

ken“ vor; „auf der Vorderseite“ befinden sich zwei parallele Reihen von 2-Stapeln (Abb. 3).

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von **5** ist in Abbildung 4 aufgetragen. Die Leitfähigkeit steigt mit sinkender Temperatur bis zu einer Phasenübergangstemperatur  $T_c = 140$  K stetig an und fällt dann bis 50 K um mehrere Größenordnungen ab. Der Bereich oberhalb  $T_c$  wird metallischem Verhalten zugeordnet, der Bereich unterhalb  $T_c$  halbleitendem mit einer Aktivierung von 0.08 eV (Bandlücke 0.16 eV).

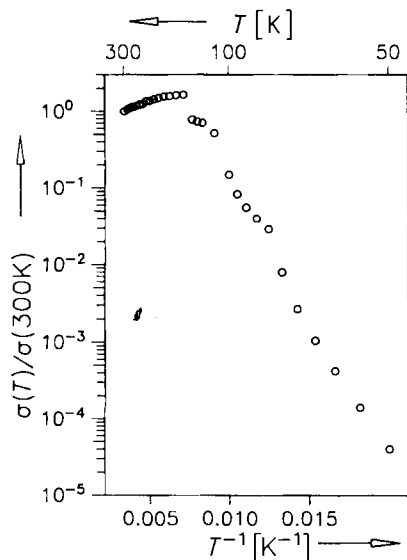


Abb. 4. Gleichstrom-Leitfähigkeit von **5**. Vierpunktmessung an dünnen Nadeln mit einkristallinen Bereichen.

Die Konzentration der mobilen Ladungsträger, die der Intensität des ESR-Signals entnommen werden konnte, ist mit ca.  $10^{-2}$  Spins/mol **5** im Einklang mit Werten ähnlicher Salze<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 27. Februar 1984 [Z 724]

CAS-Registry-Nummern:  
**5**: 90343-29-6.

- [1] a) J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, Jr., J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 948; b) L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Commun.* **12** (1973) 1125.
- [2] Übersichten: a) J. H. Perlstein, *Angew. Chem.* **89** (1977) 534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 519; b) P. Delhaes, G. Keryer, J. Gaultier, J. M. Fabre, L. Giral, *J. Chim. Phys.* **79** (1982) 299.
- [3] Vgl. A. Aumüller, S. Hünig, *Angew. Chem.* **96** (1984) 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) Nr. 6.
- [4] Man erhält **5** durch Umsetzung von **4** mit **2** im Überschuß in heißem  $\text{CH}_3\text{CN}$  als schwarze, glänzende, bis 1 cm lange, an der Luft stabile Nadeln mit korrekten analytischen Daten.
- [5] D. O. Cowan, A. Kini, L.-Y. Chiang, K. Lerstrup, D. R. Talham, T. O. Poehler, A. N. Bloch, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **86** (1982) 1.
- [6] **5**: Monoklin,  $C2/c$ ,  $a = 4605.8(34)$ ,  $b = 379.6(2)$ ,  $c = 2183.4(14)$  pm,  $\beta = 115.76(1)^\circ$ ,  $V = 3438.0 \times 10^3$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.586$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu_{\text{ber}} = 50.9$  cm<sup>-1</sup>;  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator), 2220 beobachtete Reflexe, davon 1916 mit  $F_0 > 2\sigma(F_0)$ ,  $R = 0.064$ ,  $R_w = 0.049$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50785, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] T. J. Kistenmacher, T. E. Phillips, D. O. Cowan, *Acta Crystallogr. B* **30** (1974) 763.
- [8] D. Jerome, H. J. Schultz, *Adv. Phys.* **31** (1982) 4, 299.

## Peptidstrukturen der Alamethicin-Sequenz: Das C-terminale $\alpha/3_{10}$ -helicale Nonapeptid und zwei Pentapeptide entgegengesetzter $3_{10}$ -Helicität\*\*

Von Roland Bosch, Günther Jung\*, Heribert Schmitt,  
George M. Sheldrick und Werner Winter\*

