

nylchlorid (0.175 mmol) wurde zugegeben, und nach ca. 15 h Röhren bei Raumtemperatur wurde mit CH_2Cl_2 verdünnt und mit pH7-Phosphatpuffer (2.0 mL) behandelt. Nach Extraktion der wässrigen Phase mit CH_2Cl_2 wurden die vereinigten organischen Extrakte getrocknet (Na_2SO_4) und eingeeignet. Das Rohprodukt wurde durch Flash-Chromatographie gereinigt (*n*-Hexan/*Et*OAc, ca. 1:1) und ergab das gewünschte Oligomer (**7**, **9** bzw. **10**) in 55–65% Ausbeute. Von allen Verbindungen wurden korrekte C,H,N,S-Analysen erhalten.

Tetramer 10 ($R = \text{Et}$, $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = i\text{Pr}$, $R^3 = \text{CH}_2\text{Ph}$, $R^4 = \text{CH}_2\text{CHMe}_2$): Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Chromatographie gereinigt (*n*-Hexan/*Et*OAc, 60:40) und ergab das gewünschte Tetramer in 60% Ausbeute. ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.92$ (6 H, t, Me_2CHCH_2 , $J = 6.9$ Hz), 0.96 (3 H, d, CH_3CHC , $J = 6.5$ Hz), 0.97 (3 H, d, CH_3CHC , $J = 6.8$ Hz), 1.32 (2 H, m, CHCH_2C), 1.35 (3 H, d, CH_3CHN , $J = 6.9$ Hz), 1.39 (3 H, t, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2$, $J = 7.0$ Hz), 1.43 (9 H, s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.65 (1 H, m, Me_2CHCH_2), 1.90 (1 H, m, Me_2CHC), 2.77 (1 H, dd, CHHPh , $J = 13.9$, $J = 8.4$ Hz), 3.03 (1 H, dd, CHHPh , $J = 13.9$, $J = 5.3$ Hz), 3.90 (1 H, m, Me_2CHCHN), 4.15–4.32 (5 H, m, CH_3CHN , PhCH_2CHN , $i\text{BuCHN}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2$, $J = 7.0$ Hz), 4.39 (1 H, d, $i\text{BuCHNH}$, $J = 7.7$ Hz), 4.52 (1 H, d, PhCH_2CHNH , $J = 5.5$ Hz), 4.96 (1 H, d, $i\text{PrCHNH}$, $J = 8.2$ Hz), 5.39 (1 H, d, MeCHNH , $J = 7.0$ Hz), 5.91 (1 H, d, $\text{BnCHCH}=\text{CH}$, $J = 15.0$ Hz), 6.35 (1 H, d, $\text{CH}=\text{CH}$, $J = 14.6$ Hz), 6.42 (1 H, d, $\text{CH}=\text{CH}$, $J = 14.0$ Hz), 6.44 (1 H, d, $i\text{PrCHCH}=\text{CH}$, $J = 14.8$ Hz), 6.53 (1 H, dd, $\text{MeCHCH}=\text{CH}$, $J = 14.7$, $J = 5.9$ Hz), 6.59 (1 H, dd, $\text{BnCHCH}=\text{CH}$, $J = 15.0$, $J = 5.1$ Hz), 6.63 (1 H, dd, $\text{CHCH}=\text{CH}$, $J = 15.1$, $J = 6.4$ Hz), 6.74 (1 H, dd, $i\text{PrCHCH}=\text{CH}$, $J = 14.8$, $J = 6.8$ Hz), 7.18 (2 H, d, Ar-H), 7.30 (1 H, t, Ar-H), 7.35 (2 H, t, Ar-H); ^{13}C -NMR (DEPT, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 14.85$ (CH_3), 18.20 (CH_3), 18.63 (CH_3), 21.21 (CH_3), 21.66 (CH_3), 22.83 (CH_3), 24.58 (CH), 28.24 ($[(\text{CH}_3)_3\text{C}]$), 32.39 (CH), 40.37 (CH_2), 43.14 (CH_2), 49.03 (CHN), 49.57 (CHN), 55.21 (CHN), 59.56 (CHN), 67.27 (OCH_2), 126.62 ($\text{CH}=\text{}$), 127.24 ($\text{CH}=\text{}$), 128.31 ($\text{CH}=\text{}$), 128.55 ($\text{CH}=\text{}$), 128.81 ($\text{CH}=\text{}$), 129.71 ($\text{CH}=\text{}$), 129.77 ($\text{CH}=\text{}$), 130.33 ($\text{CH}=\text{}$), 131.90 ($\text{CH}=\text{}$), 132.10 ($\text{CH}=\text{}$), 143.48 ($\text{CH}=\text{}$), 144.26 ($\text{CH}=\text{}$), 146.36 ($\text{CH}=\text{}$).

