

## Nanoskopische Pt-Kolloide im „embryonalen Stadium“

Klaus Angermund, Michael Bühl, Eckhard Dinjus, Uwe Endruschat, Franz Gassner, Heinz-Günter Haubold, Josef Hormes, Gesa Köhl, Frank Thomas Mauschick, Hartwig Modrow, Reinhard Mörtel, Richard Mynott,\* Bernd Tesche, Thomas Vad, Norbert Waldöfner und Helmut Bönnemann\*

Es ist gemeinhin akzeptiert, dass der erste Schritt bei der nasschemischen Synthese von Metallkolloiden die Reduktion des Metallsalzes zu nullwertigen Metallatomen ist.<sup>[1]</sup> Während der „embryonalen Phase“ der Keimbildung können diese Atome in Lösung kollidieren und irreversibel eine „Saat“ an stabilen Metallkernen bilden. Alternativ können sie durch Komplexierung mit Liganden, wie Olefinen oder Phosphanen, stabilisiert werden. Dieser Vorgang ist die Grundlage einer vielfältigen Organoübergangsmetallchemie.<sup>[2]</sup> Die Wiederholung eines alten Experiments zur Synthese von Ni-Kolloiden, das von Karl Ziegler im Jahr 1954 im Zusammenhang mit dem berühmten „Nickel-Effekt“<sup>[3,4]</sup> publiziert wurde, führte kürzlich zu einer neuen Synthese von Nanopartikeln aus ein oder zwei Metallen. Dabei werden kolloidale Übergangsmetalle „reduktiv stabilisiert“, wobei Trialkylaluminiumverbindungen sowohl als Reduktionsmittel als auch als Stabilisatoren dienen.<sup>[5]</sup> Im Fall von Platin ist es uns nun durch eine Kombination von NMR- und ASAXS-Spektroskopie (Anomalous Small-Angle X-ray Scattering), XAS (X-ray Absorption Spectroscopy), DFT-Rechnungen (Density Functional Theory) und Elektronenmikroskopie gelungen, den Mechanismus der Kolloidbildung aufzuklären.

Bei der Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$  (**1**) mit  $\text{AlMe}_3$  (**2**) wird das anfänglich gelbe Reaktionsgemisch im Verlauf von 24 h schwarz. Um die Reaktion zu verfolgen und die Produkte zu identifizieren, wurden  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen durchgeführt. 30 min nach dem Vermischen der Edukte zeigte das Spektrum ein Signal bei  $\delta = 0.51$  ppm, das aufgrund der Kopplung zu  $^{195}\text{Pt}$  ( $J = 1/2$ , 33.8% natürliche Häufigkeit) den Methylgruppen eines intermediären Platinkomplexes **3** zugeordnet wur-

de. Im Verlauf der nächsten Stunden wurde das Signal intensiver, zugleich konnte ein Anstieg von Signalen anderer Produkte beobachtet werden (Abbildung 1).