Alamethicin und seine Analoga haben Modellcharakter für die Nervenreizleitung<sup>[1]</sup>. Spannungsabhängige ionophore Membranporenbildner vom Typ des Icosapeptid-Antibiotikums Alamethicin enthalten mehrere, den Konformationsraum stark einschränkende  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure-Reste (Aib). Bei Oligopeptiden mit Aib-Resten wurde überwiegend eine Tendenz zur Bildung von  $\beta$ -Turns und  $3_{10}$ -helicalen Konformationen (Folge mehrerer  $\beta$ -Turns III) beobachtet<sup>[2]</sup>. Die Strukturen von Alamethicin<sup>[3]</sup> und einem N-terminalen Modell-Undecapeptid<sup>[4]</sup> sind jedoch  $\alpha$ -helical. Nach dem Flip-Flop-Gating-Modell<sup>[1]</sup> ist ein starrer, vorzugsweise  $\alpha$ -helicaler Dipol einzige Voraussetzung zur Porenbildung. So induzieren lipophile Peptidsegmente wie die Sequenzpolymere Boc-(L-Ala-Aib-L-Ala-Aib-L-Ala)<sub>n</sub>-OMe ( $n = 1-4$ ) und das Pentapeptid Boc-Aib-L-Ala-Aib-L-Ala-Aib-OMe **7** ebenfalls spannungsabhängige Membranporen, da sie in Lipiddoppelschichten konformationsstabile Helix-Dipole bilden<sup>[1b]</sup>.

- 1** Boc-Pro-Aib-Ala-Aib-Ala-OH
- 2** Z(Cl)-Pro-Aib-Ala-Aib-Ala-OMe
- 3** Tos-Aib-Aib-Aib-Aib-Aib-OMe
- 4** Z-Aib-Aib-Aib-Aib-Aib-O<sup>t</sup>Bu
- 5** Boc-Leu-Aib-Pro-Val-Aib-OMe
- 6** Z-Aib-Aib-Aib-Val-Gly-OMe
- 7** Boc-Aib-Ala-Aib-Ala-Aib-OMe
- 8** Boc-Aib-Pro-Val-Aib-Val-OMe
- 9** Boc-Leu-Aib-Pro-Val-Aib-Aib-Glu(OBzl)-  
-Gln-Pheol
- 10** Boc-Pro-Aib-Ala-Aib-OBzl
- 11a** Ac-Ala-Aib-Ala-OMe
- 11b** Boc-Ala-Aib-Ala-OMe
- 12** Boc-Ala-Aib-Ala-Aib-Ala-Glu(OBzl)-  
-Ala-Aib-Ala-Aib-Ala-OMe

Schema 1. Aib-Peptide bekannter Struktur. Boc = *tert*-Butoxycarbonyl, Z(Cl) = *p*-Chlorbenzyloxycarbonyl, Bzl = Benzyl, Pheol = L-Phenylalaninol. Alle chiralen Aminosäuren liegen in L-Konfiguration vor.

Im folgenden möchten wir interessante helicale Strukturen synthetischer Segmente natürlicher Membranporenbildner vorstellen: **1** mit  $3_{10}$ -Helix (N-terminale Alamethicin-Sequenz **2-6**) und  $7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit  $3_{10}$ -Helix (N-terminale Suzukacillin-A-Sequenz **1-5**)<sup>[2a]</sup> sowie die  $\alpha/3_{10}$ -helicale Struktur des C-terminalen Alamethicin-Nonapeptids **12-20 9** (Schema 1).

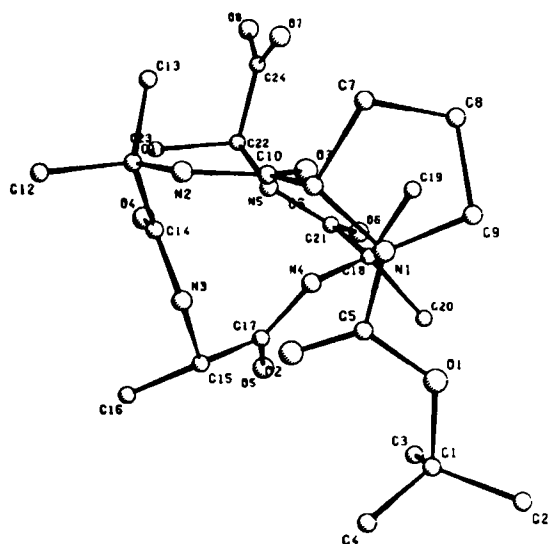
Die Pentapeptide **1** und **7** (Abb. 1) bilden im Kristall  $3_{10}$ -Helices mit jeweils drei intramolekularen (4→1)-Wasserstoffbrückenbindungen. Während **7** eine *rechtsgängige*

