

81 % Ausbeute nach relativ kurzer Belichtungszeit an. Wiederrum werden keine dimeren Produkte gebildet. Nach Abspaltung von CO<sub>2</sub> kombinieren die Radikale unter formaler Inversion am  $\alpha$ -C-Atom zu **18** (Abb. 1, unten<sup>[15]</sup>). 1,4-Donor-Acceptor-substituierte Cyclohexane sind als Modellsysteme zum Studium von Ladungstransferreaktionen („Superexchange-Mechanismus“ oder „through-bond coupling ET“) vielfach eingesetzt worden<sup>[17]</sup>.

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; <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 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); <sup>13</sup>C-NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 21.3, 24.7, 24.8, 25.5, 26.0, 26.7, 26.8, 26.9, 28.4, 36.4, 38.5 (alle CH<sub>2</sub>), 91.6 (C<sub>q</sub>), 121.5, 123.1, 129.2 (alle CH), 131.0 (C<sub>q</sub>), 132.1 (CH), 147.1, 168.3 (beide C<sub>q</sub>).

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**: <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 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); <sup>13</sup>C-NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 33.0, 35.6 (beide CH<sub>2</sub>), 52.7 (CH<sub>2</sub>), 55.5 (CH), 96.7 (C<sub>q</sub>), 122.7, 124.1, 130.0 (alle CH), 131.0 (C<sub>q</sub>), 133.3 (CH), 146.8, 169.5, 173.1 (alle C<sub>q</sub>). – **8**: <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 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); <sup>13</sup>C-NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 40.5 (CH<sub>2</sub>), 52.3 (CH<sub>2</sub>), 53.2 (C<sub>q</sub>), 103.2, 120.7, 122.5, 128.4 (alle CH), 130.0 (C<sub>q</sub>), 131.2 (CH), 135.7, 141.4, 170.5, 173.8 (alle C<sub>q</sub>).
- [14] E. J. Browne, J. B. Polya, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 2904–2908.

- [15] **14**: C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub>;  $M_r$  = 303.44, monoklin ( $P2_1/n$ ),  $a$  = 2018.4(8),  $b$  = 791.3(3),  $c$  = 1059.7(5) pm,  $\beta$  = 92.50(4)°,  $V$  = 1691(1) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.192 g cm<sup>-3</sup>, 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**: C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>;  $M_r$  = 243.31, orthorhombisch ( $Pbca$ ),  $a$  = 1411.2(6),  $b$  = 1881.8(4),  $c$  = 922.0(4) pm,  $V$  = 2449(2) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $Z$  = 8,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.320 g cm<sup>-3</sup>, 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 $\alpha$ -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<sup>[1]</sup> 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<sup>[1–3]</sup>, sondern auch für Chemiker, die sich mit der Katalysatorforschung beschäftigen<sup>[4–7]</sup>, von Interesse. Diese Verbindungsklasse steht auch an der Schwelle von homogener und heterogener Katalyse und könnte die typischen Merkmale beider Gebiete vereinen.

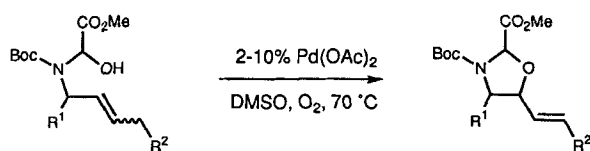
Moiseev et al.<sup>[4]</sup> und Schmid et al.<sup>[1, 6]</sup> haben gezeigt, daß Cluster und Kolloide aus Übergangsmetallen der Platingruppe durch Reduktion anorganischer Komplexe in Gegenwart von stabilisierenden Liganden wie Phenanthrolin hergestellt werden können. Auch Phosphane haben sich für diesen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