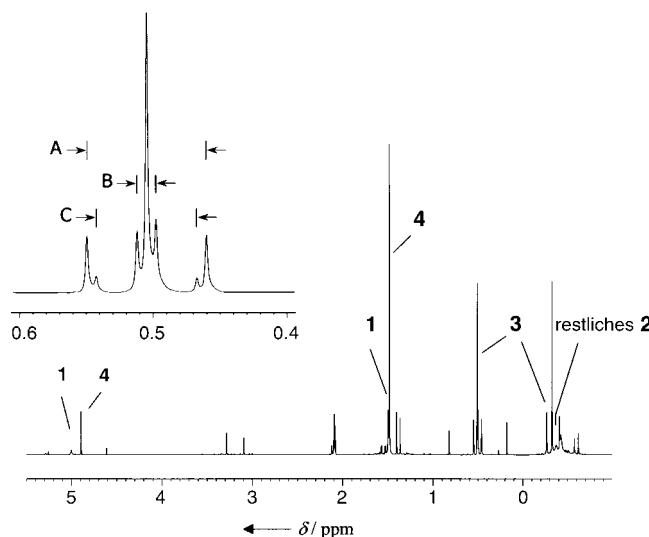


Abbildung 1. 400-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Gemisches aus **1** und **2** nach 5 h bei 27°C. Ebenfalls gezeigt ist eine Vergrößerung des Multiplets der platingebundenen Methylgruppen in **3** bei  $\delta = 0.51$  ppm. A:  $|^2J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H})| = 35.7$  Hz; B:  $|^4J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H})| = 5.7$  Hz; C:  $|^2J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}) + ^4J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H})|$  ( $\text{AA}'\text{X}_{12}\text{X}'_{12}$ -Spinsystem,  $^2J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H})$  und  $^4J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H})$  haben unterschiedliche Vorzeichen).

Das Multiplett der platingebundenen Methylgruppen lieferte detaillierte Informationen über die Struktur des intermediären Komplexes **3**. Aus der Intensitätsverteilung ging hervor, dass es sich um einen zweikernigen Platinkomplex handelt muss. Das Multiplett besteht aus den überlagerten Signalen von Isotopomeren, die keinen  $^{195}\text{Pt}$ -Kern (43.8%), einen  $^{195}\text{Pt}$ -Kern (44.8%) oder zwei  $^{195}\text{Pt}$ -Kerne (11.4%) enthalten. Das zuletzt genannte Teilsignal kann als X-Region eines  $\text{AA}'\text{X}_{n}\text{X}'_{n}$  Spinsystems ( $\text{A} = ^{195}\text{Pt}$ ,  $\text{X} = ^1\text{H}$ ) aufgefasst werden und lieferte wichtige Informationen über die Struktur des Komplexes **3**. Demnach ist der Komplex zwar symmetrisch, eine magnetische Äquivalenz der Pt-Kerne liegt aber nicht vor,<sup>[6]</sup> was zeigt, dass die Methylgruppen eine terminale Stellung einnehmen und nicht etwa in einer Brücke zwischen den Pt-Atomen lokalisiert sind. Darüber hinaus konnte ein Austausch der Methylgruppen zwischen den Pt-Atomen auf der NMR-Zeitskala ausgeschlossen werden.

Um weitere Informationen über die Struktur des intermediären Komplexes **3** zu erhalten, wurden EXAFS-Messungen (Extended X-Ray Absorption Fine Structure<sup>[7–11]</sup>) durchgeführt (Abbildung 2). Die Fourier-Transformierte von **3** unterscheidet sich deutlich von der von **1**, für das, in Übereinstimmung mit früher veröffentlichten Kristallstrukturdaten,<sup>[11]</sup> eine Pt-O-Bindungslänge von  $(2.00 \pm 0.01)$  Å bestimmt wurde. Die ausführliche EXAFS-Analyse von **3** ergab, dass das Pt-Absorberatom direkt von leichten Rückstreuern umgeben sein muss. Dies konnten entweder Kohlenstoffatome im Abstand von  $(2.11 \pm 0.02)$  Å oder Sauerstoffatome im Abstand von  $(2.09 \pm 0.04)$  Å und Aluminiumatome im Abstand von  $(2.45 \pm 0.02)$  Å sein. Es war keine Rückstreuung von Pt zu beobachten, woraus folgte, dass im Komplex keine

[\*] Dr. R. Mynott, Prof. Dr. H. Bönnemann, Dr. K. Angermund, Dr. M. Bühl, Dr. U. Endruschat, Dipl.-Chem. F. T. Mauschick, Dipl.-Chem. R. Mörtel, Dr. B. Tesche, Dr. N. Waldöfner  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
45466 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)  
Fax: (+49) 208-3062980  
E-mail: mynott@mpi-muelheim.mpg.de  
boennemann@mpi-muelheim.mpg.de

Prof. Dr. J. Hormes,\* Dr. G. Köhl, Dr. H. Modrow  
Physikalisches Institut der Universität Bonn  
Nußallee 12, 53115 Bonn (Deutschland)

