



(19) Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 11 2005 000 879 T5 2008.07.03

(12)

## Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der  
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2005/102971**  
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2005 000 879.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/CN2005/000540**

(86) PCT-Anmeldetag: **20.04.2005**

(87) PCT-Veröffentlichungstag: **03.11.2005**

(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung  
in deutscher Übersetzung: **03.07.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C07C 29/48 (2006.01)**  
**C07C 45/51 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:  
**60/563,645      20.04.2004      US**

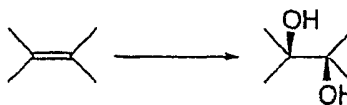
(71) Anmelder:  
**The University of Hong Kong, Hongkong, CN**

(74) Vertreter:  
**HOFFMANN & EITLE, 81925 München**

(72) Erfinder:  
**Che, Chiming, Hong Kong, CN; Yu, Wingyiu, Hong Kong, CN; Ho, Chiming, Hong Kong, CN**

(54) Bezeichnung: **Geträgerte Rutheniumnanoteilchen-Katalysatoren für die cis-Dihydroxylierung und oxidative Spaltung von Alkenen**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Synthese eines cis-1,2-Diols aus einem Alken, das den Schritt des Umsetzens eines Oxidationsmittels und einer Säure mit dem Alken in Gegenwart einer katalytischen Menge eines Feststoffgeträgerten Rutheniumnanoteilchens als Katalysator umfasst.



**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft die Verwendung von geträgerten Rutheniumnanoteilchen als ein Katalysator zur Oxidation von Alkenen, einschließlich der cis-Dihydroxylierung und oxidativen Spaltung von Alkenen.

**HINTERGRUND DER ERFINDUNG**

**[0002]** Die cis-Addition von zwei Hydroxylgruppen zu der Kohlenstoff-Kohlenstoffdoppelbindung eines Alkens, wie in Fig. 1 gezeigt, ist eine wichtige Umwandlung in der organischen Synthese. Die resultierenden cis-1,2-Diolprodukte sind vielseitige Bausteine für pharmazeutische Produkte und Feinchemikalien.

**[0003]** Herkömmlicherweise kann eine cis-Dihydroxylierung unter Verwendung von stoichiometrischen Mengen von Osmiumtetroxid oder Kaliumpermanganat durchgeführt werden (siehe Haines, A. H., in *Comprehensive Organic Synthesis*; Trost, B. M.; Fleming, I. (Herausgeber) Pergamon: Oxford, 1991; Band. 7, Seite 437). Jedoch besteht ein unmittelbarer Nachteil darin, dass diese Verfahren eine große Menge an toxischem Abfall herstellen. Darüber hinaus ist Osmiumtetroxid hochtoxisch und sehr teuer, was seine Verwendung bei der großtechnischen Synthese erschwert. Bei der Verwendung von Permanganat als Oxidationsmittel stellt die Reaktion gewöhnlich ungewünschte überoxidierte Produkte her, und die Ausbeuten sind niedriger als mit Osmiumtetroxid.

**[0004]** Katalytische Systeme zur Alken-cis-Dihydroxylierung sind ausgiebig verfolgt worden. Insbesondere die Entwicklung einer Osmium katalysierten Alkendihydroxylierung und ihrer asymmetrischen Varianten stellt einen wichtigen Meilenstein in der modernen organischen Synthese dar [siehe: (a) Johnson, R. A.; Sharpless, K. B. In *Catalytic Asymmetric Synthesis*; von Ojima, I. 2. Ausgabe., VCH: New York, 2000. (b) Kolb, H. C.; Van Nieuwenhze, M. S.; Sharpless, K. B. *Chem. Rev.* 1994, 94, 2483]. Einige sekundäre Oxidationsmittel, die Metallchlorate (siehe: Hoffmann, K. A. *Chem.* 1912, 45, 3329), Wasserstoffperoxid (siehe: Milas, N. A.; Trepagnier, J.-H.; Nolan, J. T.; Iliopolus, J. Ji. *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 81, 4730) tert-Butylhydroperoxid [siehe: (a) Sharpless, K. B.; Akashi, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 1986. (b) Carlsen, P. H. J.; Katsuki, T.; Martin, V. S.; Sharpless, K. B. *J. Org. Chem.* 1981, 46, 3936. (c) Webster, F. X.; Rivas-Enterrios, J.; Silverstein, R. M. *J. Org. Chem.* 1987, 52, 689. (d) Martin, V. S.; Nunez, M. T.; Tonn, C. E. *retrahedron Lett.* 1988, 29, 2701 (e) Caron, M.; Carlier, P. R.; Sharpless, K. B. *J. Org. Chem.* 1988, 53, 5185] N-Methylmorpholin-N-oxid (NMO, Upjohn process) [siehe: (a) Schneider, W. P.; McIntosh, A. V. *US 2,769,824* (1956). (b) Van Rheenen, V.; Kelly, R. C.; Cha, D. Y. *retrahedron Lett.* 1976, 17,

1973] einschließen, sind für die effektive katalytische cis-Dihydroxylierungsreaktion bekannt. Für sterisch gehinderte Alkene ist berichtet worden, dass das katalytische System, das Trimethylammonium-N-oxid als ein sekundäres Oxidationsmittel verwendet, verbesserte Produktausbeuten ergibt (siehe: Ray, R.; Matteson, D. S. *retrahedron Lett.* 1980, 21, 449).

**[0005]** Zur Überwindung der Probleme der Überoxidation und Inertheit gegenüber sterisch gehinderten Alkenen ist ein katalytisches System, das Hexacyanoferrat(III) als ein sekundäres Oxidationsmittel verwendet, entwickelt worden (siehe: Minato, M.; Yamamoto, K.; Tsuji, J. *J. Org. Chem.* 1990, 55, 766). Demgemäß wurde eine enantioselektive Version, die auf Hexacyanoferrat(III) als ein Oxidationsmittel basiert, durch Sharpless und seine Mitarbeiter entwickelt (siehe: Ogino, Y.; Chen, H.; Kwong, H. L.; Sharpless, K. B. *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 3965). Gegenwärtig ist die " $K_2[OsO_2(OH)_4 + K_3[Fe(CN)_6]$ "-Formulierung, kommerziell verfügbar und wird unter dem Markennamen AD-Mischung vertrieben.

