

OXIDATIVE SPALTUNG VON KETONEN MIT KALIUMSUPEROXID.

(ANWENDUNGEN DER PHASENTRANSFER - KATALYSE 8.¹)

Manfred Lissel und Eckehard V. Dehmlow

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin,
Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, Germany

Kaliumsuperoxid läßt sich durch Komplexbildung mit Kronenethern in aprotische Lösungsmittel überführen und wird so als Partner für organische Reaktionen interessant². KO_2 kann dabei als Oxidationsmittel, als Reduktionsmittel und als Nucleophil reagieren. Bisher wurden stets die teuren Kronenether als Phasentransfer-Katalysatoren verwendet.

Nachdem bereits Reaktionen des Superoxids mit Enonen wie Tetracyclon und mit Chalkonen bekannt sind², berichten wir jetzt, daß

- (a) entgegen früheren Angaben auch nicht-aktivierte Ketone umgesetzt werden und
- (b) daß diese Reaktionen auch mit billigen quartären Ammoniumsalzen durchgeführt werden können.

Die Oxidation der Ketone mit einem Überschuß Kaliumsuperoxid in Benzol liefert in kurzer Reaktionszeit (1 - 8 Std.) bei Raumtemperatur in guter Ausbeute Carbonsäuren. Werden cyclische Ketone in die Reaktion eingesetzt, so isoliert man die α,ω -Dicarbonsäuren. Die Phasentransfer-Katalysatoren müssen im verwendeten Medium (Benzol oder Petrolether) gut löslich sein. Beispielsweise ist TEBA ungeeignet; wir bevorzugen Aliquat 336³. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Kronenether als Phasentransfer-Katalysatoren bringen keinen Vorteil gegenüber Aliquat 336. Ausbeute und Reaktionszeit sind in beiden Fällen vergleichbar.

Eine mechanistische Diskussion (vgl. ⁴) erscheint uns verfrüht. An dieser Stelle möchten wir jedoch auf folgende Beobachtungen hinweisen :

- (1) Es tritt keine Sauerstoffentwicklung auf.
- (2) Ketone ohne α -Wasserstoff (u.a. auch Benzophenon) sind unter diesen Bedingungen inert.
- (3) Auch 1,3-Diketone reagieren nicht.

Tabelle 1. Umsetzungen von Ketonen mit Kaliumsuperoxid/Aliquat 336 in Benzol

Keton	Reaktionsprodukt	Ausbeute [%]
Cyclohexanon	Adipinsäure	92
Cyclopentanon	Glutarsäure	89
Cyclododecanon	Dodecandisäure	94
Campher	Camphersäure	93 ⁺
1-Phenyl-2-butanon	Benzoessäure + Propionsäure 1:1	96
1,3- Diphenylpropanon	Benzoessäure + Phenylessigsäure 1:1	94
Benzalacetone	Benzoessäure + Essigsäure 1:1	87
Mesityloxid	Essigsäure + Aceton 1:1	94

⁺bezogen auf die verbrauchte Menge (19 % Umsatz)

Die Förderung dieser Untersuchung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie wird dankbar anerkannt.

Literatur und Anmerkungen:

- ¹ 7. Mitteilung : E.V. Dehmlow und M. Lissel, J.Chem. Res. 1978, eingereicht
- ² Übersichten: (a) E. Lee-Ruff, Chem. Soc. Rev. 6, 195 (1977); (b) E.V. Dehmlow, Angew. Chem. 89, 521 (1977), Angew. Chem. intern. Engl. Ed. 16, 493 (1977) ; (c) E.V. Dehmlow and S.S. Dehmlow, Phase Transfer Catalysis, Verlag Chemie, Weinheim und New York, im Druck ; (d) W.P. Weber and G.W. Gokel, Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1977
- ³ Handelsname für ein technisches Produkt, das im wesentlichen aus Methyl-tri-n-octylammoniumchlorid besteht (Fluka A.G.)
- ⁴ D.T. Sawyer, M.J. Gibian, M.M. Morrison and E.T. Seo, J. Am. Chem. Soc. 100, 627 (1978)

(Received in Germany 8 June 1978; received in UK for publication 24 July 1978)