Wir glauben<sup>[10]</sup>, daß große Palladiumcluster möglicherweise als katalytisch aktive Spezies an der oxidativen Cyclisierung von Allyl-*N*-hydroxymethylcarbamaten (Schema 1) beteiligt sind<sup>[10, 11]</sup>. Dabei zeigte sich, daß Dimethylsulfoxid (Me<sub>2</sub>SO) eine wesentliche Rolle bei dieser Reaktion spielt. Molekularer Sauerstoff konnte ohne die üblichen Kokatalysatoren<sup>[12]</sup> als stöchiometrisch zugegebenes Oxidationsmittel eingesetzt werden, und es fiel kein Palladiumschwarz aus. Auch Larock et al.<sup>[13]</sup> 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)

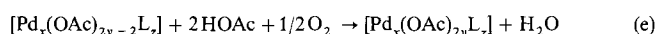
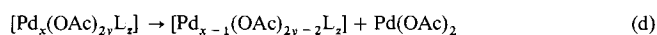
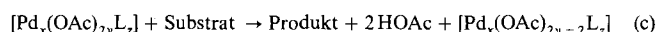
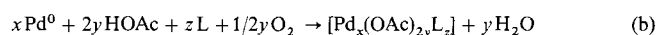
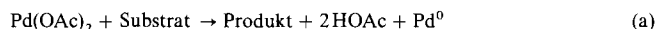
[\*\*] Diese Arbeit wurde durch das Innovation Oriented Research Program on Catalysis des niederländischen Wirtschaftsministeriums gefördert.



Schema 1. Pd<sup>II</sup>-katalysierte oxidative 5-*exo*-Cyclisierung von *N*-Hydroxymethylaminen. DMSO = Me<sub>2</sub>SO.

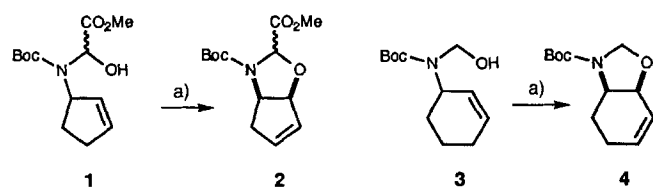
ungesättigten Carbonsäuren, daß molekularer Sauerstoff alleine Palladium in Me<sub>2</sub>SO als Lösungsmittel auffallend gut reoxidiert. Offensichtlich ist das katalytisch aktive System Pd(OAc)<sub>2</sub>/Me<sub>2</sub>SO/O<sub>2</sub> recht vielseitig bei Oxidationsreaktionen einsetzbar<sup>[14]</sup>, was uns dazu veranlaßte, es näher zu untersuchen.

Wir postulierten folgenden Reaktionsverlauf: Zunächst wird durch die oxidative Cyclisierung Pd(OAc)<sub>2</sub> reduziert [Gl. (a)]; die entstehende Palladium(0)-Verbindung wird dann durch Me<sub>2</sub>SO als Ligand L stabilisiert und durch molekularen Sauerstoff leicht reoxidiert [Gl. (b)], so daß sie die Cyclisierung vorantreiben kann [Gl. (c), (d) und (a)]. Ob eine mehrkernige Verbindung selbst



katalytisch aktiv ist [Gl. (c)] oder nur als Vorstufe einer aktiven einkernigen Verbindung fungiert [Gl. (d)], bleibt noch zu klären<sup>[19]</sup>. Die einzigartige Rolle von Me<sub>2</sub>SO bei dieser Reaktion ist höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß es auf zwei unterschiedliche Arten an das Metallzentrum koordinieren kann. Der Palladiumkatalysator kann im Verlauf des Katalysezyklus zwischen den „harten“ freien Elektronenpaaren am Sauerstoff- und den „weichen“ am Schwefelatom wählen<sup>[9, 15]</sup>.

Die bei dieser Untersuchung als Substrate eingesetzten *N*-Hydroxymethylcarbamate **1**<sup>[10, 11]</sup> und **3** weisen eine unterschiedliche Reaktivität gegenüber Pd(OAc)<sub>2</sub> auf. Beim Cyclopentenylamin-Derivat **1** beginnt bei Raumtemperatur sofort nach Zugabe des Katalysators zu der Reaktionsmischung die oxidative



Schema 2. Reagentien und Reaktionsbedingungen: a) 0.1 Äquiv. Pd(OAc)<sub>2</sub>; Me<sub>2</sub>SO; c = 0.2–0.02 M; ca. 25–60 °C.