[\*] Prof. Dr. G. Jung, Prof. Dr. W. Winter [+], Dr. R. Bosch, Dr. H. Schmitt  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Prof. Dr. G. M. Sheldrick  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

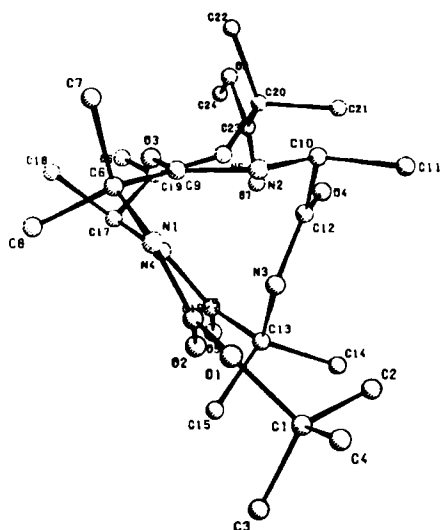
[+] Gegenwärtige Adresse: Forschungszentrum der Grünenthal GmbH, Zieglerstraße 6, D-5100 Aachen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



1: Boc-Pro-Aib-Ala-Aib-Ala-OH

Drehsinn:  $\curvearrowright$ ,  $3_{10}$ -Helix



7: Boc-Aib-Ala-Aib-Ala-Aib-OMe

Drehsinn:  $\curvearrowleft$ ,  $3_{10}$ -Helix

Abb. 1. Vergleich der gegenläufigen Sekundärstrukturen von 1 und 7  $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [2a] (Blickrichtung vom N- zum C-Terminus, N-Boc-Schutzgruppe jeweils rechte untere Ecke). Strukturlösung von 1: Direkte Methoden (P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2, Z=4,  $a=18.839(3)$ ,  $b=18.776(7)$ ,  $c=9.179(1)$  Å; CAD-4-Diffraktometer, Cu $\text{K}\alpha$ -Strahlung, Raumtemperatur); anisotrope Strukturverfeinerung von C, N und O (H isotrop);  $R=0.056$  ( $R_w=0.057$ ) für 2429 Reflexe mit  $F>0$ .

Helix mit Torsionswinkelkombinationen im Bereich  $\phi = -60^\circ$ ,  $\psi = -30^\circ$  aufweist<sup>[2a]</sup>, ist die Helix bei 1 *linksgängig* mit  $\phi = +60^\circ$ ,  $\psi = +30^\circ$  (Abb. 2), obwohl die chiralen Aminosäuren beider Peptide L-Konfiguration haben. Die Annahme, der L-Prolin-Rest könnte den ungewöhnlichen Drehsinn in 1 verursachen, wird durch das Tetrapeptid 10<sup>[2b]</sup> mit  $3_{10}$ -Helix nicht gestützt.

Die Boc-Pro-Urethangruppierung ist in 1 *trans*-orientiert, obwohl sie sonst die *cis*-Anordnung bevorzugt<sup>[5]</sup>. Die Bildung der  $3_{10}$ -Helix wäre nach Modellbetrachtungen aus der *cis*-Form heraus unmöglich. Außer dem ebenfalls

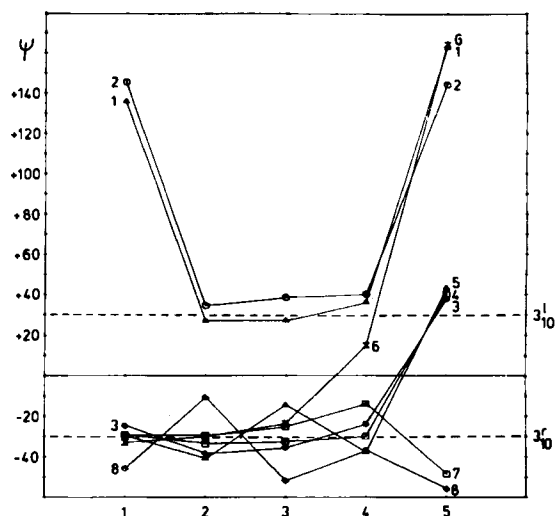
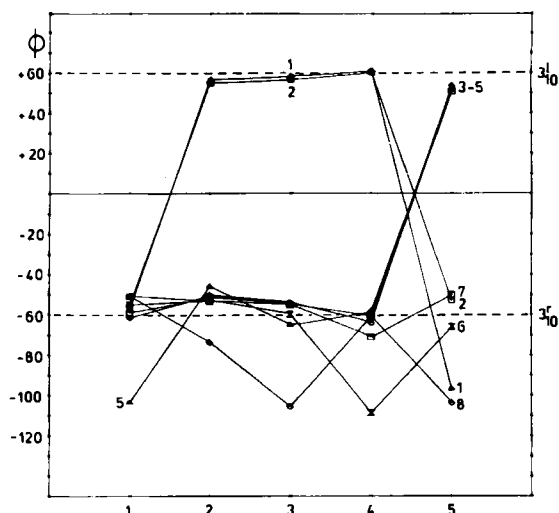