Prof. Dr. E. Dinjus, Dr. F. Gassner  
Forschungszentrum Karlsruhe  
Institut für Technische Chemie  
Postfach 3640, 76351 Karlsruhe (Deutschland)

Dr. H.-G. Haubold, Dr. T. Vad  
Forschungszentrum Jülich, Institut für Festkörperforschung  
52425 Jülich (Deutschland)

[+] Derzeitige Adresse: Center for Advanced Microstructures and Devices  
Baton Rouge, FL 70806 (USA)

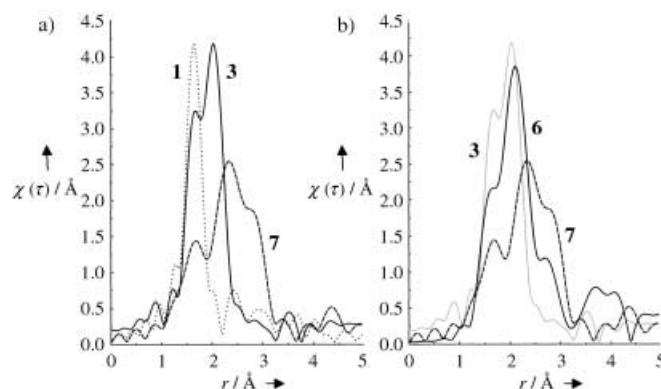
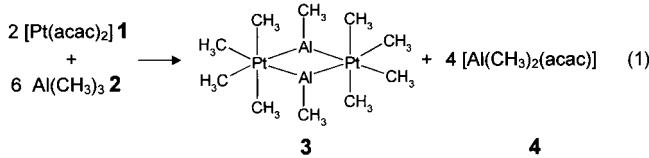


Abbildung 2. Fourier-Transformierte von Pt-L<sub>III</sub>-EXAFS-Signalen. a) Der Zwischenkomplex **3**, [Pt(acac)<sub>2</sub>] (**1**) und das Pt-Kolloid **7**. b) Ein Pt-Partikel **6** in Lösung, der Zwischenkomplex **3** und das Pt-Kolloid **7**. Die Diskrepanz zwischen den Abständen in den Abbildungen und den berechneten Abständen ist auf die Phasenkorrektur zurückzuführen.

direkte Pt-Pt-Bindung vorlag. Diese Beobachtung legte die Existenz von verbrückenden Gruppen zwischen den beiden Pt-Atomen nahe.

Den Beweis für solche verbrückende Gruppierungen lieferte ein Long-Range-COSY-Experiment (optimiert für kleine H,H-Kopplungen), das einen Kreuzpeak zwischen dem Methysignal bei  $\delta = 0.51$  ppm und einem Singulett (keine Kopplung zu  $^{195}\text{Pt}$ ) im Bereich aluminiumgebundener Methylgruppen bei  $\delta = -0.27$  ppm ergab. Die integrierte Intensität dieses Resonanzsignals betrug ein Viertel der Intensität des Signals der platingebundenen Methylgruppen. Weitere Hinweise konnten nach Abtrennen des Komplexes vom Reaktionsgemisch erhalten werden. Der reine Komplex **3** ist relativ instabil und zersetzt sich in Lösung schnell. In Gegenwart von  $\text{AlMe}_3$  in fünffachem Überschuss konnte er allerdings bis zu zwei Tage in Lösung gehalten werden. Neben dem Signal der platingebundenen Methylgruppen enthält das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** nur das Signal der aluminiumgebundenen Methylgruppen bei  $\delta = -0.27$  ppm, was belegt, dass Acetylacetonat als Bestandteil der „Brücke“ ausgeschlossen werden kann.

Die Spektren sind vereinbar mit der Bildung eines Komplexes der in Gleichung (1) gezeigten Struktur **3**, der im



Anfangsstadium der Reaktion zusammen mit dem Aluminium-acetylacetonat (**4**) gebildet wird. Kristallographische Daten für einen Diiridiumkomplex mit verbrückenden AlMe-Gruppen sind vor wenigen Jahren veröffentlicht worden,<sup>[12]</sup> doch scheint dies das einzige Literaturbeispiel für einen zweikernigen Übergangsmetallkomplex mit verbrückenden Gruppen dieser Art zu sein.

