

33- β -OH: farbloses Öl; $[\alpha]_D^{20} = 28.0$ ($c = 0.20$; CHCl_3). IR (Film): $\nu = 3625$ (br), 2932, 1715, 1278 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.97$ (d, 2 H, $J = 8.0$ Hz), 7.52–7.49 (m, 1 H), 7.40–7.37 (m, 2 H), 5.37 (d, 1 H, $J = 5.9$ Hz), 5.05 (s, 1 H), 4.64 (s, 1 H), 4.01–4.00 (m, 1 H), 2.65 (dd, 1 H, $J = 9.6$, 14.7 Hz), 2.41 (d, 1 H, $J = 16.2$ Hz), 2.30 (d, 1 H, $J = 16.2$ Hz), 2.10–1.98 (m, 1 H), 2.01 (s, 1 H), 1.95–1.91 (m, 5 H), 1.72 (s, 3 H), 1.64–1.21 (m, 3 H), 1.47–1.43 (m, 5 H), 1.31 (s, 3 H), 1.28 (s, 3 H), 1.24–1.22 (m, 2 H), 1.10–0.89 (m, 8 H), 0.89–0.82 (m, 3 H), 0.82 (d, 3 H, $J = 6.5$ Hz), 0.79 (d, 3 H, $J = 6.5$ Hz), 0.78 (d, 3 H, $J = 6.6$ Hz), 0.77 (s, 3 H), 0.53 (s, 3 H); MS (NH_3): ber. für $\text{C}_{43}\text{H}_{64}\text{O}_4$ (M^+) 644, gef. für $(M - \text{H}_2\text{O} + 1)^+$ 627.

Eingegangen am 1. Oktober 1994 [Z 7372]

Stichworte: Baccatin III · Heck-Reaktion · Naturstoffsynthesen · Taxol

Photoelektronentransfer-induzierte Makrocyclisierung von *N*-Phthaloyl- ω -aminocarbonsäuren**

Axel G. Griesbeck*, Andreas Henz, Karl Peters, Eva-Maria Peters und Hans Georg von Schnering

In Gegenwart starker Elektronenacceptoren wie Arenacarbonitrilen^[1], Heteroarenen^[2] und Iminium-Ionen^[3] können aliphatische Carbonsäuren oder deren Anionen photodecarboxyliert werden. Die dabei entstehenden C-Radikale fragmentieren oder (re)kombinieren. Durch intramolekulare Varianten dieser Reaktionen sind so z.B. spiroanellierte Heterocyclen zugänglich^[4]. Bei Untersuchungen zur Photochemie von *N*-Phthaloylaminosäuren^[5] fanden wir eine überraschend effektive Synthese mittelgroßer und großer Ringe.

Für die photochemische Synthese von Makrocyclen ist ein starker Elektronendonator-Substituent (Thioether oder Enamin) in der Seitenkette von *N*-Alkylphthalimiden (dem Elektronenacceptor) nötig („remote photocyclization“)^[6]. Der Nachteil dieser Methode ist in allen Fällen der Einbau des Elektronendonors in den sich bildenden Ring. Vielsprechend wäre ein Konzept, welches die Bildung der neuen C-C-Einfachbindung mit der Extrusion des ursprünglichen Elektronendonors verknüpft^[7]. ω -Aminocarbonsäuren könnten hierzu die geeigneten Ausgangsverbindungen sein. Allerdings wurde bislang nur über die photochemische Reaktivität von α -Aminocarbonsäuren berichtet^[8]. Deren *N*-Phthaloylderivate können durch Belichtung bei 300 nm zu den entsprechenden *N*-Alkylphthalimiden decarboxyliert werden. Diese Reaktion gelingt hochselektiv in Gegenwart von weiteren Carboxygruppen in β - oder γ -Position, die dabei auch nach längerer Photolyse nicht abgespalten werden. Dieses Verhalten haben wir zur Synthese von deuteriummarkierten β - bzw. γ -Aminocarbonsäuren ausgenutzt^[9]. Für die Effizienz dieser Decarboxylierung aus der α -Position spielt wahrscheinlich eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zum Phthalimid-Chromophor die entscheidende Rolle. Vermutlich verläuft diese Reaktion über eine primäre Protonenübertragung^[10] auf die elektronisch angeregte Phthalimidgruppe (Excited State Proton Transfer, ESPT^[11]), der ein Elektronentransfer schnitt angekoppelt ist. Weiter entfernte Carbonsäuregruppen, denen diese Wasserstoffbindung fehlt, gehen den Primärschritt der Protonenübertragung nicht mehr ein.