Abb. 2. Torsionswinkel  $\phi$  und  $\psi$  [°] von Aib-enthaltenden Pentapeptiden: 1 ( $\blacktriangle$ ), 2 ( $\circ$ ) [2e], 3 ( $\diamond$ ) [2h], 4 ( $\square$ ) [2c], 5 ( $\triangle$ ) [2f], 6 ( $\times$ ) [2d], 7 ( $\square$ ) [2a], 8 ( $\diamond$ ) [2g].

linkshelicalen 2<sup>[2e]</sup> sind bisher keine  $3_{10}$ -Strukturen bekannt. Schutzgruppen am N- und/oder C-Terminus haben meist geringen Einfluß auf die Sekundärstruktur, was wir unter anderem auch bei 11a und 11b finden<sup>[6]</sup>. Vielmehr scheint insbesondere das Segment Ala-Aib-Ala<sup>[6]</sup> entscheidend die Struktur von 1 zu prägen, wie der Vergleich der Aib-Torsionswinkel von 1 mit denen des ungewöhnlichen  $\beta$ -Turn-Typs der Tripeptide 11 zeigt: Aib<sup>2</sup> in 11 und Aib<sup>4</sup> in 1 haben genau die Torsionswinkel einer  $3_{10}$ -Helix. Einen weiteren Hinweis auf die strukturellen Ähnlichkeiten geben positive Cotton-Effekte bei  $\lambda < 230$  nm für 11<sup>[6]</sup>. Die  $3_{10}$ -Helix von 1 (und dessen Methylester) führt ebenfalls zu schwachen positiven Cotton-Effekten bei  $\lambda < 225$  nm und negativen Cotton-Effekten bei  $\lambda > 225$  nm, während die  $3_{10}$ -Helix von 7 qualitativ eine dazu spiegelbildliche CD-Kurve zeigt.

Die einzige intermolekulare H-Brücke von 1 führt zu einer linearen, kettenförmigen Kopf-Schwanz-Verknüpfung entlang [010] ähnlich wie bei 7. Das Pentapeptid 7 baut jedoch im Gegensatz zu 1 eine linksgängige Superhelix auf<sup>[2a]</sup>. Zwischen den parallel orientierten, eindimensionalen Überstrukturen treten nur lipophile Kontakte auf; deshalb dürften derartige membranüberbrückende Kopf-Schwanz-Aggregate auch bei der experimentell festgestellten Membranporenbildung<sup>[11]</sup> durch 7 eine Rolle spielen.

Aufgrund von CD- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen vermuten wir seit längerem, daß bei Alamethicin-ähnlichen Sequenzen, z. B. (Aib-Ala) $_n$ , im Bereich zwischen Hepta- und Nonapeptid eine Umorientierung von der  $3_{10}$ - zur stabileren  $\alpha$ -Helix stattfinden mußte. – Ein kürzlich beschriebenes  $3_{10}$ -helicales Decapeptid<sup>[21]</sup> hat eine Sequenz, die der von Alamethicin nur wenig ähnelt.

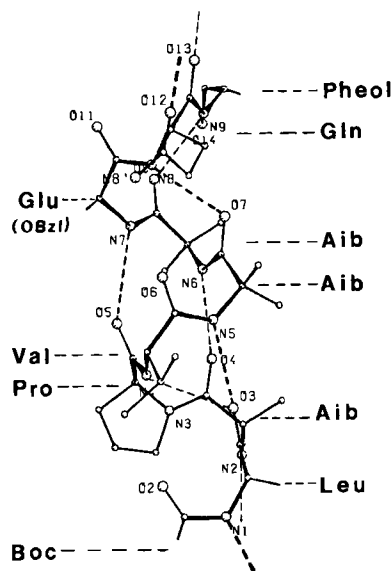


Abb. 3. Perspektivische Darstellung der Sekundärstruktur von 9. H-Brücken sind gestrichelt und voluminöse Seitengruppen weggelassen. Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELX84 [7], Verfeinerung mit SHELX76 [7]; P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, Z=4, a=15.666(6), b=16.192(2), c=25.876(3) Å; anisotrope Strukturverfeinerung (H-Atome isotrop), R=0.063 (R<sub>w</sub>=0.053) für 5857 Reflexe mit F>0. Pro Elementarzelle sind vier H<sub>2</sub>O-Moleküle am H-Brückenbindungsschema beteiligt.