**[0006]** Die Suche nach Übergangsmetallkatalysatoren, die eine Alternative zu Osmium zur cis-Dihydroxylierung von Alken darstellen, findet gegenwärtig Beachtung. Eine frühere Arbeit von Shing und Mitarbeitern zeigte, dass  $RuCl_3 \cdot xH_2O$  ein effektiver Katalysator zur cis-Dihydroxylierung von Alkenen ist, wenn  $NaIO_4$  als Oxidationsmittel mit einer Mischung von Acetonitril, Ethylacetat und Wasser als Lösungsmittel bei einer Reaktionstemperatur = 0°C verwendet wird [siehe: (a) Shing, T. K. M.; Tai, V. W.-F.; Tam, E. K. M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 2313. (b) Shing, T. K. M.; Tai, V. W. F.; Tam, E. K. M. *Chung, I. H. F.; Jiang, Q. Chem. Eur. J.* 1996, 2, 50. (c) Shing, T. K. M.; Tam, E. K. M. *Tetrahedron Lett.* 1999, 40, 2179]. Kürzlich offenbarten Que und Mitarbeiter, dass eine Alken-cis-Dihydroxylierung mit moderater Selektivität unter Verwendung einiger Eisenkomplexe als Katalysator und Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel erreicht werden kann [siehe: (a) Chen, K.; Costas, M.; Kim, J.; Tipton, A. K.; Que, L. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 3026. (b) Costas, M.; Tipton, A. K.; Chen, K.; Jo, D. -H.; Que, L. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 6722. (c) Chen, K.; Que, L. Jr. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, 2227]. Zudem berichteten Jacobs und Mitarbeiter, dass einige cyclische Mangantriaminkomplexe Alken in sein entsprechendes cis-1,2-Diol in niedriger Ausbeute umwandeln konnte, wobei Wasserstoffperoxid als ein sekundäres Oxidationsmittel verwendet wird (siehe: De Vos, D. E.; de Wildeman, S.; Sels, B. F.; Grabet, P. J.; Jacobs, P. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, 980).

**[0007]** Gegenwärtig ist die Osmium-katalysierte Alken-cis-Dihydroxylierung wegen ihrer Effektivität und Selektivität noch das System der Wahl. Jedoch ist die Wiedergewinnung der Edelmetallkatalysatoren schwierig, und dies kann zur Produktkontaminierung

führen. Dies hat ihre Verwendung für großtechnische Reaktionen in der Industrie beschränkt. In dieser Hinsicht haben einige Forschungsgruppen bereits versucht, die Probleme durch Heterogenisierung der Metallkatalysatoren auf einen festen Träger anzugehen [siehe: (a) Bolm, C.; Gerlach, A. *Eur. J. Chem.* 1998, 21, 1. (b) Salvadori, P.; Pini, D.; Petri, A. *Synlett.* 1999, 1181. (c) Gravert, D. J.; Janda, K. D. *Chem. Rev.* 1997, 97, 48]. Jedoch wurde ein begrenzter Erfolg hinsichtlich der Wiedergewinnung und Wiederverwendung der Metallkatalysatoren erreicht. Zum Beispiel entwickelten Kobayashi und Mitarbeiter in letzter Zeit einen in hohem Maß wiedergewinnbaren und wiederverwendbaren Polymer-geträgerten Osmiumkatalysator für Alken-cis-Dihydroxylierungen unter Verwendung einer Mikroenkapsulierungstechnik (siehe: Kobayashi, S.; Endo, M.; Nagayama, S. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 11229). Eine jüngere Arbeit von Choudary und Mitarbeitern berichtete, dass immobilisiertes  $\text{OsO}_4^{2-}$  auf durch Ionenaustauschtechnik zweifach geschichteten Hydroxiden eine gute Wiedergewinnbarkeit und Wiederverwendbarkeit zur Alken-cis-Dihydroxylierung ergab (siehe: Choudary, B. M.; Chowdari, N. S.; Kantann, M. L.; Raghavan, K. V. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 9220). Trotz dieser Vorteile ist die Entwicklung von leichter handhabbaren Metallkatalysatoren mit überlegener Recyclierbarkeit und katalytischen Aktivitäten noch hoch erwünscht. Ein jüngerer Bericht von Park und Mitarbeitern zeigte, dass ein 3-D vernetztes Osmiumnanomaterial ein effektiver heterogener Katalysator zur Dihydroxylierung und oxidativen Spaltung von Alkenen ist (siehe: Lee, K.; Kim, Y.-H.; Han, S. B.; Kang, H.; Park, S.; Seo, W. S.; Park, J. T.; Kim, B.; Chang, S. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 6844).

**[0008]** Über begrenzte Beispiele, die das Trägern von sich von auf Osmium basierenden Komplexen unterscheidenden Übergangsmetallkatalysatoren beinhalten, zur Alkencis-Dihydroxylierung und oxidativen Alkenspaltung ist berichtet worden. Geträgerte cyclische Mangantriaminkomplexe wandelten bei Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel Alkene in cis-Diole um, aber eine schlechte Ausbeute und Selektivität machte dieses Verfahren unpraktisch (De Vos, D. E. de Wildeman, S.; Sels, B. F.; Grabet, P. J.; Jacobs, P. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, 980).

**[0009]** Die Anwendung von Metallteilchen mit Nanogröße als Katalysatoren für organische Umwandlungen findet gegenwärtig Beachtung [siehe: (a) Moreno-Manas, M.; Pleixats, R. *Acc. Chem. Res.* 2003, 36, 638. (b) Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. *Chem. Rev.* 2002, 102, 3757. (c) Hörn, D.; Rieger, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 4330. (d) Bönnermann, H.; Richards, R. M. *Sur. J. Inorg. Chem.* 2001, 2455, (e) Rao, C. N. R.; Kulkarni, G. U.; Thomas, P. J.; Edwards, P. P. *Chem. Soc. Rev.* 2000, 29, 27. (f) Johnson, B. F. G. *Coord. Chem. Rev.* 1999, 190, 1269. (g)

Bradley, J. S. In *Clusters and Colloids: from Theory to Application*, Ed.: Schmid, G. VCH: Weinheim, 1994; Seite. 459. (h) Lewis, L. N. *Chem. Rev.* 1993, 93, 2693. (i) Schmid, G. *Chem. Rev.* 1992, 92, 1709]. Wegen ihrer hohen spezifischen Oberfläche und der hohen Dichte von aktiven Reaktionsstellen zeigen Metallteilchen mit Nanogröße überlegene katalytische Aktivitäten gegenüber den entsprechenden Massengutmaterialien.