Durch Einsatz der Carbonsäureanionen kann nun dieser Schritt umgangen werden, womit der Elektronentransfer auch von weiter entfernten Positionen möglich wird. So bildet sich z.B. bei der Bestrahlung von *N*-Pht-asparaginsäure **1** (Pht = Phthaloyl) in Aceton quantitativ *N*-Pht- β -aminopropionsäure **2**. In Gegenwart von zehn Moläquivalenten Kaliumcarbonat wird hingegen eine 9:1-Mischung aus *N*-Ethylphthalimid **3** und dem Cyclisierungsprodukt **4** isoliert (Schema 1). Immer noch verläuft dabei die Decarboxylierung von der α -Position wesentlich schneller, wie am Beispiel des Glutaminsäurederivates **5a**

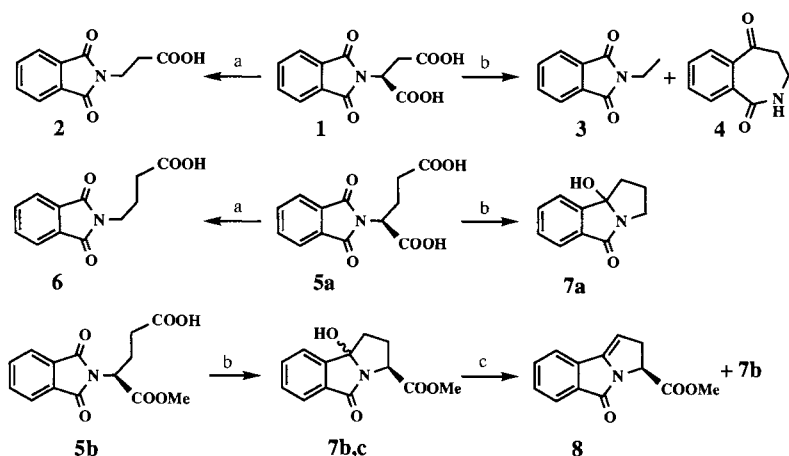
[*] Prof. Dr. A. G. Griesbeck^[+], Dipl.-Chem. A. Henz
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg

Dr. K. Peters, E.-M. Peters, Prof. Dr. H. G. von Schnering
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart

[+] Neue Adresse:
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-50939 Köln
Telefax: Int. + 221/470 5102

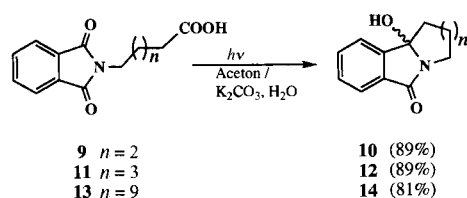
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG Gr 881/7-1) und von der Degussa AG gefördert.