Cyclisierung, wobei die Reaktionsmischung dunkelrotbraun wird. Nach DC-Untersuchungen entspricht dies etwa einem Reaktionsdurchlauf nach Gleichung (a). In Gegenwart von molekularem Sauerstoff sind die folgenden Reaktionsdurchläufe bei Raumtemperatur langsamer<sup>[16]</sup>. Wird der erste Durchlauf unter Argon durchgeführt, erfolgt keine Weiterreaktion. Der Katalysator bleibt dennoch aktiv, denn selbst nach längerem Stehenlassen der Reaktionsmischung unter Argon bei Raumtemperatur oder bei 75 °C erhält man eine zügige und vollständige

Umsetzung, wenn der Kolben mit molekularem Sauerstoff gespült wird. Dagegen reagiert das Cyclohexenylamin-Derivat **3** bei Raumtemperatur kaum. Erst bei 60 °C wird eine vergleichbare Reaktionsgeschwindigkeit erreicht. Auch hier ist der erste Reaktionsdurchlauf viel schneller als die folgenden.

Typische Reaktionsmischungen aus **1** oder **3** und 0.10 Äquivalenten Pd(OAc)<sub>2</sub> im Konzentrationsbereich von 0.2–0.02 M in Me<sub>2</sub>SO unter molekularem Sauerstoff wurden mit bekannten Methoden<sup>[7, 17]</sup> für eine bildgebende transmissionselektronenmikroskopische (TEM)-Untersuchung<sup>[18]</sup> vorbereitet. Hell- und Dunkelfeld-TEM-Bilder zeigten deutlich das Vorhandensein großer Palladiumcluster mit einer mehr oder weniger gleichförmigen Größenverteilung in allen Proben. Die Abbildungen 1 zeigen Hellfeld-TEM-Bilder einer Probe, die bei Raumtempera-

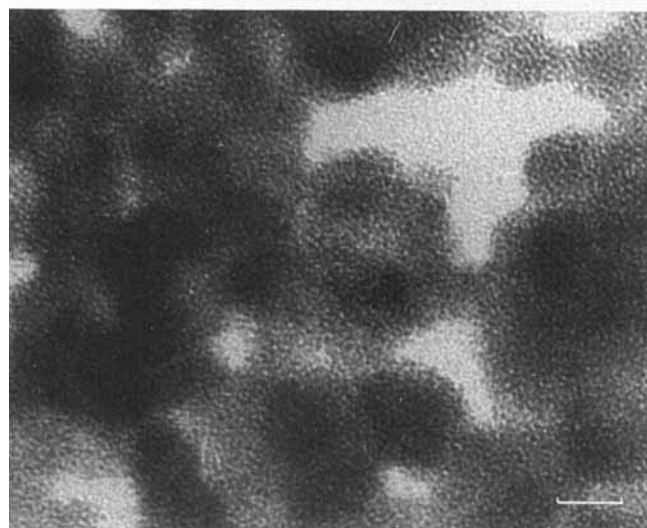
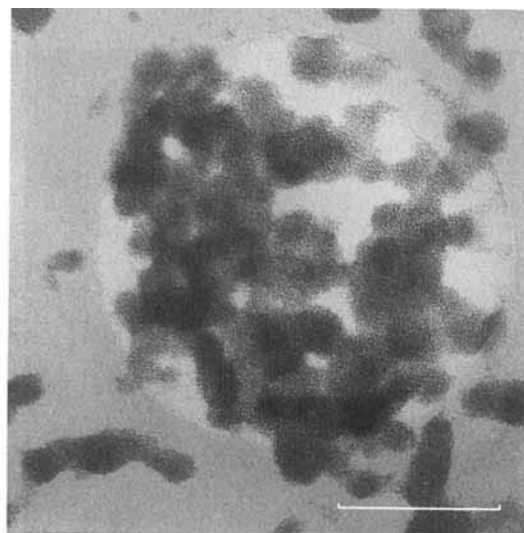