Dichtefunktionalrechnungen lieferten weitere Belege für die ungewöhnliche Struktur von **3** (Abbildung 3). Ausgehend von einer zunächst vorgeschlagenen Struktur wurde die Energiehyperfläche auf dem BP86/ECP1-Niveau abge-

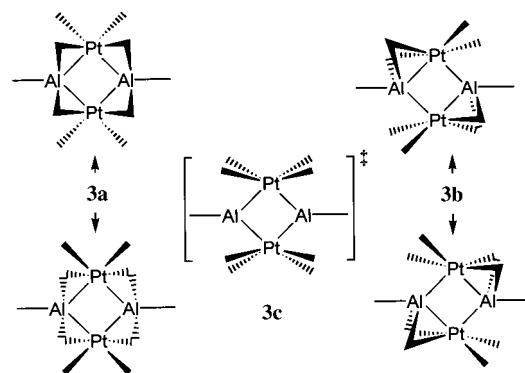


Abbildung 3. Ergebnisse der Dichtefunktionalrechnung für den Zwischenkomplex **3**.

sucht.<sup>[13]</sup> Dabei wurden als stabilste Isomere die jeweils vier Pt-Al-verbrückende Methylgruppen aufweisenden Strukturen **3a** ( $C_{2v}$ -Symmetrie) und **3b** ( $C_{2h}$ -Symmetrie) gefunden, von denen **3b** energetisch nur 1–2 kcal mol<sup>−1</sup> höher liegt. Auf der Suche nach einem Übergangszustand, der **3a** und **3b** verbindet, wurde ein tief liegender Sattelpunkt zweiter Ordnung, **3c** ( $C_{2h}$  Symmetrie), gefunden, der nur 3.5 kcal mol<sup>−1</sup> oberhalb von **3a** liegt und damit einen stark fluktuierenden Charakter für **3** nahe legt. Über diesen Sattelpunkt kann es zu einem Austausch der Methylgruppen an einem Pt-Atom kommen, was mit der Äquivalenz dieser Gruppen auf der NMR-Zeitskala vereinbar ist. Die Isomeren **3a** und/oder **3b** sind deshalb plausible Kandidaten für die Struktur des Komplexes **3** in Lösung.

Hinweise auf den Weg der Bildung von Pt-Atomen aus dem Komplex **3** konnten durch Referenzexperimente erhalten werden. So zeigten massenspektrometrische Messungen, dass sich  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{cod})]$  (**5**) bildet, wenn sich der isolierte Komplex **3** in Gegenwart von 1,5-Cyclooctadien (cod) in Lösung zersetzt (siehe Schema 1), was auf  $\text{Pt}(\text{CH}_3)_2$ -Fragmente als ersten Schritt zur Bildung einzelner Platinatome hindeutet. Die weitere Zersetzung solcher Fragmente durch Abspaltung der Methylgruppen wird durch die Gasentwicklung während der Kolloidsynthese gestützt; das Reaktionsgas besteht hauptsächlich aus Methan und kleinen Anteilen an Ethen und Ethan.

Die Keimbildung wurde durch zeitaufgelöste In-situ-ASAXS-Messungen für eine Reaktionsdauer von 1000 h untersucht.<sup>[14]</sup> Stabile Pt-Partikel **6** mit einem Durchmesser von 1.2 nm konnten nach drei Tagen in einer Lösung nachgewiesen werden, die **3** und **4** sowie **2** im Überschuss enthielt. Die starke Zunahme der Intensität der Kleinwinkelstreuung ist ein Beleg für den Beginn der Clusterbildung in Lösung. Um sicherzugehen, dass die beobachtete Streuung von Pt-Partikeln stammte, wurde anomale Kleinwinkelstreuung eingesetzt. Mithilfe dieser Methode können auch dann unverfälschte Informationen über die Verteilung von Partikelgrößen erhalten werden, wenn signifikante Streubeträge von anderen Nanostrukturen vorhanden sind.<sup>[15–17]</sup> Die Experimente ergaben, dass die Streuung durch Pt-Partikel mit einem Durchmesser von 1.2 nm und einer relativ engen monomodalen Partikelgrößenverteilung hervorgerufen wurde. Anders als erwartet blieb die Größe der Partikel im Verlauf des Experiments unverändert (Abbildung 4a).