- [1] Übersichten: a) M. Rothenburg, *Curr. Opin. Invest. Drugs*, **1993**, 2, 1269; b) G. I. Georg, S. M. Ali, Z. Zygmunt, L. R. Jayasinghe *Curr. Opin. Ther. Pat.* **1994**, 4, 109; c) D. Guénard, F. Guéritte-Voegelein, P. Potier, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 160; siehe auch Lit. [2].
- [2] Übersichten: a) K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, R. K. Guy, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 38; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 15; b) D. G. I. Kingston, A. A. Molinero, J. M. Rimoldi, *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.* **1993**, 61, 1; c) C. S. Swindell, *Org. Prep. Proc. Int.* **1991**, 23, 465; d) D. G. I. Kingston, *Pharmac. Ther.* **1991**, 52, 1.
- [3] R. A. Holton, C. Somoza, H.-B. Kim, F. Liang, R. J. Biediger, P. D. Boatman, M. Shindo, C. C. Smith, S. Kim, H. Nadizadeh, Y. Suzuki, C. Tao, P. Vu, S. Tang, P. Zhang, K. K. Murthi, L. N. Gentile, J. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1597. R. A. Holton, H.-B. Kim, C. Somoza, F. Liang, R. J. Biediger, P. D. Boatman, M. Shindo, C. C. Smith, S. Kim, H. Nadizadeh, Y. Suzuki, C. Tao, P. Vu, S. Tang, P. Zhang, K. K. Murthi, L. N. Gentile, J. H. Liu, *ibid.* **1994**, 116, 1599.
- [4] K. C. Nicolaou, Z. Yang, J. J. Liu, H. Ueno, P. G. Nantermet, R. K. Guy, C. F. Claiborne, J. Renaud, E. A. Couladouros, K. Paulvannan, E. J. Sorensen, *Nature* **1994**, 367, 630.
- [5] T. V. Magee, W. G. Bornmann, R. C. A. Isaacs, S. J. Danishefsky, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3274.
- [6] M. J. Di Grandi, C. A. Coburn, R. C. A. Isaacs, S. J. Danishefsky, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 7728.
- [7] Zu einer Oxetan-Synthese an einem Taxicin-Substrat mit Inversion an C-5 aber ohne Oxygenierung an C-7 siehe: L. Ettouati, A. Ahond, C. Poupat, P. Potier, *Tetrahedron* **1991**, 47, 9823.
- [8] Y. Queneau, W. J. Krol, W. G. Bornmann, S. J. Danishefsky, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 4043.
- [9] M. J. Di Grandi, D. K. Jung, W. J. Krol, S. J. Danishefsky, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 4989.
- [10] J. J. Masters, D. K. Jung, W. G. Bornmann, S. J. Danishefsky, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 7253.
- [11] K. C. Nicolaou, Z. Yang, E. J. Sorensen, M. Nakada, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1024.
- [12] Über die Verwendung von 5 α -Cholestan-3-on als C-Ring Baustein bei intramolekularen Diels-Alder-Reaktionen zur Synthese von steroiden Baccatin-III-Hybriden: C. A. Alaimo, C. A. Coburn, S. J. Danishefsky, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 6603.
- [13] P. A. Grieco, S. Gilman, M. Nishizawa, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 1485.
- [14] Die Konfiguration des C-2-Carbinolzentrums, das ursprünglich durch Analogieschluss als *S*-konfiguriert angenommen wurde (vgl. Lit. [4, 11, 15]), konnte kristallographisch bestätigt werden, vgl. Verbindung **31**.
- [15] M. H. Kress, R. Ruel, W. H. Miller, Y. Kishi, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 5999, 6003.
- [16] Die Reduktion der Enon-Funktionalität in Verbindung **27** war auch notwendig, um das C-1/C2-Diol effektiver zu schützen.
- [17] J. E. McMurray, W. J. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 979.
- [18] Die Umsetzung war besonders langsam und mit der Ausfällung von schwarzen Palladium(0) verbunden. Die Verwendung von stöchiometrischen Mengen $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ war nötig, um gute Ausbeuten von **31** zu erhalten.
- [19] Die Konfiguration von C-13 wurde durch NOE-Experimente geklärt.