**[0010]** Über verschiedene Syntheseverfahren für Rutheniumnanoteilchen ist in der Literatur berichtet worden. Die Reduktion von Rutheniumsalzen in Polyollösung bei bewerteter Temperatur für Rutheniumnanoteilchen viel versprechend und einfach [siehe: (a) Viau, G.; Brayner, R.; Poul, L.; Chakroune, N.; Lacaze, E.; Fievet-Vincent, F.; Fievet, F. *Chem. Mater.* 2003, 15, 486. (b) Balint, I.; Mayzaki, A.; Aika, K.-I. *J. Catal.* 2002, 207, 66. (c) Miyazaki, A.; Balint, I.; Aika, K.-I.; Nakano, Y. *J. Catal.* 2001, 204, 364]. Daneben haben einige Forschungsgruppen einige neue Herstellungsverfahren für Rutheniumteilchen mit Nanogröße entwickelt. Chaudret und Mitarbeiter verwendeten die Reaktion eines organometallischen Rutheniumvorläufers unter einer Wasserstoffatmosphäre in organischen Lösungsmitteln, um ein stabiles Rutheniumkolloid zu erhalten (siehe: Vidoni, O.; Philippot, K.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Balmes, O.; Malm, J. O.; Bovin, J. O. Senocq, F.; Casanove, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 1999, 38, 3736). Zudem zeigten Che und Mitarbeiter, dass die solvothermische Reduktion von Rutheniumsalzen eine brauchbare Route zu Rutheniumteilchen mit Nanogröße ist (siehe: Gao, S.; Zhang, J.; Zhu, Y.-F.; Che, C. M. *New J. Chem.* 2000, 739). Zudem offenbarten Alonso-Vante und Mitarbeiter, dass hochdispergierte nanokristalline Rutheniumteilchen unter milden Bedingungen in einem organischen Lösungsmittel aus dem Rutheniumcarbonylvorläufer hergestellt werden konnten (siehe: Vogel, W.; Le Rhun, V.; Garnier, E.; Alonso-Vante, N. *J. Phys. Chem. Chem. B* 2001, 105, 5238). Darüber hinaus berichteten Lee und Mitarbeiter, dass Rutheniumteilchen mit Nanogröße durch die Natriumborhydridreduktion von Rutheniumchlorid und Rutheniumhydroxid hergestellt werden konnten (siehe: Lee, D.-S.; Liu, T.-K. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002, 311, 323).

**[0011]** Die Berichte bezüglich der katalytischen Reaktivität dieser Rutheniumteilchen sind jedoch in der Literatur rar. Miyazaki und Mitarbeiter berichteten, das Aluminiumoxid-geträgerte Rutheniumnanoteilchen eine hohe Reaktivität für die Ammoniaksynthese besitzen [siehe: (a) Balint, I.; Mayzaki, A.; Aika, K.-I. *J. Catal.* 2002, 207, 66. (b) Miyazaki, A.; Balint, I.; Aika, K.-I.; Nakano, Y. *J. Catal.* 2001, 204, 364]. Wakatsuki und Mitarbeiter offenbarten, dass  $\text{TiO}_2$ -geträgerte Rutheniummetallteilchen mit Nanogröße die Reduktion von  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2$  zeigten, wobei elementarer Schwefel erhalten wurde ergeben (siehe: Ishigu-

ro, A.; Nakajima, T.; Iwata, T.; Fujita, M.; Minato, T.; Kiyotaki, F.; Izumi, Y.; Aika, K.-I.; Uchida, M.; Kimoto, K.; Matsui, Y.; Wakatsuki, Y. *Chem. Eur. J.* 2002, 8, 3260). Schmid und Mitarbeiter offenbarten, dass Rutheniumnanoteilchen, die in nanoporösen Aluminiumoxidmembranen enthalten waren, die Alkenhydrierung katalysierten (siehe: Pelzer, K.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Meyer-Zaika, W.; Schmid, G. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2003, 629, 1217). US-PS 6 551 960 offenbart die Herstellung eines geträgerten Rutheniumkatalysators mit Nanogröße und seine Reaktivität zur Methanolreformierung. Chan und Mitarbeiter berichteten, dass Ru-PT Nanoteilchen, die durch reverse Wasser-in-Öl-Mikroemulsion hergestellt wurden, eine hohe katalytische Aktivität zur Methanoloxidation zeigten, wenn auf einer Kohlenstoffelektrode geträgert (siehe: Zhang, Z.; Chan, K.-Y. *Chem. Mater.* 2003, 15, 451). In letzter Zeit ist berichtet worden, dass auf Zeolit begrenztes Rutheniumdioxid mit Nanogröße effizient eine aerobe Oxidation von Alkoholen fördern kann (siehe: Zhan, B.-Z.; White, M. A.; Sham, T.-K.; Pincock, J. A.; Doucet, R. J.; Rao, K. V. R.; Roberson, K. N.; Cameron, T. S. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 2195). Jedoch sind die Reaktivitäten von Rutheniumnanoteilchen gegenüber cis-Dihydroxylierung und oxidativer Spaltung von Alkenen bisher in der Literatur unbekannt.

**[0012]** Es ist bekannt, dass Rutheniumsalze und Komplexe vielseitige Katalysatoren für verschiedene oxidative Umwandlungen sind. [siehe: (a) Murahashi, S.-I.; Komiya, N. In *Biomimetic Oxidation Catalyzed by Transition Metal Complexes*; Ed.: Meunier, B.; Imperial College Press, 2000; p. 563. (b) McLain, J. L.; Lee, J.; Groves, J. T. In *Biomimetic Oxidation Catalyzed by Transition Metal Complexes*; Ed.: Meunier, B.; Imperial College Press, 2000; Seite. 91. (c) Ley, S. V.; Norman, J.; Griffith, W. P.; Marsden, S. P. *Synthesis*, 1994, 639. (d) Griffith, W. P. *Chem. Soc. Rev.* 1992, 21, 179]. Hier berichten wir, das Rutheniumnanoteilchen, die auf Hydroxylapatit immobilisiert sind, ein überlegener Katalysator zur cis-Dihydroxylierung und oxidativer Spaltung von Alkenen sind. Mit Ethyltrans-cinnamat als ein Substrat ist der geträgerte Katalysator für anschließende cis-Dihydroxylierungsreaktionen ohne signifikante Verschlechterung katalytischer Aktivitäten wiedergewonnen worden.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER FIGUREN UND TABELLEN

**[0013]** Fig. 1 veranschaulicht die beschriebene cis-Addition von zwei Hydroxylgruppen zu der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung.

**[0014]** Fig. 2 stellt eine typische Transmissionselektronmikrographie eines Hydroxylapatit-geträgerten Rutheniumnanoteilchenkatalysators bereit.

**[0015]** Fig. 3 stellt ein Röntgenstrahldiffraktions-

(XRD) Spektrum eines Hydroxylapatit-geträgerten Rutheniumnanoteilchenkatalysators und eines Ausgangshydroxylapatits als Kontrolle bereit.

**[0016]** TABELLE 1 stellt repräsentative Beispiele der cis-Dihydroxylierung von Alkenen bereit, die durch Rutheniumnanoteilchen katalysiert wurden.

**[0017]** TABELLE 2 stellt repräsentative Beispiele der oxidativen Spaltung von Alkenen bereit, die durch Rutheniumnanoteilchen katalysiert wurden.