Eingegangen am 17. Juni 1994 [Z 7042]

- [1] A. Giannis, T. Kolter, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1303–1326; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1244–1267; J. Gante, *ibid.* **1994**, *106*, 1780–1802 bzw. **1994**, *33*, 1699–1720.
- [2] a) W. J. Moree, G. A. van der Marel, R. M. J. Liskamp, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6389–6392; b) *ibid.* **1991**, *32*, 409–412; c) W. J. Moree, L. C. van Gent, G. A. van der Marel, R. M. J. Liskamp, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1133–1150; d) A. Calcagni, E. Gavuzzo, F. Mazza, F. Pinnen, G. Pochetti, D. Rossi, *Gazz. Chim. Ital.* **1992**, *122*, 17–23; e) H. R. Kricheldorf, E. Leppert, *Synthesis* **1976**, 43–45; f) G. Pagani Zecchini, M. Paglialunga Paradisi, I. Torrini, G. Lucente, E. Gavuzzo, F. Mazza, G. Pochetti, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6779–6782; g) G. Luisi, A. Calcagni, F. Pinnen, *ibid.* **1993**, *34*, 2391–2392.
- [3] a) M. J. Liskamp, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 661–664; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 633–636; b) C. H. Levenson, R. B. Meyer, Jr., *J. Med. Chem.* **1984**, *27*, 228–232; c) R. Guégan, J. Diaz, C. Cazaubon, M. Beaumont, C. Carlet, J. Clément, H. Demarne, M. Mellet, J.-P. Richaud, D. Segondy, M. Vedel, J.-P. Gagnol, R. Roncucci, B. Castro, P. Corvol, G. Evin, B. P. Roques, *ibid.* **1986**, *29*, 1152–1159; d) H. Mazdiyasi, D. B. Konopacki, D. A. Dickman, T. M. Zydowsky, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 435–438.
- [4] a) M. Frankel, P. Moses, *Tetrahedron* **1960**, *9*, 289–294; b) W. F. Gilmore, H.-J. Lin, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4535–4537; c) G. R. Moe, L. M. Sayre, P. S. Portoghesi, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 537–540; d) B. Garrigues, M. Mulliez, *Synthesis* **1988**, 810–813; e) D. Merricks, P. G. Sammes, E. R. H. Walker, K. Henrick, M. M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1991**, 2169–2176.
- [5] a) P. Garner, J. M. Park, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2361–2364; b) W. D. Lubell, H. Rapoport, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 236–239; c) N. J. Miles, P. G. Sammes, P. D. Kennewell, R. Westwood, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1985**, 2299–2305; d) J. Jurczak, A. Golebiowski, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 149–164; e) M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1559–1573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1531–1546; f) M. T. Reetz, J. Kanand, N. Griebenow, K. Harms, *ibid.* **1992**, *104*, 1638 bzw. **1992**, *31*, 1626–1629; g) M. R. Leanna, T. J. Sowin, H. E. Morton, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5029–5032.
- [6] a) J. C. Carretero, L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1101–1104; b) J. C. Carretero, M. Demillequand, L. Ghosez, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 5125–5134; c) J. C. Carretero, J. Davies, J. Marchand-Brynaert, L. Ghosez, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1990**, *127*, 835–842.
- [7] a) B. Musicki, T. S. Widlanski, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1267–1270; b) B. Musicki, T. S. Widlanski, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4231–4233; c) R. G. Henriques, T. S. Widlanski, T. Xu, J. D. Lambeth, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7311–7313; d) M. Kovacevic, Z. Brkic, Z. Mandic, M. Tomic, M. Lucic, B. K. Prodic, *Croat. Chem. Acta* **1992**, *65*, 817–833.
- [8] J. Huang, T. S. Widlanski, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2657–2660.
- [9] R. C. Reynolds, P. A. Crooks, J. A. Maddry, M. S. Akhtar, J. A. Montgomery, J. A. Secrist III, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2983–2985.
- [10] H. McIlwain, *J. Chem. Soc.* **1941**, 75–77.
- [11] J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 512–519.
- [12] Ausgehend von nicht-kristallisiertem **3** ergab die NMR-Analyse der Mosher-Amide ein Diastereomerenverhältnis $\geq 98:2$, während die Mosher-Amide von

umkristallisiertem **3** innerhalb der Grenzen der NMR-Detektion als reine Verbindungen erhalten wurden ($> 99:1$).

