaktionsdauer in h	Vergleichsausbeute in den Systemen A, B und C *)
Cyclopenten	58 %	sofort	B: 15 % 4)
Cyclohexen	20 %	12	C: 90 % Adipinare. 5)
Cyclohepten	55 %	1	
Cyclookten	80 %	0,5	A: 50 % B: 50 % 4)
Norbornen	80 %	0,5	A: 15 % 7)
Styrol	45 %	2	
$\alpha$ -Pinen	62 %	5	A: 12 % 6)
			C: 40 % Pinonsäure. 5)
Cyclohexanon	46 %	sofort	
$\Delta^1$ -Cholesten-3-on	30 %	10	
1-Methyl-4-iso-propylcyclohex-1-en-3-on	40 %	8	

\*) A:  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}$ , B: PTC, C: Kronenether

Durchführung der Oxidation im wässrigen Milieu (System A) sicherlich ein hydratisiertes Permanganat auftritt, bei der Phasentransfer-katalysierten Oxidation (System B) das Vorliegen von Wasser in der organischen Phase und dessen mögliche Mitbeteiligung zu diskutieren ist,<sup>2</sup> und bei Anwendung von Kronenethern ein maximal dissoziiertes Ionenpaar in wasserfreier Phase auftritt (System C), kann das Triphenylmethylphosphoniumpermanganat als echtes Kontaktionenpaar angesehen werden. P<sup>31</sup>-Kernresonanzuntersuchungen bei tiefen Temperaturen ergaben keinen Hinweis auf das Vorhandensein einer neutralen pentavalenten Phosphorverbindung.

Während bei der Oxidation in einem wässrigen Milieu offensichtlich eine sofortige Hydrolyse der cyclischen Mangan-V-säureesterzwischenstufe I eintritt, kommt bei Verwendung von Kronenethern ein anderer Reaktionsweg zum Tragen, da hierbei ausschliesslich Carbonsäuren isoliert werden. Hier wird die Weiteroxidation des Mangan-V-säureesters I zu einer neutralen Mangan-VI-Verbindung II und deren Zerfall gemäss einem formalen  $[2\sigma + 2\sigma + 2\sigma]$  Prozess postuliert.<sup>3</sup>



Der so entstehende Aldehyd reagiert wegen des Überschusses an Oxidationsmittel leicht und quantitativ zur entsprechenden Carbonsäure weiter. Die von uns eingehaltene Reaktionstemperatur von  $-70^\circ$  und die unmittelbare Nachbarschaft des Triphenylmethylphosphoniumkations dürften sicherstellen, dass die angenehme Zwischenstufe I nicht mehr durch weiteres Oxidans angegriffen wird.

Überraschenderweise lieferte die Oxidation von Cyclohexen geringe Ausbeuten (20%) an Diol,  $\Delta^2$ -Cholesten und Cholesterinacetat lieferten überhaupt keine Diole; bemerkenswert gute Ergebnisse erreichten wir mit Cycloocten, Norbornen und  $\alpha$ -Pinen als Substrat. Dieses Ergebnis kann folgendermassen interpretiert werden: Gute Ausbeuten an Diol dürften dann zu erwarten sein, wenn die Orientierung der  $\pi$ -Orbitale des Edukts möglichst den beiden sich ausbildenden Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen im cyclischen Manganesteraddukt und denjenigen des Endproduktes entspricht (Hammond'sches Prinzip). Norbornen erfüllt diese Konditionen in idealer Weise. Im Fall des  $\Delta^2$ -Cholestens kann nur bei Verzerrung des A-Ringes in die Wannenförmigkeit ein ebener Mangan-V-säureesterring formuliert werden. Darin scheint die Resistenz dieses Olefins gegenüber dem Oxidans begründet zu sein. Aber auch das flexiblere Cyclohexen kommt der oben formulierten Vorstellung nicht entgegen, während Cyclopenten und  $\alpha$ -Pinen viel besser diesen Anforderungen entsprechen. Auch bei Cyclohexen und Cycloocten zeigen sich keine Schwierigkeiten bei einer derartigen Akkomodation der Valenzen. Cyclische ungesättigte Ketone, wie  $\Delta^1$ -Cholesten-3-on oder Cyclohexanon ergeben aufgrund der

Verflachung des Sechsrings durch die zusätzliche Keto-funktion und des elektrophilen Charakters der Doppelbindung wieder gute Ausbeuten an Diol. Substrate mit terminaler Doppelbindung (z.B.: 1-Hepten) liefern nur in Ausbeuten von 3–5% das entsprechende Diol, sie werden bereits auch bei  $-70^\circ$  weiteroxidiert. Eine Ausnahme bildet das Styrol, welches das entsprechende Diol in 45-proz. Ausbeute ergab. Schmelzpunkte, NMR- und IR-Spektren der in der Tabelle angeführten Diole stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten überein.