**[0018]** TABELLE 3 stellt repräsentative Beispiele der oxidativen Spaltung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Alkenen, katalysiert durch Rutheniumnanoteilchen, bereit.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0019]** Die Erfindung betrifft die Verwendung von Rutheniumkolloiden, die auf einem inerten festen Träger (z. B. Calciumhydroxylapatit) geträgert sind, für oxidative Umwandlungen von Alkenen. Stabiles Rutheniumkolloid wurde durch die Reduktion von  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (0,32 mmol) bei 1,2 Immobilisierung von Rutheniumkolloiden auf Calciumhydroxylapatit hergestellt. Stabiles Rutheniumkolloid wurde durch die Reduktion von  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (0,325 mmol) in 1,2-Propanediol (100 ml) in der Gegenwart von Natriumacetat (1 mmol) bei 150°C hergestellt, indem ein berichtetes Verfahren befolgt wurde (siehe: Viau, G.; Brayner, R.; Poul, L.; Chakroune, N.; Lacaze, E.; Fievet-Vincent, F.; Fievet, F. *Chem. Mater.* 2003, 15, 486).

**[0020]** In dieser Arbeit wählen wir Calciumhydroxylapatit als ein Beispiel für einen festen Träger. Berichtete Verwendungen von Hydroxylapatit beinhalten künstliche Knochen und Zähne, Adsorptionsmittel, Ionenaustauscher, und Katalysatoren [siehe: (a) Elliott, J. C. *Structure and Chemistry of the Apatite and Other Calcium Orthophosphates*; Elsevier, Amsterdam, 1994. (b) Sugiyama, S.; Minami, T.; Hayashi, H.; Tanaka, M.; Shigemoto, N.; Moffat, J. B. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996, 92, 293]. Calciumhydroxylapatit wurde gemäß einem berichteten Verfahren hergestellt (siehe: Hayek, E.; Newesely, H. *Inorg. Synth.* 1963, 7, 63). Eine erfolgreiche Immobilisierung der Rutheniumnanoteilchen wurde erreicht, indem die kolloidale Lösung mit Calciumhydroxylapatit (0,4 g) und  $\text{H}_2\text{O}$  (50 ml) für 24 Stunden behandelt wurde. Die Hydroxylapatit geträgerten Rutheniumnanoteilchen (Nano-RuHAP) als ein dunkelgrauer Feststoff nach Zentrifugation, gefolgt von Waschen mit deionisiertem Wasser und Trocknen unter Vakuum bei 110°C über Nacht erhalten. Auf der Basis der ICP-Analyse wurde der Ru-Gehalt von Nano-RuHAP mit 5 Gew.-% (0,5 mmol  $\text{g}^{-1}$ ) bestimmt, und das gemessene Ca/P molare Verhältnis war 1,66, was mit dem berichteten Wert von 1,67 übereinstimmt, was

keinen signifikanten Austausch der zusammensetzenden  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen anzeigte.

**[0021]** Das Röntgenstrahlpulverdiffraktions- (XRD) Muster von Nano-RuHAP zeigte vorherrschende Peaks bei  $2\theta = 25,90^\circ$ ,  $31,85^\circ$ ,  $32,25^\circ$ ,  $32,95^\circ$  und  $49,55^\circ$ , welche jeweils für die (002)-, (211)-, (112)-, (300) – und (213) – Reflexionen des hexagonalen Kristallsystems des Hydroxylapatits [JCPSC Karte Nr. 09-0432] indexiert sind (Fig. 2). Es sei angemerkt, dass das fast identische XRD-Muster für das freie Hydroxylapatit (d. h. ohne Ru-Teilchen) beobachtet wurde. Dieses Ergebnis zeigt an, dass die Kristallinität von Hydroxylapatit nach Immobilisierung von Rutheniumnanoteilchen bewahrt wurde. Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) Bild von Nano-RuHAP zeigte gleichförmig dispergierte Teilchen, und die EDX-Analyse bestätigte, dass die Teilchen Ruthenium mit einem durchschnittlichen Durchmesser von ca. 4 nm entsprachen (Fig. 3). Es gibt eine kleine Zunahme der spezifischen Oberfläche von Nano-RuHAP ( $25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) verglichen mit dem Ausgangshydroxylapatit ( $17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), die durch die  $\text{N}_2$ -Adsorptionsisotherme bestimmt. Dies kann der physikalischen Adsorption der Rutheniumnanoteilchen auf dem festen Träger zugerechnet werden.

#### BEISPIEL 1

cis-Dihydroxylierung von Alkenen, katalysiert durch Nano-RuHAP

**[0022]** Die Erfindung betrifft ein direktes Verfahren zur Synthese von cis-1,2-Diol unter Verwendung von Nano-RuHAP als ein allgemeiner und effektiver Katalysator zu direkter cis-Dihydroxylierung von Alkenen. Im Allgemeinen wurde zu einer verdünnten Schwefelsäurelösung (0,4 N, 2 ml)  $\text{NaIO}_4$  (642 mg, 3 mmol) unter Rühren zur Bildung einer klaren Lösung zugegeben. Beim Abkühlen auf  $0^\circ\text{C}$  unter Verwendung eines Eiswasserbads wurde Nano-RuHAP (40 mg) zugegeben und die Mischung wurde 3 min gerührt, gefolgt von Zugabe einer EtOAc-MeCN Mischung (1:1 (v/v); 12 ml). Die kombinierte Mischung wurde bei  $0^\circ\text{C}$  für zusätzliche 5 min gerührt. Alken (2 mmol) wurde in einer Portion zugegeben und die Reaktionsmischung wurde gerührt, bis das ganze Ausgangsalten, wie durch TLC überwacht, verbraucht war. Überschüssige Säure und  $\text{NaIO}_4$  wurden unter Verwendung einer gesättigten  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (10 ml) und einer gesättigten  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  Lösung (10 ml) gequantscht. Der Katalysator wurde aus der Reaktionsmischung durch Zentrifugation separiert. Der wiedergewonnene Katalysator wurde mit Wasser gewaschen und dann im Vakuum vor der Recyclierung getrocknet. Die überstehende Flüssigkeit wurde mit Ethylacetat ( $3 \times 15 \text{ ml}$ ) extrahiert, und die organischen Extrakte wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Eine cis-1,2-Diole wurden durch Flashchromatographie auf Silicagel (230–400 mesh) erhalten und wurden

durch IR, MS und NMR spektroskopische Aufnahmen charakterisiert. Gemäß einer Reihe von Kontrollexperimenten wurde mit 20 mol%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die maximale Ausbeute erhalten; eine weitere Erhöhung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verbesserte die Ausbeute nicht. Die Verwendung von  $\text{NaIO}_4$  als Oxidationsmittel erwies sich als das beste aus Hypochlorat, Wasserstoffperoxid und tert-Butylhydroperoxid.