- [13] Die ^{13}C -NMR-Analyse der Dimere **7** ergab, daß es sich um reine Diastereomere handelt.
- [14] a) I. M. Gordon, H. Maskill, M. F. Ruasse, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 123–151; b) J. F. King, R. Rathore in *The Chemistry of Sulphonic Acids, Esters and their Derivatives* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1991**, S. 697–766.
- [15] K. Hori, H. Kazuno, K. Nomura, E. Yoshii, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2183–2186.
- [16] a) S. H. Gellman, G. P. Dado, G.-B. Liang, B. R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1164–1173; b) G. P. Dado, S. H. Gellman, *ibid.* **1993**, *115*, 4228–4245; c) V. Dupont, A. Lecoq, J.-P. Mangeot, A. Aubry, G. Boussard, M. Marraud, *ibid.* **1993**, *115*, 8898–8906, zit. Lit.; d) E. A. Gallo, S. H. Gellman, *ibid.* **1993**, *115*, 9774–9788; e) G. P. Dado, S. H. Gellman, *ibid.* **1994**, *116*, 1054–1062.
- [17] Anwendungsgesteuerte Still-Chang-Guida-Torsionswinkel-Monte-Carlo-Methode [19a] – als ein Teil des BATCHMIN-MacroModel-3.1-Kraftfeldrechnungsprogramms [19b] – wurde für die Konformationssuche auf einer Silicon-Graphics-Iris-Workstation verwendet. Die Konformere wurden in Chloroform energieminiert, wobei das in BATCHMIN enthaltene GB/SA-Modell benutzt wurde [19c]. MM2*-Parameter aus MacroModel [19b] wurden unter Hinzunahme geeigneter Parameter für die Sulfonamidgruppe verwendet [19d].
- [18] Für eine Konformationsanalyse von vinylgen Polypeptiden, siehe: M. Hagihara, N. J. Anthony, T. J. Stout, J. Clardy, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6568–6570.
- [19] a) G. Chang, W. C. Guida, W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4379–4386; b) F. Mohamadi, N. G. J. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, M. Lipton, C. Caufield, G. Chang, T. Hendrickson, W. C. Still, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 440–467; c) W. C. Still, A. Tempczyk, R. C. Hawley, T. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6127–6129; d) L. Belvisi, O. Carugo, G. Poli, *J. Mol. Struct.* **1994**, *318*, 189–202.

Wacker-Oxidation von 1-Decen zu 2-Decanon in Gegenwart eines chemisch modifizierten Cyclodextrins: eine geglückte Verbindung aus Wirt-Gast-Chemie und homogener Katalyse**

Eric Monflier, Emilie Blouet, Yolande Barbaux und André Mortreux*

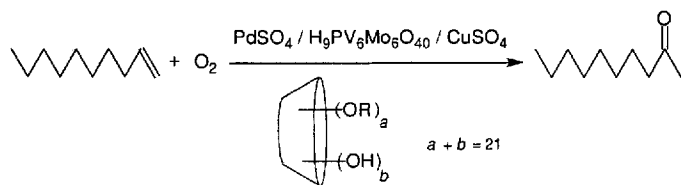
Die durch Palladium/Kupfer oder Palladium/Heteropolysäure katalysierte Oxidation von Olefinen zu Ketonen – allgemein als Wacker-Prozess bekannt – war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen^[1]. Wegen der Unlöslichkeit von höheren α -Olefinen in Wasser benötigt man zu ihrer effizienten Oxidation ein polares organisches Lösungsmittel^[2]. Alper et al. berichteten über die Oxidation von höheren Olefinen in Gegenwart von Cyclodextrinen in einem Zweiphasensystem^[3]. Aber auch in Gegenwart von Cyclodextrinen oder in polaren organischen Lösungsmitteln verliefen diese Oxidationen langsam und mit mäßigen Ausbeuten sowie mit niedrigen Selektivitäten. Wir berichten hier über die Oxidation von 1-Decen zu 2-Decanon in Ausbeuten bis zu 98% in einem Zweiphasensystem in Gegenwart von chemisch modifizierten Cyclodextrinen mit einem Oxidationssystem aus PdSO_4 , $\text{H}_9\text{PV}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$, CuSO_4 und O_2 (Schema 1).