Schema 1. a) 10 mM in Aceton, 20 °C, $h\nu$: $\lambda = 300$ nm, N_2 , 12 h; b) 10 mM in Aceton, 10 Äquiv. K_2CO_3 , 2% H_2O , 20 °C, $h\nu$: $\lambda = 300$ nm, N_2 , 12 h; c) 0.1 Äquiv. CF_3COOH in CH_2Cl_2 , 0 °C.

gezeigt werden konnte: unter nichtionischen Bedingungen ist *N*-Phthalimido- γ -Aminobuttersäure **6** einziges Produkt, unter ionischen Bedingungen wird zu 76% das Benzopyrrolizidin **7a** gebildet. **7a** absorbiert im Vergleich zu **5a** stark hypsochrom verschoben, so daß **7a** nur aus einer Sequenz aus α - und γ -Decarboxylierung hervorgehen kann. Das C-geschützte Glutaminsäurederivat **5b**^[12] liefert unter ionischen Bedingungen eine Mischung der diastereomeren Benzopyrrolizidine **7b, c**, von denen ein Isomer nach Behandlung mit Trifluoressigsäure als enantiomerenreines Enamid **8** anfällt, während das andere (vermutlich *cis*) Diastereoisomer nicht dehydratisiert^[13]. Nach diesen Fingerübungen mit kurzkettigen Aminosäuren (**5b**, **9**, **11**) haben wir uns den Vorläufern für Makrocyclen zugewandt: aus dem 12-Aminododecansäurederivat **13**^[14] ist in 81% Ausbeute das Azacyclotridecan **14** zugänglich (Schema 2, Ausbeuten nach Umkristallisa-



Schema 2.

tion). Die massenspektrometrische Analyse von **14** zeigte bereits, daß die Cyclisierungsprodukte nicht als Dimere anfallen, womit unter den Reaktionsbedingungen (Konzentration an Substrat in Aceton 10 mM) gerechnet werden mußte. Die Struktur von **14** wurde zusätzlich durch Kristallstrukturanalyse bewiesen^[15] (Abb. 1). In Analogie dazu zeigen alle spektroskopischen Daten, daß bei unseren Untersuchungen in keinem Fall dimere Produkte gebildet werden. Wir nehmen deshalb an, daß bereits beim Grundzustand eine intramolekulare Komplexbildung zwischen Carboxylat- und Phthalimidteil vorliegt, die intermolekulare Reaktionen unvorteilhaft macht. Dies geht auch aus der Rolle der Gegenkationen hervor: So verläuft in Gegenwart von zehn Äquivalenten Pyridin die Photocyclisierung von **9** drastisch langsamer im Vergleich zu der entsprechenden Umsetzung mit Kaliumcarbonat.

Die Synthese makrocyclischer Systeme ist problemlos möglich (Schema 3), wobei wir die Grenzen dieser Reaktion noch

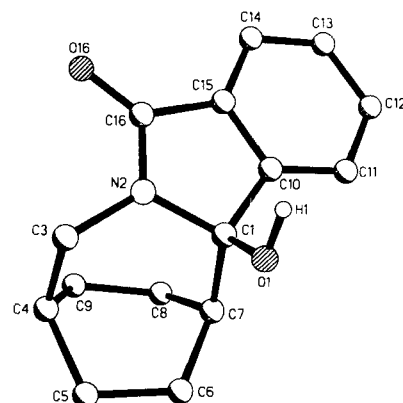
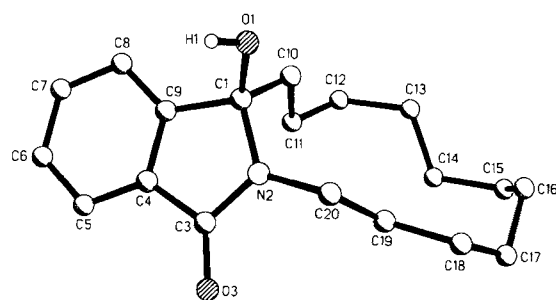
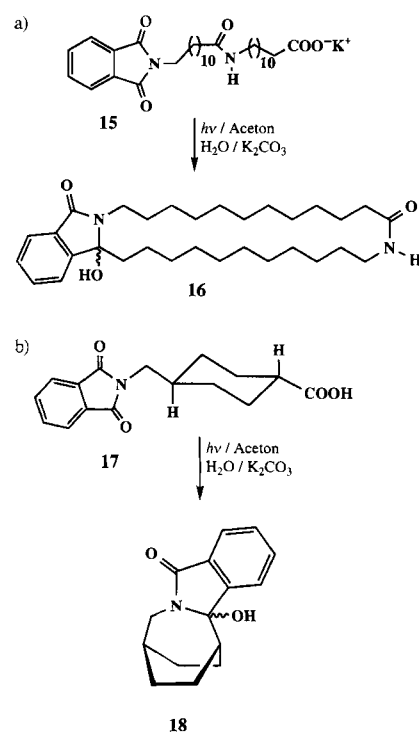