**[0023]** Unter Verwendung des Nano-RuHAP katalysierten Protokolls, wurden Alkene selektiv in entsprechende cis-1,2-Diol mit moderaten bis guten Ausbeuten umgewandelt (siehe TABELLE 1).  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Alkene, wie etwa Ethyl trans-Cinnamat, Ethylcrotonat, Dimethylfumarat, Dimethylmaleat und Isophoron können in ihrer entsprechenden cis-1,2-Diole in isolierten Ausbeuten von 70, 65, 53, 50 und 64% jeweils umgewandelt werden (Einträge 1–5). Unter den Ru-katalysierten Bedingungen ergaben effektive Oxidationen von Styrol und 1-Dodecenyldiolglycol (85% (und Dodecenglycol (75%) in guten Ausbeuten (Einträge 6 und 7). Genauso ist die Dihydroxylierung von 1,2-disubstituierten Alkenen, die 1,4-Diacetoxy-cis-but-2-en und Phenanthren einschließen, erreicht wurden, um die entsprechenden cis-1,2-Diole in Ausbeuten von 61 und 60% zu ergeben (Einträge 8 und 9). Unter Verwendung von 1-Acetylcyclohex-2-en als Substrat ergab die Ru-katalysierte Dihydroxylierung 1-Acetoxy-2,3-dihydroxycyclohexan in einer Ausbeute von 75% (Eintrag 10), wobei das anti-Isomer das Hauptprodukt ist (Anti:syn = 9:1). Doch erschien die katalytische Dihydroxylierung von trisubstituierten Alkenen wie etwa (3-Benzloxy)-1-Methylbut-1-en weniger effektiv zu sein, und das entsprechende cis-1,2-Diol wurde in einer Ausbeute von nur 45% erhalten (Eintrag 11).

**[0024]** Die organischen Produkte der katalytischen Dihydroxylierung wurden durch ihre spektralen und physikalischen Daten mit den berichteten Daten identifiziert (siehe: Shing, T. K.-M.; Tai, V. W. F.; Tarn, E. K.-M.; Chung, I. H.-F.; Jiang, Q. Chem. Eur. J. 1996, 2, 50).

#### BEISPIEL 2

**[0025]** Recyclieren bezeichnet das Zurückführen eines ursprünglichen Katalysators, so dass die Reaktion wiederum beginnen kann. Dies ist insbesondere wichtig, um den wertvollen Katalysator zu sparen und die Produktkontaminierung zu minimieren. Der Nano-RuHAP Katalysator wurde durch Zentrifugation wiedergewonnen und wurde für die zweiten, dritten usw. Durchgänge unter identischen Reaktionsbedingungen verwendet. Mit Ethyl-trans-cinnamat als Substrat wurde kein offensichtlicher Verlust an Katalysatoraktivität beobachtet, und das Produkt cis-1,2-Diol wurde jeweils in Ausbeuten von 80, 82 und 66 % isoliert. Ein Gesamtproduktumsatz = 298, wurde über vier aufeinander folgende Durchgänge erreicht. Für

jeden Zyklus der Katalysatorwiedergewinnung enthielt die IPC-MS-Analyse der überstehenden Lösung, dass der Rest-Ru-Gehalt unterhalb 5 ppm lag. Es ist bemerkenswert, dass nullwertiges Ru-Metallpulver ein vollständig ineffektiver Katalysator für die Dihydroxylierungsreaktion ist.

**[0026]** Umsatz bezeichnet die relative Anzahl von Molekülen von Produkten pro Anzahl von Molekülen des Katalysators vor dem Erschöpfen einer gegebenen Reaktion und zeigt einen sehr wichtigen Aspekt der Katalysatoreffizienz. Es sei angemerkt, dass die Umsatzzahl von RuCl<sub>3</sub>-Katalysator für Methyltrans-cinnamat, einem trans-Zinnamatesterderivat, 168 nicht übersteigt (siehe: Plietker, B.; Niggemann, M. *Org. Lett.* 2003, 5, 3353). Das Nano-RuHAP-katalysierte Protokoll ist gleichermaßen effektiv, wenn bei einem größeren Maßstab betrieben. Zum Beispiel ergaben die Reaktion von Ethyltrans-cinnamat (10 mmol) in der Gegenwart von Nano-RuHAP (0,2 mol%) das entsprechende cis-1,2-Diol in einer isolierten Ausbeute von 67% (Produktumsatz = 330).

#### BEISPIEL 3

**[0027]** Die oxidative Spaltung von Alkenen, die durch Nano-RuHAP unter Verwendung von NaIO<sub>4</sub> als Oxidationsmittel katalysiert wird (siehe: Yang, D.; Zhang, C. *J. Org. Chem.* 2001, 66, 4814).

**[0028]** Die Erfindung betrifft ein direktes Verfahren zur Synthese von Aldehyden und Ketonen unter Verwendung von Nano-RuHAP als einen allgemeinen und effektiven Katalysator für die oxidative Spaltung von Alkenen. Zu einer Mischung von 1,2-Dichlorethan (5 ml) und destilliertem Wasser (1 ml), das Alken (90 mg, 0,5 mmol) und Nano-RuHAP (40 mg) enthielt, wurde NaIO<sub>4</sub> (214 mg, 1 mmol) in Portionen über eine Dauer von 10 min bei Raumtemperatur zugegeben. Nach vollständiger Reaktion, basierend auf TLC-Überwachung, wurde überschüssiges NaIO<sub>4</sub> durch eine gesättigte Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Lösung gequentscht. Der Katalysator wurde aus der Reaktionsmischung durch Zentrifugation separiert und der wiedergewonnene Katalysator wurde mit Wasser gewaschen und im Vakuum vor Wiederverwendungen getrocknet. Die überstehende Flüssigkeit wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 10 ml) extrahiert und die kombinierten organischen Extrakte wurde über wasserfreiem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die Reaktionsprodukte wurden identifiziert und durch Kapillar-GC-Analyse unter Verwendung von 1,4-Dichlorbenzol als interner Standard quantifiziert.