#### Darstellung von Triphenylmethylphosphoniumpermanganat

15.8 g  $KMnO_4$  (100 mmol) werden in der Kälte in dest.  $H_2O$  gelöst und langsam und unter Rühren mit einer wässrigen Lösung von 35.7 g Triphenylmethylphosphoniumbromid (100 mmol) vereinigt. Der Niederschlag wird über eine Glassinterfritte abgesaugt und über Phosphorpentoxid i. Vak. getrocknet. Ausbeute 33.9 g (86% d. Th.) feinkristallines, violettes Pulver, welches mehrere Wochen im Dunkeln aufbewahrt, haltbar ist. Explosionsartige Zersetzung bei über  $70^\circ$ . P<sup>31</sup>-NMR:  $CH_2Cl_2$ ,  $H_3PO_4$  extern, 22.7 ppm. <sup>1</sup>H-NMR:  $d_6$ -Aceton, TMS, 2.95 ppm, 3H, d, 11 Hz und 7.9 ppm, m, 15H.  $C_{19}H_{18}PMnO_4$  (396.3) Ber.: C, 57.59; H, 4.57. Gef.: C, 56.88; H, 4.34%.

Niemals ein organisches Lösungsmittel oder ein Olefin in Substanz auf diese Verbindung giessen—Explosionsgefahr! Sollte bei der Präparation dieser Verbindung ein Produkt von nahezu schwarzer Farbe entstehen—dies könnte auch bei langer Lagerung der Fall sein—so ist dieses durch vorsichtiges Einrühren in eine wässrige Hydrogensulfidlösung zu vernichten.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Oxidation von Olefinen zu Diolen

5 mmol Triphenylmethylphosphoniumpermanganat werden durch vorsichtiges Eintragen (kleine Portionen, Schutzvorkehrungen) in 50 ml abs.  $CH_2Cl_2$  bei Raumtemp. gelöst und hernach auf  $-70^\circ C$  abgekühlt, dann wird langsam unter Rühren eine Lösung aus 5 mmol Olefin in 5 ml abs.  $CH_2Cl_2$  zugegossen. Die nach vollständigem Verbrauch des Oxidans braune klare Lösung (Reaktionsdauer bis zu 24 h) wird noch bei tiefer Temperatur mit 20 ml einer ges. Hydrogensulfidlösung versetzt und langsam auf Raumtemp. gebracht. Das Diol wird durch kontinuierliche Extraktion mit  $CH_2Cl_2$  und anschliessende Säulenfiltration über 40 g Kieselgel (Entwicklung:  $CHCl_3$ ; Aceton in Verhältnissen von 90:10 bis 75:25) gereinigt. Es sollten unter keinen Umständen Ansätze mit mehr als 5 g Triphenylmethylphosphoniumpermanganat durchgeführt werden.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- <sup>1</sup>J. Dockx, *Synthesis* 441 (1973); E. V. Dehmow, *Angew. Chem.* 86, 187 (1974).
- <sup>2</sup>C. J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 7017 (1967).
- <sup>3</sup>A. W. Herriott und D. Picker, *Tetrahedron Letters* 1511 (1974); T. A. Foglia, P. A. Barr und M. J. Malloy, *J. Am. Oil Chemists Soc.* 54, 858 A (1977); T. T. Okimoto und D. Swern, *Ibid.* 54, 862 A (1977); D. C. Lee und V. S. Chang, *J. Org. Chem.* 43, 1532 (1978).
- <sup>4</sup>W. P. Weber und J. P. Shepperd, *Tetrahedron Letters* 4907 (1972).
- <sup>5</sup>D. J. Sam und H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 4024 (1972).
- <sup>6</sup>R. G. Carlson und J. K. Pierce, *J. Org. Chem.* 36, 2319 (1971).
- <sup>7</sup>H. Z. Sable und H. Katchian, *Carbohydr. Res.* 5, 109–117 (1967).
- <sup>8</sup>W. P. Weber und G. W. Gokel, *Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis*. Springer Verlag, Berlin (1977).