Die Struktur des C-terminalen Nonapeptid-Segments 9 von Alamethicin zeigt im Kristall die interessante Bildung von  $3_{10}$ - und  $\alpha$ -Helixbereichen in einem längeren Aib-Peptid (Abb. 3). In Verbindung mit der von uns früher beschriebenen  $\alpha$ -Helix des N-terminalen Modell-Undecapeptids 12 von Alamethicin<sup>[4]</sup> wird außerdem erstmals ein direkter Strukturvergleich zwischen dem gesamten Peptid-Antibiotikum<sup>[3]</sup> und strukturbestimmenden, längeren Segmenten seiner beiden Teile möglich. Abbildung 4 verdeutlicht die ausgezeichnete Übereinstimmung. Die rechtsgängige Helix erstreckt sich über die Prolinrest hinaus wie bei Alamethicin über die gesamte Peptidlänge. Außer zwei sind alle H-Brücken erheblich länger als  $2.9 \pm 0.1$  Å (idealer Wert). Auch zwei gegabelte H-Brücken, die sowohl einen C<sub>10</sub>- als auch einen C<sub>13</sub>-Turn bilden, werden beobachtet. Von diesen ist nur die jeweils stärkere Komponente dargestellt (Abb. 4). Ähnlich wie bei 12<sup>[4]</sup> sind die Einzelmoleküle von 9 im Kristall zu antiparallelen Ketten entlang [100] durch zwei intermolekulare H-Brücken Kopf-Schwanz-verknüpft. Eine weitere, schwache H-Brücke senkrecht dazu bewirkt die Bildung einer Art Schichtstruktur; zwischen den Schichten sind wieder ausschließlich hydrophobe Kontakte wirksam.

NMR- und CD-Untersuchungen zeigen, daß auch diese  $\alpha/3_{10}$ -helicale Konformation zumindest in CHCl<sub>3</sub> und alkoholischen Solventien erhalten bleibt. Negative Cotton-Effekte bei 223 und 207 nm ergeben ein für die dominierende  $\alpha$ -Helix typisches CD-Spektrum. Wir postulieren da-