**[0029]** Mit Nano-RuHAP als Katalysator wurden Alkene in entsprechende Aldehyde oder Ketone in überschüssigen Ausbeuten bei Behandlung mit NaIO<sub>4</sub> (1 mmol) in einem 1,2-Dichlorethan-H<sub>2</sub>O (5:1 v/v) bei Raumtemperatur für 2–3 Stunden gespalten (TABELLE 2). Die oxidative Spaltung von anderen Stilbenderivaten, wie etwa cis-Stilben und 1-Me-

thyl-1,2-diphenylethylen unter den Nano-RuHAP katalysierten Bedingungen stellten die Carbonylprodukte in herausragenden Ausbeuten (> 85%) her (Einträge 2–3). Wie erwartet wurde festgestellt, dass Styrol, α-Methylstyrol und trans-β-Methylstyrol sich einer oxidativen Spaltung unter Verwendung des "Nano-RuHAP + NaIO<sub>4</sub>" Protokolls unterziehen, und Benzaldehyd wurde in Ausbeuten von 66–92% erhalten (Einträge 4–6). Wenn cyclische aromatische Alkene, wie etwa Dihydronaphthalen als Substrat verwendet wurde, wurde das entsprechende Dicarboxylprodukt in einer Ausbeute von 86% mit 76%iger Substratumwandlung isoliert (Eintrag 7). Genauso wurde festgestellt, dass cyclische aliphatische Alken, wie etwa Norbornen und Cycloocten, sich einer effektiven C = C Bindungsspaltung unterziehen, um die entsprechenden Dicarboxylprodukte in Ausbeuten von 72–87% zu ergeben (Einträge 8–9).

#### BEISPIEL 4

**[0030]** Oxidative Spaltung von Alkenen, katalysiert von Nano-RuHAP, unter Verwendung von Ozon als Oxidationsmittel.

**[0031]** Die Erfindung betrifft ein direktes Verfahren zur Synthese von Aldehyden und Ketonen unter Verwendung von Nano-RuHAP als einen allgemeinen und effektiven Katalysator zur oxidativen Spaltung von α,β-ungesättigten Alkenen. Zu einer Mischung von CH<sub>3</sub>CN (7,5 ml) und destilliertem Wasser (5 ml), das Alken (104 mg, 0,5 mmol) und Nano-RuHAP (40 mg) enthielt, wurde eine Mischung von Oxon (770 mg, 1,25 mmol) und NaHCO<sub>3</sub> (330 mg, 2,3 mmol) über eine Dauer von 10 min bei Raumtemperatur gegeben. Bei vollständiger Reaktion, basierend auf TLC-Analyse, wurde überschüssiges NaIO<sub>4</sub> durch eine gesättigte Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Lösung gequentscht. Der Katalysator wurde aus der Reaktionsmischung durch Zentrifugation gequentscht, und der wiedergewonnene Katalysator wurde mit Wasser gewaschen und in Vakuum vor Wiederverwendung getrocknet. Die überstehende Flüssigkeit wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 10 ml) extrahiert und die kombinierten organischen Extrakte wurden über wasserfreiem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die Reaktionsprodukte wurden durch Flashchromatographie gereinigt und wurden durch IR-, MS- und NMR-Spektroskopie charakterisiert, "Nano-RuHAP + Oxon"-Protokoll würde auch die oxidative Spaltung von α,β-ungesättigten Alkenen beeinflussen. Wenn Chalcon (0,5 mmol) mit Oxon (1,25 mmol) und Nano-RuHAP (4 mol%) in einem NaHCO<sub>3</sub> gepufferten MeCN-H<sub>2</sub>O (1,5:1 v/v) bei Raumtemperatur für 3 Stunden behandelt wurde, wurden Benzaldehyd und Benzoesäure hergestellt (Eintrag 1). Ähnliche oxidative Spaltungsprodukte wurden in Isophoron und (-)-Pulegon gefunden (Eintrag 2, 3). Bemerkenswerterweise wurde auch eine leichte oxidative Spaltung von C = C Bindungen beobachtet. Zum Beispiel stellte das Unterziehen von Alkynen, wie etwa 1-Phe-

nyl-1-propyn, den Ru-katalysierten Bedingungen Benzoinssäure in einer Ausbeute von 82% her (Eintrag 4).

## ZUSAMMENFASSUNG

**[0032]** Die Erfindung betrifft die Verwendung von auf einem inerten festen Träger aufgepfropften Metallnanoteilchen (z. B. Ruthenium) zur Oxidation von Alkenen. Der geträgerte Metallkatalysator kann die cis-Dihydroxylierung und oxidative Spaltung von Alkenen zum Erhalt der entsprechenden cis-Diole und Carbonyl-Produkte bewirken.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Synthese eines cis-1,2-Diols aus einem Alken, das den Schritt des Umsetzens eines Oxidationsmittels und einer Säure mit dem Alken in Gegenwart einer katalytischen Menge eines Feststoffgeträgerten Rutheniumnanoteilchens als Katalysator umfasst.

2. Verfahren zur Synthese eines cis-1,2-Diols aus einem Alken, einem Oxidationsmittel, und einer Säure, gemäß Anspruch 1, wobei das Alken die Struktur  $R_1R_2C = CR_3R_4$  besitzt, und worin  $R_1$  bis  $R_4$  H, Alkyl, CN, COOH, COO-Alkyl, COO-Aryl, CO-Alkyl, CO-Aryl, O-Alkyl, O-Aryl, O-CO-Alkyl, O-CO-Aryl, OCOO-Alkyl, OCOO-Aryl, N-Alkyl<sub>2</sub>, N-Aryl<sub>2</sub>, NH-Alkyl, NH-Aryl, NO, NO<sub>2</sub>, NOH, Aryl, Fluor, Chlor, Iod, CHO, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>-Alkyl, SO<sub>2</sub>-Alkyl, SO-Alkyl, CF<sub>3</sub> sein können, wobei Alkyl ein 1 bis 18 Kohlenstoffatom-Kohlenwasserstoff ist, Aryl ein aromatischer Ring ist.

3. Verfahren zur Synthese eines cis-1,2-Diols aus einem Alken, einem Oxidationsmittel, und einer Säure, gemäß Anspruch 1, wobei die organischen und anorganischen Oxidationsmittel eine hypervalente Iodverbindung, eine hypervalente Chlorverbindung, Wasserstoffperoxid oder ein Derivat davon, eine Persäureverbindung, oder ein Derivat davon einschließen.

4. Verfahren zur Synthese eines cis-1,2-Diols aus einem Alken, einem Oxidationsmittel, und einer Säure, gemäß Anspruch 1, wobei das Lösungsmittel eine Mischung aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel ist, das Acetonitril, Ethylacetat, Dichlormethan, Chloroform, 1,2-Dichlorethan, Hexan, Benzol, Toluol, Methanol, Ethanol, Isopropanol, tert-Butanol oder deren Mischungen einschließt.

5. Verfahren zur Synthese eines cis-1,2-Diols aus einem Alken, einem Oxidationsmittel, und einer Säure gemäß Anspruch 1, wobei die Reaktionstemperatur zwischen -78 bis 40°C ist.

6. Verfahren zur Synthese eines cis-1,2-Diols aus einem Alkenester, einem Oxidationsmittel, und einer

Säure gemäß Anspruch 1, wobei die organischen und anorganischen Säuren Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure einschließen.

7. Verfahren zur Synthese eines cis-1,2-Diols aus einem Alken und einem Oxidationsmittel, und einer Base gemäß Anspruch 1, wobei die Rutheniumnanoteilchen eine Größe im Bereich von 1 bis 100 nm aufweisen und auf Hydroxylapatit geträgert sind.