[*] Prof. Dr. A. Mortreux

Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, Groupe de Chimie Organique Appliquée
URA CNRS 402
BP 108, F-59652 Villeneuve d'Ascq Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 20436585

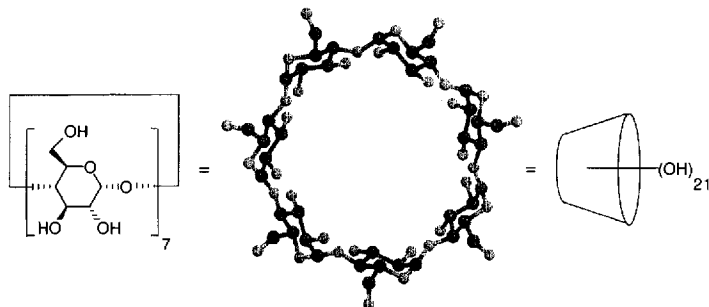
Dr. E. Monflier, Dr. E. Blouet, Prof. Dr. Y. Barbaux
Université d'Artois, Faculté des Sciences Jean Perrin
Soc Postal 18, F-62307 Lens Cedex (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde durch das Centre National de la Recherche Scientifique gefördert.



Schema 1. Katalytische Oxidation von 1-Decen zu 2-Decanon. Das β -Cyclodextrin ist schematisch dargestellt; R = CH₃, CH₂CH(OH)CH₃.

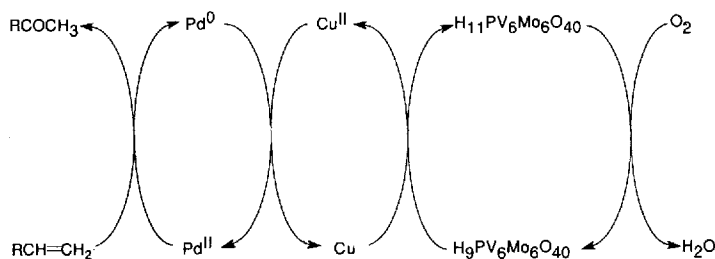
Tabelle 1 enthält die Ergebnisse der Versuche mit unterschiedlichen Katalysatorsystemen. β -Cyclodextrin (β -CD), ein cyclisches Oligosaccharid aus sieben Glucopyranoseeinheiten (Schema 2)^[4], wurde dabei als inverser Phasentransfer-Katalysator eingesetzt^[5]. Mit der Kombination Palladium(II)/Kupfer(II)/ β -Cyclodextrin wurde 1-Decen nur in geringer Ausbeute (38 %) und mit niedriger Selektivität (49 %) zu 2-Decanon oxidiert (Tabelle 1, Nr. 1). In Gegenwart katalytischer Mengen an der Heteropolysäure H₉PV₆Mo₆O₄₀ wurde 2-Decanon in guter Ausbeute (58 %) und mit einer Selektivität von 80 % erhalten (Tabelle 1, Nr. 6). In diesem Fall ist die Isomerisierung von 1-Decen zu 2-, 3-, 4- und 5-Decen deutlich eingeschränkt.



Schema 2. Schematische Darstellungen von β -Cyclodextrin.

Bemerkenswert ist, daß die Zugabe von Kupfersulfat zum Katalysatorsystem aus einem Palladium(II)-Salz und der Heteropolysäure die Selektivität erhöht (Tabelle 1, Nr. 4, 6). Kupfersulfat oder eine Heteropolysäure können allein die entstandenen Palladium(0)-Spezies weniger gut oxidieren als eine Kombination beider. Tatsächlich liegen bei einer schnelleren Oxidation geringere Mengen an Palladium(0)- und Palladiumhydridspezies vor, durch die 1-Decen isomerisiert wird^[6], so daß diese unterdrückt wird. Über die Oxidation derartiger Palladiumspezies wurde bereits berichtet^[2c, 7a, 8].