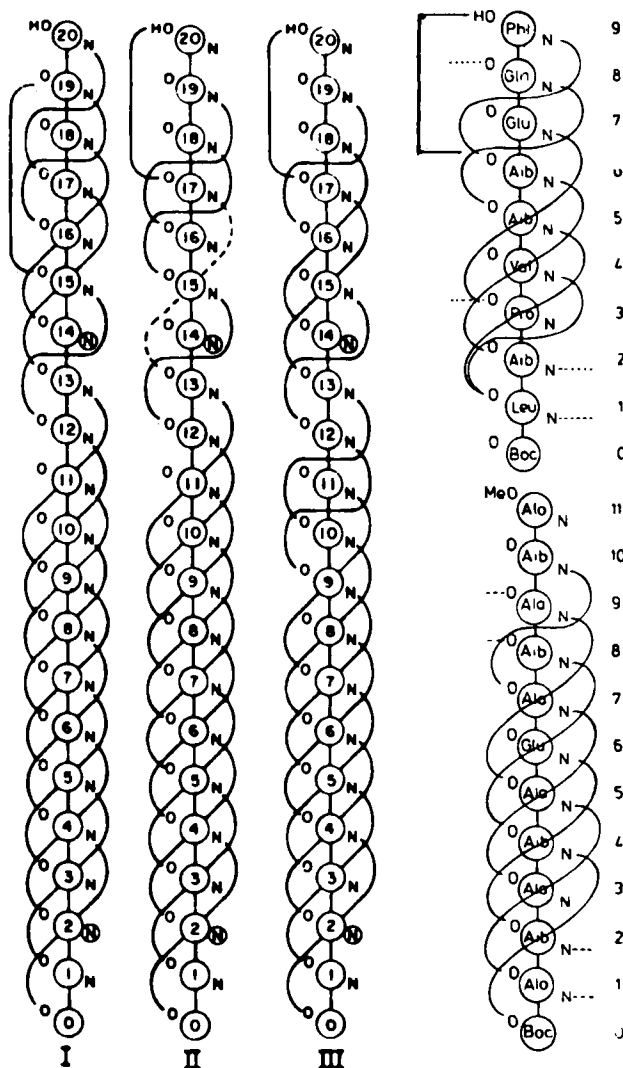


Abb. 4. H-Brückenbindungsschemata der drei Einzelmoleküle von Alamethicin (I, II, III) [3] verglichen mit einer Kombination aus dem N-terminalen Modell-Undecapeptid 12 [4] und dem C-terminalen Nonapeptid 9 mit natürlicher Sequenz.

her, daß auch Teilstruktur 9, wie Alamethicin selbst, spannungsabhängige, ionenleitende Membranporen induziert.

Unser Befund, daß nicht nur im C-terminalen Bereich von Alamethicin, sondern auch im oben diskutierten Segment 12–20 eine vorwiegend  $\alpha$ -helicale Konformation vorliegt, sollte eigentlich ein jüngst publiziertes Modell<sup>[8]</sup> widerlegen, das eine C-terminale, parallele  $\beta$ -Faltblattstruktur aufgrund von  $^1\text{H}$ -NMR-Daten<sup>[9]</sup> und experimentell nicht begründeten Spekulationen vorschlägt und zudem viele bekannte Tatsachen<sup>[1,3,4]</sup> nicht berücksichtigt.

Eingegangen am 17. Oktober 1983,  
ergänzt am 29. März 1984 [Z 589/640]

- [1] a) G. Boheim, W. Hanke, G. Jung, *Biophys. Struct. Mech.* 9 (1983) 181; b) G. Jung, E. Katz, H. Schmitt, K.-P. Voges, G. Menestrina, G. Boheim in G. Spach: *Physical Chemistry of Transmembrane Ion Motions*, Elsevier, Amsterdam 1983, S. 349.
- [2] a) R. Bosch, G. Jung, W. Winter, *Acta Crystallogr. C* 39 (1983) 776, zit. Lit.; b) G. D. Smith, V. Z. Pletnev, W. L. Duax, T. M. Balasubramanian, H. E. Bosshardt, E. W. Czerwinski, N. E. Kendrick, F. S. Mathews, G. R. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1493; c) E. Benedetti, A. Bavoso, B. Di Blasio, V. Pavone, C. Pedone, M. Crisma, G. M. Bonora, C. Toniolo, *ibid.* 104 (1983) 2437; d) C. Toniolo, G. M. Bonora, E. Benedetti, A. Bavoso, B. Di Blasio, V. Pavone, C. Pedone, *Biopolymers* 22 (1983) 1335; e) T. S. Cameron, A. W. Hanson, A. Taylor, *Cryst. Struct. Commun.* 11

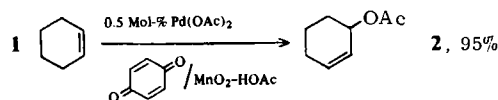
- (1982) 321; f) C. P. Rao, P. Balam, *Biopolymers* 21 (1982) 2461; g) A. K. Francis, M. Iqbal, P. Balam, M. Vijayan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1982, 1235; h) C. P. Rao, N. Shamala, R. Nagaraj, C. N. R. Rao, P. Balam, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 103 (1981) 898; i) A. K. Francis, M. Iqbal, P. Balam, M. Vijayan, *FEBS Lett.* 155 (1983) 230.
- [3] R. O. Fox Jr., F. M. Richards, *Nature* 300 (1982) 325.
- [4] a) T. Butters, P. Hütter, G. Jung, N. Pauls, H. Schmitt, G. M. Sheldrick, W. Winter, *Angew. Chem.* 93 (1981) 904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 889; b) H. Schmitt, W. Winter, R. Bosch, G. Jung, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 1304.
- [5] E. Benedetti, C. Pedone, C. Toniolo, G. Némethy, M. S. Pottle, H. A. Scheraga, *Int. J. Pept. Protein Res.* 16 (1980) 156.
- [6] G. Jung, H. Brückner, R. Bosch, W. Winter, H. Schaal, J. Strähle, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 1096; R. Bosch, G. Jung, K.-P. Voges, W. Winter, *ibid.* 1984, im Druck.
- [7] G. M. Sheldrick, noch unveröffentlicht; *SHELX, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge (England) 1976.
- [8] J. E. Hall, I. Vodyanov, T. M. Balasubramanian, G. R. Marshall, *Biophys. J.* 45 (1984) 233.
- [9] U. Bannerjee, F. P. Tsui, T. M. Balasubramanian, G. R. Marshall, S. I. Chan, *J. Mol. Biol.* 165 (1983) 757.