Abb. 1. Struktur von **14** (oben) und **18** (unten) im Kristall.

nicht ausgelotet haben: so kann mit über 60% Ausbeute das 26gliedrige cyclische Dipeptid **16** aus dem einfach zugänglichen Substrat **15**^[16] gewonnen werden. Auch Verbindungen, die im Grundzustand konformativ weniger flexibel sind, lassen sich mit hoher Effizienz photochemisch cyclisieren. So kann im *trans*-Cyclohexanderivat **17** keine intramolekulare Wechselwirkung zwischen Donor- und Acceptorgruppierung im Grundzustand vorliegen. Dennoch fällt das tricyclische Carbinol **18** in



Schema 3. a) Cyclisierung von **15** zu **16**. b) Cyclisierung von **17** zu **18**.

81 % Ausbeute nach relativ kurzer Belichtungszeit an. Wiederrum werden keine dimeren Produkte gebildet. Nach Abspaltung von CO₂ kombinieren die Radikale unter formaler Inversion am α -C-Atom zu **18** (Abb. 1, unten^[15]). 1,4-Donor-Acceptor-substituierte Cyclohexane sind als Modellsysteme zum Studium von Ladungstransferreaktionen („Superexchange-Mechanismus“ oder „through-bond coupling ET“) vielfach eingesetzt worden^[17].

Diese neue Synthese mittelgroßer Ringe und Makrocyclen könnte sich auch zum Aufbau von Cyclopeptiden und makrocyclischen Kronenethern eignen.

Experimentelles

Eine Lösung von 690 mg (2 mmol) **13** in 200 mL Aceton wird mit 1.5 g Kaliumcarbonat in 3 mL Wasser versetzt und 12 h unter Durchleiten eines schwachen Stickstoffstroms unter Wasserkühlung belichtet (Rayonet RPR-208 Chamber Reactor, acht RUL-3000 Å-Lampen, ca. 800 W). Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 10 mL Ether aufgenommen und der ausgefallene hellgelbe Feststoff abgetrennt. Umkristallisation aus Aceton ergibt 520 mg (81 %) **14** als farblose Plättchen, Schmp. 166–168 °C; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.88–1.01 (m, 1H), 1.20–1.70 (m, 16H), 1.91–2.02 (m, 1H), 2.22–2.47 (m, 2H), 3.34–3.52 (m, 2H), 4.09 (s, 1H, OH), 7.57–7.63 (m, 1H), 7.68–7.80 (m, 3H); ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 21.3, 24.7, 24.8, 25.5, 26.0, 26.7, 26.8, 26.9, 28.4, 36.4, 38.5 (alle CH₂), 91.6 (C_q), 121.5, 123.1, 129.2 (alle CH), 131.0 (C_q), 132.1 (CH), 147.1, 168.3 (beide C_q).

Eingegangen am 8. September 1994 [Z 7299]