Abb. 1. Oben: Typisches TEM-Bild von Me<sub>2</sub>SO-stabilisierten Palladiumclustern (Größe:  $26 \pm 4$  Å). Der Balken entspricht 100 nm. Unten: Vergrößerung eines Ausschnitts von Abb. 1 oben. Der Balken entspricht 10 nm.

tur aus einer Reaktionsmischung von **1** wenige Sekunden nach Zugabe von Pd(OAc)<sub>2</sub> genommen wurde; sie belegen, daß die Cluster fast sofort entstehen. Die Partikel haben eine Größe von  $26 \pm 4$  Å, was nach der Schalenterminologie<sup>[1]</sup> fünf- oder sechschaligen Clustern entspricht. TEM-Bilder von im weiteren Reaktionsverlauf gezogenen Proben unterschieden sich nicht wesentlich vom ersten.

Wir folgern daraus, daß die beobachteten Cluster bei der Reoxidation [Gl. (e)] und bei der katalytischen Reaktion nach Gleichung (c) oder (d) eine Rolle spielen. Es ist bekannt, daß molekularer Sauerstoff eine hohe Affinität gegenüber der Oberfläche großer Palladiumcluster hat<sup>[1, 4, 6, 7]</sup>. Auch die oxidative Cyclisierung findet, wie man annimmt [Gl. (c)], auf der Clusteroberfläche statt.

Wie bereits erwähnt ist die Reaktion von **3** langsamer als die von **1**. Die Abbildungen 2 zeigen TEM-Bilder einer Probe von **3**, die bei 60 °C nach einer Minute Reaktionszeit entnommen wurde. Die Größenverteilung der Cluster ist etwas weniger homogen, und die Teilchen sind etwas kleiner (15–27 Å), was drei-, vier- oder fünfschaligen Clustern entspricht. Wie beim Carbat **1** ändert sich die Größenverteilung während der Reaktion fast nicht.

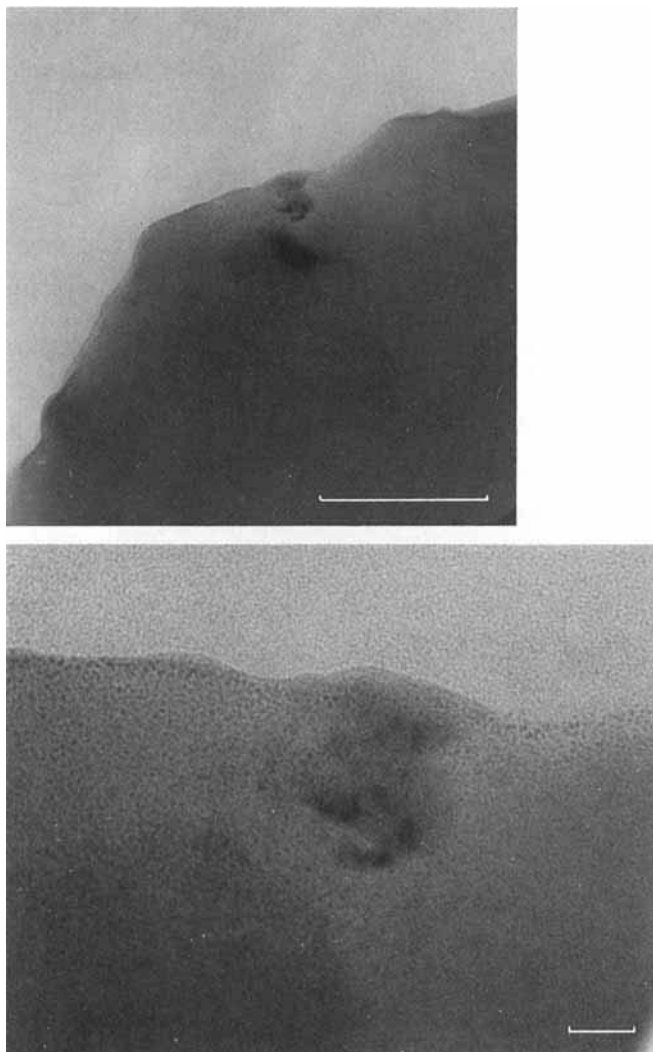


Abb. 2. Oben: Typisches TEM-Bild von Me<sub>2</sub>SO-stabilisierten Palladiumclustern (Größe: 21 ± 6 Å). Der Balken entspricht 100 nm. Unten: Vergrößerung eines Ausschnitts von Abb. 2 oben. Der Balken entspricht 10 nm.