## Oxidation mit Palladiumsalzen: Katalytische Herstellung von Allylacetaten aus Monoolefinen mit einem Dreikomponenten-Oxidationssystem\*\*

Von Andreas Heumann\* und Björn Åkermark\*

Die Herstellung von Allylacetaten ist aufgrund ihrer Anwendungsmöglichkeiten zum Aufbau komplizierter organischer Verbindungen<sup>[1]</sup> oder von Allylaminen<sup>[2]</sup> ein aktuelles Problem, das jedoch nur teilweise gelöst ist<sup>[3a]</sup>. Besonders die direkte, metallkatalysierte Oxidation von leicht zugänglichen Monoolefinen – an einer Reihe von Metallen intensiv untersucht<sup>[3b]</sup> – läßt sich nicht selektiv durchführen und allgemein anwenden, obwohl einige Alkene sehr gezielt umgesetzt werden können<sup>[3c]</sup>.

Wir berichteten kürzlich, daß 4-Vinylcyclohexen-Derivate regio- und teilweise stereoselektiv in Gegenwart eines PdCl<sub>2</sub>-CuCl<sub>2</sub>-Oxidationskatalysators zu Allylacetaten reagieren<sup>[4]</sup>. Eine vinylische Doppelbindung schien für den erfolgreichen und im Vergleich zu Cyclohexen<sup>[5]</sup> sehr selektiven Reaktionsablauf notwendig zu sein (Stabilisierung durch intramolekulares Chelat). Wir fanden jetzt, daß auch einfache Monoolefine zu den Allylacetaten reagieren, wenn ein anderes – mit Pd<sup>II</sup> kombiniertes – Redoxsystem eingesetzt wird<sup>[6]</sup>. Einige experimentelle Details über die Umsetzung mit Cyclohexen 1 sind in Tabelle 1 aufgeführt<sup>[7]</sup>. Andere Cycloalkene (C<sub>5</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>12</sub>) können in et-



was geringeren Ausbeuten (60–90%) in Gegenwart von 5% Pd(OAc)<sub>2</sub> zu Allylacetaten umgesetzt werden. Ebenso reagieren offenkettige Alkene mit innenständiger Doppelbindung (z. B. *trans*-5-Decen: 87%), jedoch werden hier mehrere Regio- und Konfigurationsisomere erhalten.

[\*] Dr. A. Heumann  
Laboratoire de Stéréochimie, associé au CNRS (LA 109)  
Université d'Aix-Marseille, Centre de St-Jérôme  
F-13013 Marseille (Frankreich)

Prof. Dr. B. Åkermark  
Department of Organic Chemistry, Royal Institute of Technology  
S-10044 Stockholm (Schweden)

[\*\*] Diese Arbeit wurde im Rahmen eines Austauschprogramms zwischen NFR (Schweden) und CNRS (Frankreich) während eines Aufenthalts von A. H. am Royal Institute of Technology ausgeführt.

Tabelle 1. Katalytische Herstellung von 2-Cyclohexenylacetat 2.

| Katalysator              | Mol-% | Reoxidans                                  | T<br>[°C] | t<br>[h] | Ausb. 2<br>[%] |
|--------------------------|-------|--|-----------|----------|----------------|
| Pd(OAc) <sub>2</sub>     | 5     | MnO <sub>2</sub>                           | 60        | 72       | 5              |
|                          | 5     | <i>p</i> -Benzochinon                      | 60        | 17       | 29             |
|                          | 5     | <i>p</i> -Benzochinon/MnO <sub>2</sub> [a] | 60        | 17       | 97             |
|                          | 0.5   | <i>p</i> -Benzochinon/MnO <sub>2</sub> [b] | 60        | 48       | 95             |
|                          | 5     | Chloranil/MnO <sub>2</sub> [c]             | 25        | 70       | 72             |
| PdCl <sub>2</sub> /AgOAc | 5/10  | TeO <sub>2</sub> /tBuOOH                   | 25        | 72       | 32–44 [d]      |
|                          |       | CuCl <sub>2</sub>                          | 75        | 2        | 88 [e]         |

[a] Pd : Benzochinon = 1 : 4. [b] Pd : Benzochinon = 1 : 10. [c] Pd : Chloranil = 1 : 2. [d] Lit. [6b]: Produkt enthält wechselnde Mengen an 2-Cyclohexen-1-on. [e] Lit. [8], Pd : Cu = 1 : 100, Reaktion bis zu einem Umsatz von 5% 1.