Stichworte: Aminosäuren · Cyclisierungen · Makrocyclen · Photochemie

- [1] P. S. Mariano, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 130–137.
- [2] F.-T. Chiu, J. W. Ullrich, P. S. Mariano, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 228–236.
- [3] Y. Kanauchi, H. Nobuhara, K. Ohga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 897–905.
- [4] R. Noyori, M. Kato, M. Kawanishi, H. Nozaki, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 1125–1136.
- [5] a) A. G. Griesbeck, H. Mauder, *Angew. Chem.* **1992**, *103*, 97–99; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 73–75; b) A. G. Griesbeck, H. Mauder, I. Müller, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2467–2475; c) A. G. Griesbeck, H. Mauder, I. Müller, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 453–456; d) A. G. Griesbeck, A. Henz, J. Hirt, V. Ptatschek, T. Engel, D. Löffler, F. W. Schneider, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 701–714.
- [6] Aktuelle Arbeiten: a) H. Takechi, M. Machida, N. Nishizono, Y. Kanaoka, *Chem. Pharm. Bull.* **1994**, *42*, 188–196; b) Y. Hatanaka, Y. Sato, H. Nakai, M. Wada, T. Mizoguchi, Y. Kanaoka, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 1113–1123.
- [7] Eine Zweistufenvariante dieses Konzeptes unter Einsatz von 1,3-Dithiolanoyl-Donorgruppen ist bekannt: M. Wada, H. Nakai, Y. Sato, Y. Hatanaka, Y. Kanaoka, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 2691–2698.
- [8] Y. Sato, H. Nakai, T. Mizoguchi, M. Kawanishi, Y. Hatanaka, Y. Kanaoka, *Chem. Pharm. Bull.* **1982**, *30*, 1263–1265.
- [9] A. G. Griesbeck, A. Henz, *Synlett*, **1994**, 931–932.
- [10] Die analoge Übertragung einer Trimethylsilylgruppe ist beschrieben worden: U. C. Yoon, D. U. Kim, J. C. Kim, J. G. Lee, P. S. Mariano, Y. J. Lee, H. L. Ammon, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5859–5862.
- [11] S. J. Formosinho, L. G. Arnaut, *J. Photochem. Photobiol. A* **1993**, *75*, 21–48.
- [12] J. Hanus, V. Tolman, K. Veres, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1973**, *38*, 1212–1220.
- [13] Spektroskopische Daten von **7b** und **8**: **7b**: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.75 (ddd, J = 9.3, 11.2, 12.5 Hz, 1H), 2.53 (ddd, J = 2.3, 5.8, 12.5 Hz, 1H), 2.85 (mc, 2H), 3.91 (s, 3H), 4.73 (dd, J = 8.5, 8.6 Hz, 1H), 7.60–7.71 (m, 3H), 7.85 (d, J = 7.4 Hz, 1H); ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 33.0, 35.6 (beide CH₂), 52.7 (CH₂), 55.5 (CH), 96.7 (C_q), 122.7, 124.1, 130.0 (alle CH), 131.0 (C_q), 133.3 (CH), 146.8, 169.5, 173.1 (alle C_q). – **8**: ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 2.24–2.32 (m, 1H), 3.15 (ddd, J = 3.3, 4.0, 10.2 Hz, 1H), 3.51 (ddd, J = 2.9, 4.0, 10.2 Hz, 1H), 3.68 (s, 3H), 4.70 (dd, J = 4.0, 10.4 Hz, 1H), 7.31–7.58 (m, 4H); ¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃): δ = 40.5 (CH₂), 52.3 (CH₂), 53.2 (C_q), 103.2, 120.7, 122.5, 128.4 (alle CH), 130.0 (C_q), 131.2 (CH), 135.7, 141.4, 170.5, 173.8 (alle C_q).
- [14] E. J. Browne, J. B. Polya, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 2904–2908.