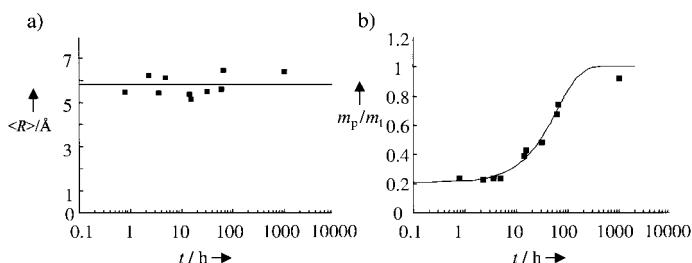


Abbildung 4. a) Zeitabhängigkeit des mittleren Partikelradius ( $\langle R \rangle$ ). b) Massenanteil  $m_p/m_t$  der Pt-Atome, die in Partikeln vorliegen ( $m_p$ =in Partikeln enthaltene Platinmasse,  $m_t$ =Gesamtplatinmasse).

Die Zunahme des Massenanteils an Pt-Atomen, die in Partikeln vorliegen (Abbildung 4b), kann auf die Zunahme der Zahl stabiler Partikel **6** zurückgeführt werden. EXAFS-Messungen bestätigten diese Folgerung. Nach vier Tagen in Lösung konnten Pt-Rückstreuer bei  $r=(2.71 \pm 0.1)^\circ\text{C}$  durch Fourier-Analyse der EXAFS-Daten detektiert werden, was ebenfalls die Existenz der Pt-Partikel **6** in Lösung belegt (Abbildung 2b).

Das redispersierbare Pt-Kolloid **7** kann aus der Dispersion der Pt-Nanopartikel als schwarzer Feststoff isoliert werden. Dieses Kolloid wurde durch eine Kombination von hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), ASAXS sowie XANES/EXAFS untersucht. TEM-Aufnahmen belegen, dass 1.2 nm große Pt-Partikel vorhanden sind und dass fast alle Partikel amorph sind, was auch durch optische Fourier-Transformation bestätigt wird (Abbildung 5a). Die Partikelgrößenverteilung ist relativ eng und weist die Merkmale einer monomodalen Log-Normal-Verteilung auf (Abbildung 5b).

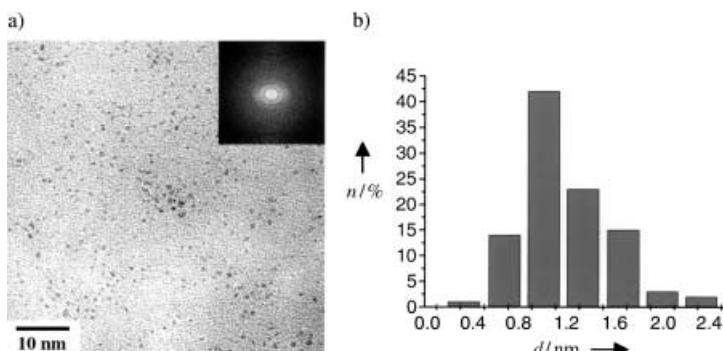
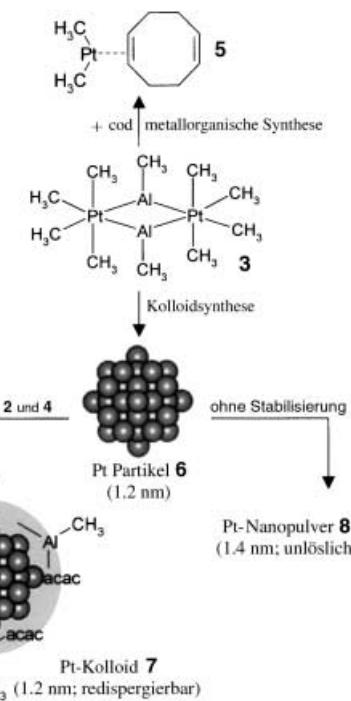