*p*-Benzochinon, ein bekanntes Reoxidationsreagens bei Pd<sup>II</sup>-katalysierten Funktionalisierungen von konjugierten Dien<sup>[9a]</sup>, ist bei einfachen Cycloalkenen nur mit mäßigem Erfolg anwendbar<sup>[9b]</sup>. Wie Bäckvall et al. bei der Oxidation von konjugierten Doppelbindungen fanden<sup>[9a,c]</sup>, kann durch Zugabe von MnO<sub>2</sub><sup>[10]</sup>, das unter den Reaktionsbedingungen nur das gebildete Hydrochinon, nicht aber Pd<sup>0</sup> oder ein Alken zu oxidieren vermag, mit stark verringerten Anteilen an *p*-Benzochinon gearbeitet werden. Tabelle 1 zeigt, daß *p*-Benzochinon die Reaktion von Monoolefinen beträchtlich beschleunigt. Interessanterweise können auch substituierte Chinone eingesetzt werden. Der Vergleich mit anderen Pd-katalysierten Acetoxylierungsreaktionen ergibt bei Cyclohexen zumindest ähnliche, bei den anderen Cycloalkenen bedeutend höhere Selektivitäten<sup>[5,6,8]</sup>.

Wie häufig bei Palladium-katalysierten Oxidationen<sup>[11]</sup> ist auch hier das Reoxidationssystem von ausschlaggebender Bedeutung. Sehr wahrscheinlich reagiert das Chinon als Ligand und als Reoxidans, und nur das zusätzliche Oxidationsmittel (MnO<sub>2</sub>) verhindert – durch rasche Rückbildung des chinoiden Systems – eine Ablösung des Liganden vom Palladiumkatalysator und somit ein Abscheiden von Pd<sup>0</sup>.

Diese Art von kombinierten Oxidationssystemen, die häufig an biologischen Prozessen beteiligt sind und bei denen zwei (oder mehr) extrem langsam und unselektiv miteinander reagierende Verbindungen (Olefin und Essigsäure) durch eine Folge von mehreren Katalysatorreaktionen zur Umsetzung gebracht werden, scheint auch mehr und mehr für die organische Chemie an Bedeutung zu gewinnen<sup>[12]</sup>.

Eingegangen am 29. Dezember 1983,  
ergänzt am 3. April 1984 [Z 676]

- [1] B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* 11 (1980) 453; J. Tsuji in M. Tsutsui, Y. Ishii, H. Yaozeng: *Fundamental Research in Organometallic Chemistry*, Van Nostrand-Reinhold, New York 1982, S. 327.
- [2] Die direkte katalytische Aminierung von Alkenen gelingt nur in Ausnahmefällen: B. Åkermark, J. E. Bäckvall, K. Zetterberg, *Acta Chem. Scand. B* 36 (1982) 577.
- [3] a) H. Kropf in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie*, Band 6/1a, Teil 1, Thieme, Stuttgart 1979, S. 1; b) M. Hirano, K. Nakamura, T. Morino, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1981, 817, zit. Lit.; c) C. Walling, A. A. Zavitsas, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2084.
- [4] A. Heumann, M. Reglier, B. Waegell, *Angew. Chem.* 94 (1982) 397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 366; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 922.
- [5] J. Tsuji: *Organic Synthesis with Palladium Compounds*, Springer, Berlin 1980, S. 19.
- [6] a) S. Uemura, S. R. Patil, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4353; b) S. Uemura, S. Fukuzawa, A. Toshimitsu, M. Okano, *ibid.* 23 (1982) 87.
- [7] Arbeitsvorschrift: Eine Mischung von 2.24 mg (0.01 mmol) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 10.8 mg (0.1 mmol) *p*-Benzochinon (Merck) und 174 mg (2 mmol) MnO<sub>2</sub> (aktiviert Merck), in 10 mL Eisessig wird mit 164 mg (2 mmol) 1 versetzt und unter intensivem Rühren 48 h auf 60°C erwärmt. Nach Zugabe von