8. Katalysator wie in Anspruch 1 dargestellt, wobei die Metallnanoteilchen ein Übergangsmetall einschließen.

9. Katalysator wie in Anspruch 7 dargestellt, wobei das Metallnanoteilchen Ruthenium, Mangan, Eisen oder deren Mischungen einschließt.

10. Katalysator wie in Anspruch 7 dargestellt, der durch Filtration oder Zentrifugation separiert und wieder verwendet werden kann.

11. Verfahren zur Synthese eines Aldehyds oder eines Ketons aus einem Alken, das das Umsetzen eines Oxidationsmittels mit dem Alken in Gegenwart einer katalytischen Menge eines Feststoffgeträgerten Rutheniumnanoteilchens umfasst.

12. Verfahren zur Synthese eines Aldehyds oder eines Ketons aus einem Alken wie in Anspruch 11 dargestellt, wobei das Alken die Struktur  $R_1R_2C = CR_3R_4$  besitzt, und worin  $R_1$  bis  $R_4$  H, Alkyl, CN, COOH, COO-Alkyl, COO-Aryl, CO-Alkyl, CO-Aryl, O-Alkyl, O-Aryl, O-CO-Alkyl, O-CO-Aryl, OCOO-Alkyl, OCOO-Aryl, N-Alkyl<sub>2</sub>, N-Aryl<sub>2</sub>, NH-Alkyl, NH-Aryl, NO, NO<sub>2</sub>, NOH, Aryl, Fluor, Chlor, Iod, CHO, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>-Alkyl, SO<sub>2</sub>-Alkyl, SO-Alkyl, CF<sub>3</sub> sein können, wobei Alkyl ein 1 bis 18 Kohlenstoffatom-Kohlenwasserstoff ist, Aryl ein aromatischer Ring ist.

13. Verfahren zur Synthese eines Aldehyds oder eines Ketons aus einem Alken und einem Oxidationsmittel wie in Anspruch 12 beschrieben, wobei die organischen und anorganischen Oxidationsmittel eine hypervalente Iodverbindung, eine hypervalente Chlorverbindung, Wasserstoffperoxid oder seine Derivate, eine Persäureverbindung oder seine Derivate einschließt.

14. Verfahren wie in Anspruch 12 dargestellt, wobei das Verfahren in einem Lösungsmittel ausgeführt wird, das eine Mischung aus Wasser, Acetonitril, Ethylacetat, Dichlormethan, Chloroform, 1,2-Dichlorethan, Hexan, Benzol, Toluol, Methanol, Ethanol, Isopropanol, tert-Butanol oder deren Mischungen ist.

15. Verfahren wie in Anspruch 12 dargestellt, wobei Metallnanoteilchen eine Größe von 1 bis 100 nm aufweisen.

16. Katalysator gemäß Anspruch 15, wobei die Metallnanoteilchen ein Übergangsmetall umfassen.

17. Katalysator wie in Anspruch 16 dargestellt, wobei das Metallnanoteilchen aus Ruthenium, Mangan oder Eisen, oder deren Mischungen umfasst ist.

18. Verfahren zur Synthese eines Aldehyds, eines Ketons oder einer Carbonsäure aus einem Alken, das das Umsetzen eines Oxidationsmittels in der Gegenwart eines Puffers mit einem Alken umfasst, wobei eine katalytische Menge eines Feststoff geträgerten Rutheniumnanoteilchens verwendet wird.

19. Verfahren wie in Anspruch 18 dargestellt, wobei das Alken die Struktur  $R_1R_2C = CR_3R_4$  besitzt, und worin  $R_1$  bis  $R_4$  H, Alkyl, CN, COOH, COO-Alkyl, COO-Aryl, CO-Alkyl, CO-Aryl, O-Alkyl, O-Aryl, O-CO-Alkyl, O-CO-Aryl, OCOO-Alkyl, OCOO-Aryl, N-Alkyl<sub>2</sub>, N-Aryl<sub>2</sub>, NH-Alkyl, NH-Aryl, NO, NO<sub>2</sub>, NOH, Aryl, Fluor, Chlor, Iod, CHO, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>-Alkyl, SO<sub>2</sub>-Alkyl, SO-Alkyl, CF<sub>3</sub> sein können, wobei Alkyl ein 1 bis 18 Kohlenstoffatom-Kohlenwasserstoff ist, Aryl ein aromatischer Ring ist.

20. Verfahren gemäß Anspruch 19, wobei das organische und anorganische Oxidationsmittel eine hypervalente Iodverbindung, eine hypervalente Chlorverbindung, eine Wasserstoffperoxid oder ein Derivat davon, eine Persäure oder ein Derivat davon einschließt.

21. Verfahren gemäß Anspruch 19, wobei der Puffer NaHCO<sub>3</sub> einschließt.

22. Verfahren gemäß Anspruch 19, wobei das Verfahren in Gegenwart von Acetonitril, Ethylacetat, Dichlormethan, Chloroform, 1,2-Dichlorethan, Hexan, Benzol, Toluol, Methanol, Ethanol, Isopropanol, tert-Butanol, Wasser oder Mischungen davon ausgeführt wird.

23. Verfahren gemäß Anspruch 19, wobei die Rutheniumnanoteilchen eine Größe im Bereich von 1 bis 100 nm aufweisen.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen



Anhängende Zeichnungen



FIG. 1

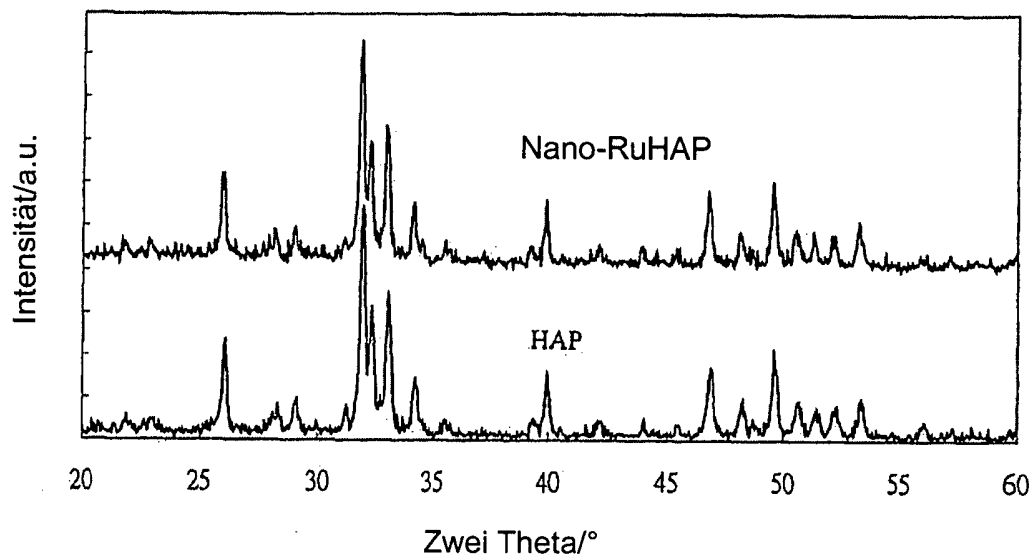
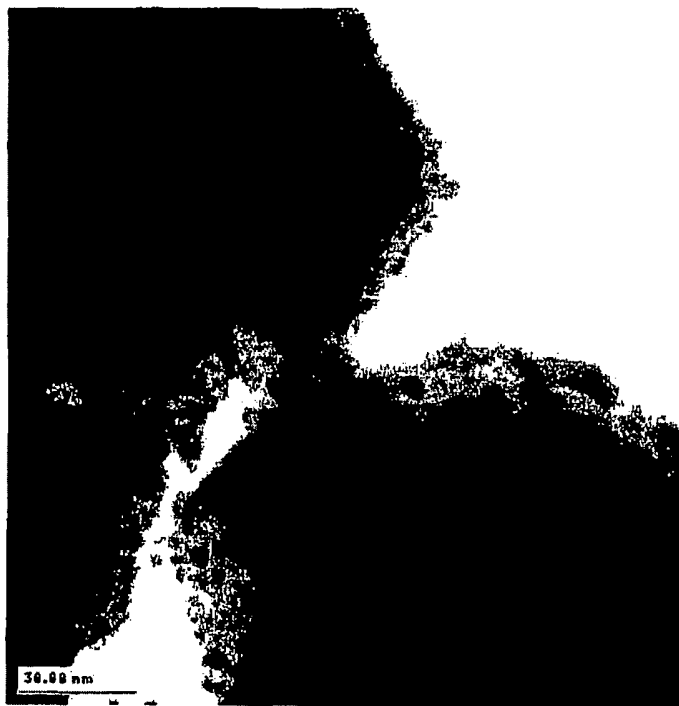
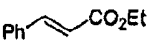
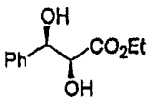
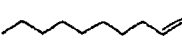
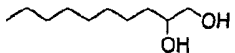
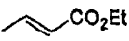
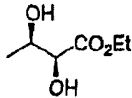

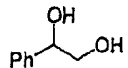

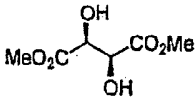

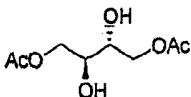

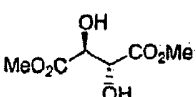
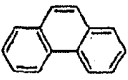
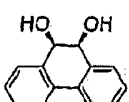

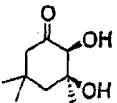


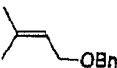
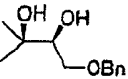


FIG. 2



**FIG. 3**

Nano-RuHAP katalysierte *cis*-Dihydroxylierung von Alkenen<sup>a</sup>

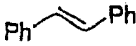

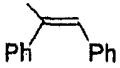
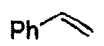
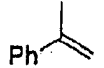
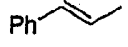
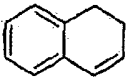
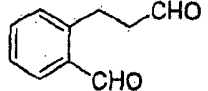

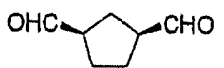

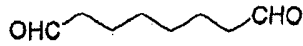
Eintrag	Alken	Produkt	Ausbeute (%) <sup>h</sup>	Eintrag	Alken	Produkt	Ausbeute (%) <sup>k</sup>
1			70	6			75
2			65	7			85
3			53	8			61
4 <sup>c</sup>			50	9 <sup>d</sup>			60
5			64	10			75 (anti : syn = 9 : 1)
				11			45

<sup>a</sup>Reaktionsbedingungen: Alken (2 mmol), Nano-RuHAP (40 mg), NaIO<sub>4</sub> (1,5 equiv) und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20 mol%) in EtOAc-MeCN-H<sub>2</sub>O (3 : 3 : 1 v/v) bei 0°C, Reaktionszeit = 30 min.

<sup>b</sup>Isolierte Ausbeute. <sup>c</sup> Reaktionszeit = 10 min. <sup>d</sup> Reaktionszeit = 40 min.

TABELLE 1

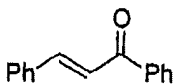
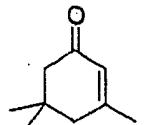

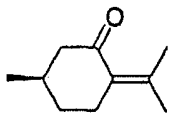
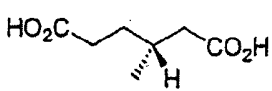
## Nano-RuHAP katalysierte oxidative Spaltung von Alken

Eintrag	Alken	Zeit(h)	Produkt	Ausbeute (%) <sup>b</sup>
1		2	PhCHO	81 <sup>b</sup>
2		2	PhCHO	85 <sup>b</sup>
3		3	PhCHO PhCOMe	85 89
4		2	PhCHO	66
5		3	PhCOMe	92
6		3	PhCHO	90
7 <sup>d</sup>		3		86 <sup>c</sup>
8		3		72 <sup>c</sup>
9		3		87 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Reaktionsbedingungen: Alken (0,5 mmol), Nano-RuHAP (40 mg), NaIO<sub>4</sub> (1 mmol), in ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl-H<sub>2</sub>O (5 : 1 v/v) bei Raumtemperatur, und die Produkte wurden identifiziert und durch GC Analyse quantifiziert. <sup>b</sup> Prozentsatzausbeute wurde basierend auf 2 equiv Benzaldehyd, die gebildet wurden, berechnet. <sup>c</sup>Isolierte Ausbeute. <sup>d</sup>76 % Umwandlung

TABELLE 2

Nano-RuHAP katalysierte oxidative Spaltung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Alkenen<sup>a</sup>

Eintrag	Alken	Zeit(h)	Produkt	Ausbeute (%) <sup>b</sup>
1		4	PhCHO PhCO <sub>2</sub> H	67 72
2		7		85
3		3		84
4 <sup>c</sup>	Ph— $\equiv$ —CH <sub>3</sub>	2	PhCO <sub>2</sub> H	82

<sup>a</sup>Reaktionsbedingungen: Alken (0,5 mmol), Nano-RuHAP (40 mg), Oxon (2,5 equiv) und NaHCO<sub>3</sub> (7,7 equiv) in MeCN-H<sub>2</sub>O 1,5 : 1 bei Raumtemperatur. <sup>b</sup>Isolierte Ausbeute. <sup>c</sup> Oxon (4 equiv) und NaHCO<sub>3</sub> (12 equiv).

TABELLE 3