Unser Oxidationssystem ist sehr effizient, da die Heteropolysäure durch Kupfer(II) stabilisiert wird und/oder weil bei diesem reversiblen Elektronentransfer (Schema 3) jeder der drei Schritte eine geringere Aktivierungsenergie benötigt als die Schritte eines Zweischritt-Elektronentransfers. Dies ist bei entsprechenden biochemischen Prozessen ähnlich, bei denen Oxidationen dann unter besonders milden Bedingungen verlaufen, wenn Redoxpaare mit fallenden Redoxpotentialen beteiligt sind. Gleichartige Redoxsysteme wurden von Bäckvall et al.^[7] sowie von Vasilevskis et al.^[2c] beschrieben. In unserem Zweiphasensystem weist also eine Kombination von PdSO₄, H₉PV₆Mo₆O₄₀ und CuSO₄ die höchste Effizienz auf.



Schema 3. An der Oxidation von Pd⁰ beteiligte Redoxcyclen.

Der Stofftransport zwischen der organischen und der wäßrigen Phase wird durch das Cyclodextrin bewerkstelligt^[5]. Dabei bildet das CD, das einen hydrophoben Wirthohlraum bietet, einen Einschlußkomplex mit einem organischen Molekül und transportiert es in die wäßrige Phase. Die Transportfähigkeit des CDs hängt von deren Wasserlöslichkeit ab, die durch eine Funktionalisierung mit hydrophilen oder lipophilen Gruppen modifiziert werden kann^[4]. Da nach unserer Kenntnis chemisch modifizierte CDs bislang nicht in Übergangsmetallkomplexe-katalysierten Reaktionen in Zweiphasensystemen untersucht worden sind, interessierten wir uns für den Einfluß, den modifizierte CDs auf den Stofftransport haben.

Ausbeuten und Selektivitäten der Oxidation von 1-Decen zu 2-Decanon in Gegenwart von unterschiedlich modifizierten CDs sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die Umsetzung von 1-Decen hängt stark von der Größe der Öffnung des verwendeten CDs ab (Tabelle 2, Nr. 1–3), wobei hierbei β -CD (Nr. 3) die optimale Hohlraumgröße hat. Mit γ -CD^[4] mit seiner größeren Öffnung geht der Umsatz von 1-Decen drastisch, mit α -CD^[4] mit seiner kleineren Öffnung geringer zurück. Diese Ergebnisse weisen auf eine molekulare Erkennung durch reversible Wechselwirkungen zwischen dem Wirthohlraum des CDs und 1-Decen hin^[4].

Tabelle 1. Katalytische Oxidation von 1-Decen.

Nr.	Pd ^{II}	Katalysatorsystem [a]		β -CD	Gasphase [b]	t [h]	Umsatz [c] (1-Decen) [Mol-%]	Ausbeute [c] (2-Decanon) [Mol-%]	Ausbeute [c] (isomere Decene) [d] [Mol-%]	Selektivität (2-Decanon- Bildung) [e] [Mol-%]	Selektivität (2-Decanon/ Oxodecene) [f] [Mol-%]
1	PdCl ₂	—	CuCl ₂	+	O ₂	16	77	38	38	49	97
2	PdSO ₄	—	CuSO ₄	+	O ₂	16	30	18	12	60	98
3	PdSO ₄	+	—	+	O ₂ /N ₂	6	74	41	33	55	99
4	PdSO ₄	+	—	+	O ₂	6	75	53	21	70	98
5	PdSO ₄	+	CuSO ₄	—	O ₂	6	25	5	20	20	> 99
6	PdSO ₄	+	CuSO ₄	+	O ₂	6	72	58	14	80	99

[a] Eingesetzte Mengen siehe *Experimentelles*. [b] $p = 1$ bar; O₂/N₂: 1/5 (v/v). [c] Gaschromatographisch bestimmt. [d] 2-, 3-, 4- und 5-Decen. [e] Ausbeute(2-Decanon)/Umsatz(1-Decen). [f] Ausbeute(2-Decanon)/Ausbeute(Decanal + 2-, 3-, 4-, 5-Decanon). [g] Heteropolysäure H₉PV₆Mo₆O₄₀.

Tabelle 2. Oxidation von 1-Decen mit $\text{PdSO}_4/\text{CuSO}_4/\text{H}_9\text{PV}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}/\text{O}_2$ in Gegenwart von Cyclodextrinen (siehe Schema 1) [a].