Abbildung 5. a) Hochauflöste TEM-Aufnahme mit optischem Diffaktogramm (Fourier-Transformation) von verschiedenen Bereichen der Probe, das den amorphen Charakter der Partikel zeigt. b) Histogramm der Partikelgrößenverteilung.  $n$ =Zahl der Partikel,  $d$ =Partikeldurchmesser.

Wir schließen aus diesen Experimenten, dass Komplexe des Typs **3** allgemeine Vorläufer sind, aus denen sich einerseits durch Abfangreaktionen metallorganische Komplexe wie **5** synthetisieren lassen und die andererseits durch Zerfall Metallnanopartikel wie **6** bilden (Schema 1).

In Gegenwart von  $[\text{Al}(\text{Me})_2(\text{acac})]$  (**4**) und von  $\text{Al}(\text{Me})_3$  (**2**) im Überschuss kann das redispersierbare Pt-Kolloid **7** (1.2 nm) isoliert werden. Zerfällt **3** ohne externe Stabilisatoren, bildet sich ein nichtredispersierbares Pt-Nanopulver **8**



Schema 1. Schematische Darstellung der Synthesemöglichkeiten ausgehend vom Zwischenkomplex **3**.

mit 1.4 nm großen Partikeln. Der mittlere Durchmesser ist hier durch Agglomeration gegenüber dem von **7** leicht erhöht. Demnach fungieren die Reaktionsprodukte von **2** und **4** als Schutzhülle, die die Partikel in Lösung hält. Die Reaktivität dieser Schutzhülle ist eine Voraussetzung für die Nutzung der Kolloide **7** als Bausteine für Netzwerke aus Pt-Nanopartikeln.<sup>[18]</sup>

#### Experimentelles

Für die In-situ-Experimente wurde  $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$  (60 mg, 0.15 mmol) unter Argon in 5 mL  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  gelöst. Eine Lösung von  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  (43.2 mg, 0.6 mmol) in 5 mL  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  wurde zugegeben. Nach dem Durchmischen der Lösungen wurde das Reaktionsgemisch in ein Probengefäß (z. B. NMR-Röhrchen, Kapillare) überführt und zum jeweiligen Analysengerät gebracht (NMR, ASAXS, XAS).

Die NMR-Messungen wurden bei 300 K in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  auf einem Bruker-AMX-400-NMR-Spektrometer (ausgestattet mit einem inversen Probenkopf, 5 mm) durchgeführt.

Der experimentelle Aufbau und die Datenanalyse für die Röntgenabsorptionsmessungen (XANES/EXAFS), die am ELSA, Bonn, durchgeführt wurden, sind bereits in der Literatur beschrieben.<sup>[7]</sup> Für die In-situ-Messungen wurde eine speziell entworfene Flüssigkeitszelle eingesetzt, deren Aufbau ähnlich der in Lit. [8] beschriebenen ist. Die EXAFS-Daten an der Pt-L<sub>III</sub>-Kante wurden mit dem UWEXAFS-Paket<sup>[9]</sup> analysiert.

Die ASAXS-Messungen wurden an der JUSIFA-Beamline (<http://www.fz-juelich.de/iff/personen/H.-G.Haubold>) des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors HASYLAB-DESY durchgeführt.<sup>[15]</sup> Um Untergrundstreuung zu eliminieren, wurden zusätzliche Messungen bei einer zweiten Röntgenenergie  $E_2 = 11543$  eV nahe der L<sub>3</sub>-Röntgenabsorptionskante der Pt-Atome durchgeführt. Bei dieser Energie verringert sich das Quadrat der atomaren Streuamplitude der Pt-Atome durch die anomale Streuung um ungefähr 10%.<sup>[16,17]</sup> Dadurch werden die Streuwirkungsquerschnitte der Pt-Strukturen kleiner, wohingegen die Beiträge der Untergrundstreuung konstant bleiben und somit subtrahiert werden können.