Die Cluster, die bei der Umsetzung von **1** nach zwei Reaktionsdurchläufen bei Raumtemperatur entstanden, konnten unter Erhalt ihrer katalytischen Aktivität als schwarzes Pulver isoliert werden (siehe *Experimentelles*). Das elementaranalytisch bestimmte Verhältnis von Sulfoxidmolekülen zu Palladiumatomen variierte bei den Ansätzen von 2.5–3.0/10. Das

IR-Spektrum der Proben wies starke S=O-Banden bei 1023 und bei 1127 cm<sup>-1</sup> auf; dies zeigt, daß Me<sub>2</sub>SO sowohl über das O- als auch über das S-Atom koordiniert ist (entsprechend einer Verschiebung von -32 cm<sup>-1</sup> bzw. +72 cm<sup>-1</sup> gegenüber der S=O-Bande in freiem Me<sub>2</sub>SO bei 1055 cm<sup>-1</sup>)<sup>[9]</sup>.

Nach unserer Kenntnis ist dies der erste Bericht über die Identifizierung von isolierten Clustern nach einer homogen katalysierten Reaktion. Früher beschriebene Cluster<sup>[4]</sup> wurden nach der Herstellung als stabile Spezies charakterisiert, bevor anschließend gezeigt wurde, daß sie als homogene Oxidationskatalysatoren einsetzbar sind. Es ist durchaus möglich, daß sich diese Cluster bei der Reaktion verändern (und dabei entweder katalytisch aktiv bleiben, oder es erst werden). So kann beispielsweise nicht ausgeschlossen werden, daß so kleine Metallpartikel trotz ihrer in isolierter Form offenkundigen Stabilität gegenüber molekularem Sauerstoff in Lösung durch Sauerstoff zu Metalloxiden oxidiert werden. Erste Ergebnisse von Elementaranalysen unserer Cluster sprechen nämlich für eine auf PdO basierende Struktur.

Unsere Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: 1. Palladium-Riesencluster sind durch Reduktion von Pd(OAc)<sub>2</sub> in einer Sauerstoffatmosphäre in Gegenwart von Me<sub>2</sub>SO, das sowohl als Lösungsmittel als auch als stabilisierender Ligand fungiert, herstellbar. 2. Diese sulfoxidstabilisierten Palladiumcluster sind bei der homogenen Katalyse der Oxidation beteiligt.

Derzeit arbeiten wir daran, die Struktur und den Typ der beobachteten Cluster weiter aufzuklären und zu zeigen, daß es sich bei ihnen tatsächlich um die katalytisch aktiven Spezies handelt<sup>[19]</sup>.