Nr.	Typ	R	Cyclodextrin a	b	\bar{M}_n	Umsatz [b] (1-Decen) [Mol-%]	Ausbeute [b] (2-Decanon) [Mol-%]	Ausbeute [b] (isomere Decene) [c] [Mol-%]	Selektivität (2-Decanon- Bildung) [d] [Mol-%]	TN [e]
1	α	H	18	0		55	44	11	80	20
2	γ	H	24	0		27	16	11	61	7
3	β	H	21	0		72	58	14	80	27
4	β	CH_3	12.6	8.4	1310	100	98	1	98	46
5	β	COCH_3	21	0	2017.79	34	17	17	50	8
6	β	$\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$	4.2	16.8	1380	81	74	6	92	34
7	β	$\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$	6.3	14.7	1500	90	83	6	92	39

[a] Eingesetzte Mengen und Reaktionsbedingungen siehe *Experimentelles*. [b] Gaschromatographisch bestimmt. [c] 2-, 3-, 4- und 5-Decen. [d] Ausbeute(2-Decanon)/Umsatz(1-Decen). [e] TN (Turnover Number, Umsatzzahl), hier: Moläquivalente(2-Decanon)/Moläquivalente(PdSO_4).

Die Experimente 3 bis 7 (Tabelle 2) wurden in Gegenwart von CDs durchgeführt, die mit polaren oder unpolaren Gruppen modifiziert waren. Völlig unerwartet wurde 2-Decanon mit methyliertem β -CD in sehr hoher Ausbeute (98%) erhalten (Tabelle 2, Nr. 4). Mit den in unterschiedlichem Ausmaß mit 2-Hydroxypropylgruppen substituierten CDs wurde 2-Decanon ebenfalls in hohen Ausbeuten gebildet (Tabelle 2, Nr. 6 und 7).

Wir glauben, daß diese Resultate in erster Linie auf die Wasserlöslichkeit der CDs zurückzuführen sind: Das acetylierte CD ist vollkommen wasserunlöslich und kann daher kein 1-Decen in die wäßrige Phase transportieren. Ein 2-Hydroxypropyl-substituiertes CD ist besser in Wasser löslich als β -CD und kann deshalb 1-Decen leichter als dieses in die wäßrige Phase überführen. Der hohe Umsatz, der mit methyliertem β -CD erhalten wurde, kann mit dessen guter Löslichkeit sowohl in Wasser als auch in der organischen Phase und/oder mit der geringeren Stabilität seiner Wirt-Gast-Komplexe erklärt werden. Durch die geringere Komplexstabilität wurden Bildung und Dissoziation der Einschluskomplexe aus organischer Verbindung und CD erleichtert (Schritte a) und c) in Schema 4)^[9]. Diese Eigenschaften erhöhen beim methylierten β -CD vermutlich den Stoffaustausch an der Phasengrenze. Die erstaunliche Selektivität der Reaktion könnte darauf zurückzuführen sein, daß das CD das 1-Decen in seinem Wirthohlraum sterisch vororientiert. Die Wechselwirkungen zwischen CD, 1-Decen, Palladium und

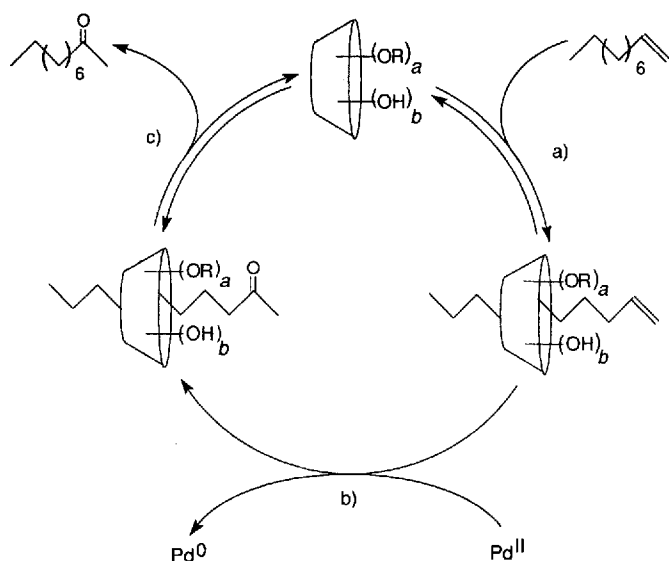
Heteropolysäure sollen hier nicht erörtert werden, da über Einschluskomplexe von CDs und Übergangsmetallkomplexen bereits berichtet wurde^[10].