Eingegangen am 8. Februar 2002,  
veränderte Fassung am 20. Juni 2002 [Z18682]

- [1] T. Leisner, C. Rosche, S. Wolf, F. Granzer, L. Wöste, *Surf. Rev. Lett.* **1996**, 3, 1105.  
 [2] *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1982**.  
 [3] K. Ziegler, *Brennst.-Chem.* **1954**, 35, 321.  
 [4] Siehe: K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 1002; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 943.  
 [5] H. Bönnemann, R. M. Richards, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2460.  
 [6] R. J. Abraham, *Analysis of High Resolution NMR Spectra*, Elsevier, Amsterdam, **1971**.  
 [7] W. Vogel, P. Britz, H. Bönnemann, J. Rothe, J. Hormes, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 11 029.  
 [8] E. S. Marcos, M. Gil, J. M. Martinez, A. M. Muoz-Páez, A. S. Marcos, *Rev. Sci. Instrum.* **1994**, 65, 2153.  
 [9] E. A. Stern, M. Newville, B. Ravel, Y. Yacoby, D. Haskel, *Phys. B* **1995**, 208/209, 117.  
 [10] F. James, Reference Manual Version 94.1, CERN Program Library Long Writeup D506, **1998**.  
 [11] M. Kathoh, K. Miki, Y. Kai, N. Tanaka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 611.  
 [12] J. T. Golden, T. H. Peterson, P. L. Holland, R. G. Bergman, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 223.  
 [13] Eine Beschreibung der Methoden sowie die entsprechenden Literaturzitate finden sich z.B. in: M. Bühl, S. Gaemers, C. J. Elsevier, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3272; eine allgemeine Evaluierung von Dichtefunktionalmethoden findet sich z.B. in: W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.  
 [14] Nach der Probenpräparation am MPI in Mülheim wurden die Proben auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und zur JUSIFA-Beamline gebracht, an der die Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden.  
 [15] H.-G. Haubold, K. Grünhagen, M. Wagener, H. Jungbluth, H. Heer, A. Pfeil, H. Rongen, G. Brandenburg, R. Möller, J. Matzgerath, P. Hiller, H. Halling, *Rev. Sci. Instrum.* **1989**, 60, 1943.  
 [16] H.-G. Haubold, X. H. Wang, H. Jungbluth, G. Goerigk, W. Schilling, *J. Mol. Struct.* **1996**, 383, 283.  
 [17] D. T. Cromer, D. A. Liberman, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1981**, 37, 267.  
 [18] H. Bönnemann, N. Waldöfner, H.-G. Haubold, T. Vad, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1115–1120.

## IBX-vermittelte Oxidation von primären Alkoholen und Aldehyden zu Carbonsäuren\*\*

Ralph Mazitschek, Marcel Mülbaier und  
Athanassios Giannis\*

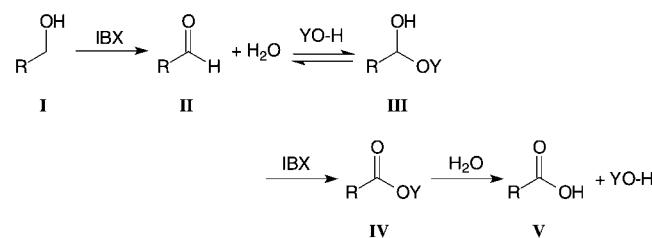
Professor Peter Welzel zum 65. Geburtstag gewidmet

Das hypervalente Iod-Reagens 1-Hydroxy-1,2-benziodoxol-3(1H)-on-1-oxid (IBX) wurde in den vergangenen Jahren für zahlreiche neuartige und präparativ wertvolle oxidative Transformationen herangezogen. Dazu gehören u.a. die Cyclisierung von Aniliden,<sup>[1]</sup> die Synthese von Aminodesoxyzuckern aus Glycalen,<sup>[2]</sup> die Oxidation von Aromaten in benzylischer Position<sup>[3]</sup> sowie die Herstellung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden und Ketonen aus den entsprechenden gesättigten Verbindungen.<sup>[4]</sup>