#### Experimentelles

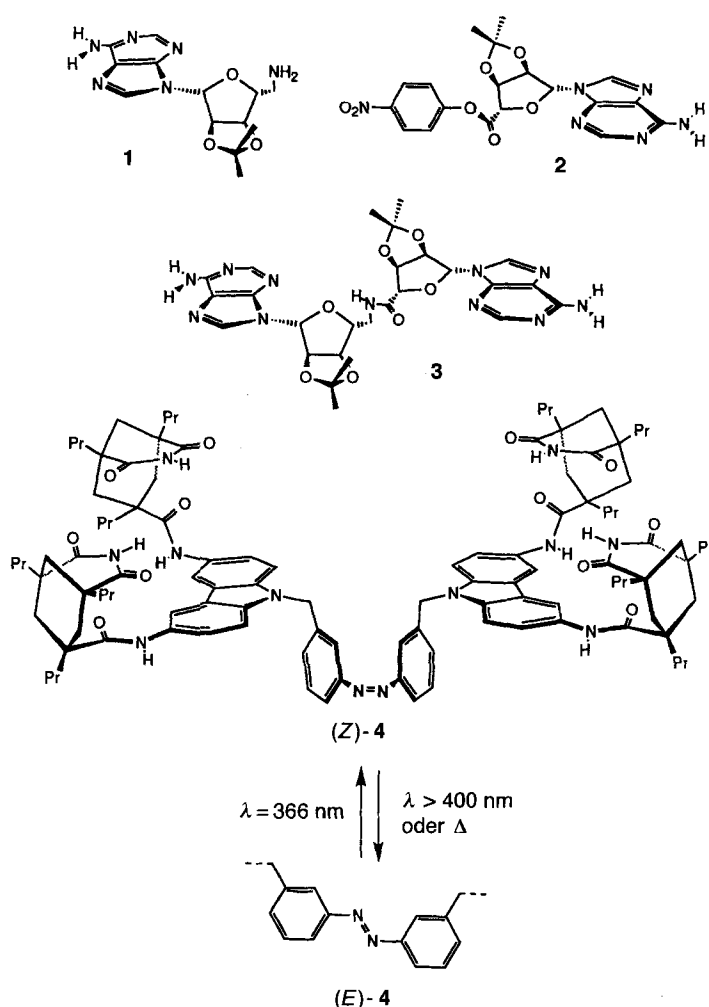
Palladiumacetat (100 mg, 0.44 mmol) wurde in 2 mL getrocknetem und über CaH<sub>2</sub> destilliertem Me<sub>2</sub>SO gelöst. Der Kolben wurde mehrmals evakuiert und mit molekularem Sauerstoff gespült. Dann wurde bei Raumtemperatur **1** [10] (240 mg, 0.88 mmol) unter kräftigem Rühren zugegeben. Nach 1 min Erwärmen auf 40 °C war die Reaktion beendet (DC, <sup>1</sup>H-NMR), und es wurden 100 mL über Natriumdraht getrocknetes und über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> destilliertes Toluol zugegeben. Nach dem Stehenlassen (72 h, -20 °C) war ein flockiger, dunkelbrauner Feststoff ausgefallen. Die überstehende hellbraune Toluollösung mit dem entstandenen Oxazolidin **2** und mit Me<sub>2</sub>SO wurde dekantiert. Der Rückstand wurde durch Dekantieren mit Toluol (3 × 50 mL; die vereinigten Toluolphasen lieferten nach Aufarbeitung mit Wasser 221 mg (93 %) von rohem **2**) und Pentan (3 × 50 mL) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum blieb ein schwarzes Pulver (57 mg) zurück. FT-IR-Spektren wurden mit einem Nicolet-510M-FTIR-Spektrometer aufgenommen (KBr-Preßling). Die hohe katalytische Aktivität des Isolats wurde wie folgt gezeigt: wie in Lit. [10] beschrieben, wurden 4.2 mg der Probe entsprechend einer gleichen Menge von Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.02 mmol) in 5 mL wasserfreiem Me<sub>2</sub>SO gelöst. Der mit einem Septum versehene Kolben wurde mehrfach evakuiert und mit molekularem Sauerstoff gespült. Mit Hilfe eines Ballons wurde sichergestellt, daß die gesamte Reaktion in einer reinen Sauerstoffatmosphäre abließ. Unter kräftigem Rühren wurde bei Raumtemperatur **1** (271 mg, 1.00 mmol) zugegeben und die klare, dunkelbraune Mischung auf 70 °C erwärmt. Nach 2 h kräftigem Rühren war die Umsetzung beendet (DC). Die hellgelbe Reaktionsmischung wurde auf 50 mL Wasser gegossen und viermal mit je 20 mL einer 1:1(v:v)-Mischung aus Diethylether und Petrolether (Sdp. 40–60 °C) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingeengt. Nach Reinigung durch Flashchromatographie (Ethylacetat/Hexan 1:3; R<sub>f</sub> = 0.45) erhielt man **2** als farbloses Öl (242 mg, 0.90 mmol, 90%; 1:1-Mischung der Isomere).