- [15] **14**: C₁₉H₂₇NO₂; M_r = 303.44, monoklin ($P2_1/n$), a = 2018.4(8), b = 791.3(3), c = 1059.7(5) pm, β = 92.50(4)°, V = 1691(1) × 10⁶ pm³, Z = 4, ρ_{ber} = 1.192 g cm⁻³, Kristalldimensionen: 0.75 × 1.25 × 0.25 mm, 4265 Reflexe gemessen, 3088 Reflexe für $F > 3\sigma(F)$, R = 0.055, R_w = 0.050. – **18**: C₁₃H₁₁NO₂; M_r = 243.31, orthorhombisch ($Pbca$), a = 1411.2(6), b = 1881.8(4), c = 922.0(4) pm, V = 2449(2) × 10⁶ pm³, Z = 8, ρ_{ber} = 1.320 g cm⁻³, Kristalldimensionen: 0.4 × 1.1 × 0.15 mm, 3204 Reflexe gemessen, 1798 Reflexe für $F > 3\sigma(F)$, R = 0.054, R_w = 0.046. Beide Strukturen: Siemens-R3m/V-Diffraktometer, MoK α -Strahlung, Graphit-Monochromator. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [16] Synthese von **15** analog zu: Y. Sato, H. Nakai, M. Wada, T. Mizoguchi, Y. Hatanaka, Y. Kanaoka, *Chem. Pharm. Bull.* **1992**, *40*, 3174–3180.
- [17] a) G. L. Closs, L. T. Calcaterra, N. J. Green, K. W. Penfield, J. R. Miller, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3673–3683; b) F. Lendzian, J. Schlüpmann, J. von Gersdorff, K. Möbius, H. Kurreck, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1536–1539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1461–1463.

Sulfoxidstabilisierte Palladium-Riesencluster bei katalysierten Oxidationen**

Rolf A. T. M. van Benthem, Henk Hiemstra*, Piet W. N. M. van Leeuwen, John W. Geus und W. Nico Speckamp

Das Interesse an der Erforschung großer Übergangsmetallcluster nimmt immer mehr zu. Dafür gibt es mehrere Gründe: Große Übergangsmetallcluster bilden die Grenze^[1] zwischen dem molekularen Zustand mit seinen diskreten Energieniveaus und dem echten metallischen Zustand mit seinen typischen makroskopischen Eigenschaften. Daher sind sie nicht nur für Physiker und Materialwissenschaftler^[1–3], sondern auch für Chemiker, die sich mit der Katalysatorforschung beschäftigen^[4–7], von Interesse. Diese Verbindungsklasse steht auch an der Schwelle von homogener und heterogener Katalyse und könnte die typischen Merkmale beider Gebiete vereinen.

Moiseev et al.^[4] und Schmid et al.^[1, 6] haben gezeigt, daß Cluster und Kolloide aus Übergangsmetallen der Platingruppe durch Reduktion anorganischer Komplexe in Gegenwart von stabilisierenden Liganden wie Phenanthrolin hergestellt werden können. Auch Phosphane haben sich für diesen Zweck als nützliche Liganden erwiesen^[7, 8]. Wir beschreiben hier das nach unserer Kenntnis erste Beispiel eines sulfoxidstabilisierten Palladium-Riesenclusters^[9].

Wir glauben^[10], daß große Palladiumcluster möglicherweise als katalytisch aktive Spezies an der oxidativen Cyclisierung von Allyl-*N*-hydroxymethylcarbamaten (Schema 1) beteiligt sind^[10, 11]. Dabei zeigte sich, daß Dimethylsulfoxid (Me₂SO) eine wesentliche Rolle bei dieser Reaktion spielt. Molekularer Sauerstoff konnte ohne die üblichen Kokatalysatoren^[12] als stöchiometrisch zugegebenes Oxidationsmittel eingesetzt werden, und es fiel kein Palladiumschwarz aus. Auch Larock et al.^[13] beobachteten bei der oxidativen Lactonisierung von

[*] Dr. H. Hiemstra, R. A. T. M. van Benthem, Prof. Dr. W. N. Speckamp
Laboratory of Organic Chemistry, University of Amsterdam
Nieuwe Achtergracht 129, NL-1018 WS Amsterdam (Niederlande)
Telefax: Int. + 20.5255670

Prof. Dr. P. W. N. M. van Leeuwen
Laboratory of Inorganic Chemistry, University of Amsterdam (Niederlande)
Prof. J. W. Geus
Laboratory of Inorganic Chemistry, University of Utrecht (Niederlande)

[**] Diese Arbeit wurde durch das Innovation Oriented Research Program on Catalysis des niederländischen Wirtschaftsministeriums gefördert.