Zur Zeit werden die Bildung der Einschluskomplexe und die Anwendung chemisch modifizierter CDs in anderen Reaktionen untersucht. Die Resultate dieser einführenden Untersuchung lassen erwarten, daß modifizierte CDs für Übergangsmetallkomplex-katalysierte Reaktionen in Zweiphasensystemen (wäßrig/organisch) eine wichtige Rolle spielen werden.

Experimentelles

In einem typischen Experiment wurden 0.206 g (0.86 mmol) $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1.59 g (10 mmol) CuSO_4 , 8 mmol $\text{H}_9\text{PV}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$ (hergestellt nach Lit. [11]) und 1.3 g (1 mmol) 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin zu 30 mL (1.66 mol) Wasser und 7.6 mL (40 mmol) 1-Decen gegeben. Die Lösung wurde unter Durchleiten von Sauerstoff ($p = 1$ bar) bei 80 °C 6 h kräftig gerührt, anschließend abgekühlt und die organische Phase gaschromatographisch mit Undecan als internem Standard analysiert. Die Produkte wurden anhand ihrer Retentionszeit und durch Vergleich ihrer spektroskopischen Eigenschaften mit denen authentischer Proben identifiziert.

Eingegangen am 20. April 1994 [Z 6865]



Schema 4. Bildung und Dissoziation der Einschluskomplexe aus einem modifizierten β -Cyclodextrin und 1-Decen (a) bzw. 2-Decanon (c) sowie Oxidation des Decens durch Pd^{II} (b).

- [1] a) G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis. The Applications and Chemistry by Soluble Transition Metal Complexes*, 2. Aufl., Wiley-Interscience, New York, 1992, S. 138–142; b) K. I. Matveev, *Kinet. Catal. Engl. Transl.* 1977, 18, 716–728.
- [2] a) J. E. Bäckvall, R. E. Bruce, *Tetrahedron Lett.* 1988, 29, 2885–2888; b) J. Tsuji, H. Nagashima, H. Nemoto, *Org. Synth.* 1984, 62, 9–13; c) J. Vasilevskis, J. C. De Deken, R. J. Saxton, J. D. Fellmann, L. S. Kipnis (Catalytica Associates), USA 4723041, 1988 [Chem. Abstr. 1987, 107, 178 602p] zit. Lit.
- [3] a) H. A. Zahalka, K. Januszkiewicz, H. Alper, *J. Mol. Catal.* 1986, 35, 249–253; b) A. Harada, Y. Hu and S. Takahashi, *Chem. Lett.* 1986, 2083–2084.
- [4] a) G. Wenz, *Angew. Chem.* 1994, 106, 851; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 803–822; b) W. Saenger, *ibid.* 1980, 92, 343 bzw. 1980, 19, 344–362.
- [5] Y. Goldberg, *Phase Transfer Catalysis, Selected Problems and Applications*, Gordon and Breach Science Publishers, 1992, S. 364–366; E. V. Dehmlov, S. S. Dehmlov, *Phase Transfer Catalysis*, 3. Aufl., VCH, Weinheim, 1993.
- [6] R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Syntheses*, Academic Press, London, 1985, S. 19–21, zit. Lit.
- [7] a) J. E. Bäckvall, R. B. Hopkins, H. Grennberg, M. M. Mader, A. K. Awasthi, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 5160–5166; b) J. E. Bäckvall, A. K. Awasthi, Z. D. Renko, *ibid.* 1987, 109, 4750–4752.
- [8] E. G. Zhizhina, N. B. Shitovo, K. I. Matveev, *Kinet. Catal. Engl. Transl.* 1981, 22, 1153–1157.
- [9] H. Ikeda, R. Kojin, C. J. Yoon, T. Ikeda, *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* 1989, 7, 117–124.
- [10] a) H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 1986, 98, 483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 487–507; b) L. N. Lewis (General Electric Company), *Eur. Pat. Appl.* 447622 A2, 1991 [Chem. Abstr. 1992, 116, 107 486d].
- [11] S. F. Davison, B. E. Mann, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 1223–1228.