[\*] Prof. Dr. A. Giannis, Dipl.-Chem. R. Mazitschek,  
Dipl.-Chem. M. Mülbaier  
Institut für Organische Chemie  
Universität Leipzig  
Johannishalle 29, 04103 Leipzig (Deutschland)  
Fax: (+49) 341-97-36-599  
E-mail: giannis@chemie.uni-leipzig.de

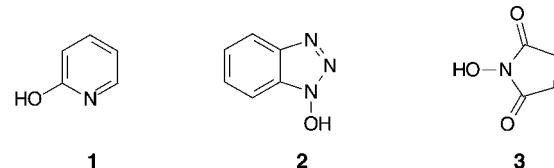
[\*\*] IBX = 1-Hydroxy-1,2-benziodoxol-3(1H)-on-1-oxid.

IBX ist ein sicheres und leicht erhältliches Reagens und hat sich besonders zur Oxidation von Alkoholen zu den entsprechenden Aldehyden und Ketonen in homogener Lösung bewährt.<sup>[5,6]</sup> Kürzlich wurden solche Oxidationen auch mit Hilfe von Polymer-gebundenem IBX beschrieben.<sup>[7,8]</sup> Die Umwandlung von primären Alkoholen zu Carbonsäuren wurde dabei bisher nicht beobachtet. Wir berichten hier, dass primäre Alkohole durch IBX in Gegenwart verschiedener Nucleophile bei Raumtemperatur zu Carbonsäuren in hohen Ausbeuten oxidiert werden können. Wir gingen von der Hypothese aus, dass der aus einem primären Alkohol **I** und einem Überschuss IBX erhältliche Aldehyd **II** in Gegenwart geeigneter O-Nucleophile (YO-H) über die Zwischenstufe **III** zum entsprechenden Aktivester **IV** weiteroxidiert werden könnte. Dieser wiederum sollte dann zu der gewünschten Carbonsäure **V** hydrolysiert werden (Schema 1).



Schema 1. Mechanismus der IBX-vermittelten Oxidation primärer Alkohole zu Carbonsäuren.

Als erstes O-Nucleophil setzten wir 2-Hydroxypyridin (**1**, HYP) ein. Erfreulicherweise stellten wir fest, dass 1-Decanol



in Gegenwart 2 Äquivalenten IBX und 4 Äquivalenten 2-Hydroxypyridin innerhalb von 48 h zu Decansäure oxidiert wurde. Die Ausbeute betrug 92%. Eine Reihe anderer primärer aliphatischer Alkohole (und Aldehyde) konnte unter den gleichen Bedingungen in hoher Ausbeute zu den entsprechenden Carbonsäuren oxidiert werden (Tabelle 1). In Einklang mit dem postulierten Mechanismus ist auch die Tatsache, dass für diese Oxidationen katalytische Mengen an Hydroxypyridin benötigt werden. Allerdings sind auch beträchtlich längere Reaktionszeiten notwendig. Erstaunlicherweise konnten wir unter diesen Bedingungen Benzaldehyd (oder Benzylalkohol) nicht zu Benzoesäure oxidierten. Auch die Oxidation von 2-Decenal (und von 2-Decen-1-ol) zu 2-Decensäure konnte nicht beobachtet werden. Wir vermuteten, dass die Nucleophilie des 2-Hydroxypyridins nicht ausreichte, um das Halbacetal vom Typ **III** zu bilden. Wir entschieden uns, 1-Hydroxybenzotriazol (**2**, HOBT) einzusetzen, da seine Hydroxyfunktion aufgrund des  $\alpha$ -Effektes eine erhöhte Nucleophilie aufweisen sollte. Tatsächlich konnten wir dann aus Benzaldehyd, IBX und HOBT (1:1:1) innerhalb von nur wenigen Minuten die Bildung von Benzoesäure feststellen. Allerdings betrug die Ausbeute nur 20%.