Eingegangen am 8. August 1994 [Z 7218]

**Stichworte:** Cluster · Katalyse · Oxidationen · Palladiumverbindungen · Transmissionselektronenmikroskopie

- [1] G. Schmid, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1709, zit. Lit.
- [2] a) M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, L. E. Brus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, 41, 477; b) G. Schmid, *Mater. Chem. Phys.* **1991**, 29, 133.
- [3] S. Puvvada, S. Baral, G. M. Chow, S. B. Qadri, B. R. Ratna, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2135.
- [4] a) M. N. Vargaftik, V. P. Zagorodnikov, I. P. Stolarov, I. I. Moiseev, D. I. Kochubey, V. A. Likholobov, A. L. Chuvilin, K. I. Zamaraev, *J. Mol. Catal.* **1989**, 53, 315; b) I. I. Moiseev, T. A. Stromnova, M. N. Vargaftik, *ibid.* **1994**, 86, 71.

- [5] a) L. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 92, 5998; b) *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2693.  
 [6] G. Schmid, M. Harms, J.-O. Malm, J.-O. Bovin, J. Van Ruitenbeck, H. W. Zandbergen, W. T. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2046.  
 [7] C. Amiens, D. de Caro, B. Chaudret, J. S. Bradley, R. M. Mazel, C. Roucau, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11638.  
 [8] a) E. G. Mednikov, N. K. Eremenko, Y. L. Slovokinov, Y. T. Struchov, G. P. Gubin, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 258, 247; b) E. G. Mednikov, N. K. Eremenko, S. P. Gubin, *Koord. Khim.* **1984**, 10, 711.  
 [9] H. B. Kagan, B. Ronan in *Reviews on Heteroatom Chemistry*, Vol. 7 (Hrsg.: S. Oae, A. Ohno, T. Okuyama), MYU, Tokyo, **1992**, S. 92–116.  
 [10] R. A. T. M. Van Benthem, H. Hiemstra, J. J. Michels, W. N. Speckamp, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 357.  
 [11] R. A. T. M. Van Benthem, H. Hiemstra, W. N. Speckamp, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6083.  
 [12] Als Cokatalysatoren bei Pd<sup>II</sup>-katalysierten Reaktionen werden beispielsweise eingesetzt: Cu<sup>II</sup>-Salze: J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger, H. Kojer, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 176; J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier, A. Sabel, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 93; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, 1, 80; T. Hosokawa, T. Uno, S. Inui, S.-I. Murahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2318; Benzochinon zusammen mit anderen Redoxpaaren: J.-E. Bäckvall, R. B. Hopkins, H. Grennberg, M. M. Mader, A. K. Awasthi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5160.  
 [13] R. C. Larock, T. R. Hightower, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5298.  
 [14] R. A. T. M. van Benthem, N. J. Newcombe, M. J. Moolenaar, H. Hiemstra, W. N. Speckamp, unveröffentlicht.  
 [15] Je nach Art des Komplexes sind Sulfoxide, wie Röntgenstrukturanalysen von Pt<sup>II</sup>- und Pd<sup>II</sup>-Komplexen zeigen, entweder über das Sauerstoff- oder über das Schwefelatom an das Metallzentrum gebunden. a) G. Annibale, L. Cattalini, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli, M. L. Tobe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1265; b) D. P. Bancroft, F. A. Cotton, M. Verbruggen, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1989**, 45, 1289.  
 [16] Mit 0.1 Äquiv. Pd(OAc)<sub>2</sub> war diese Reaktion nach 20 h bei Raumtemperatur beendet.  
 [17] Die Proben wurden mit 96proz. Ethanol 50fach verdünnt. Ein Film dieser Lösung wurde mit einer Platindrahtöse auf ein 2.3-mm-Kupfergitter, das vorher mit einem amorphen Kohlenstoff-Film belegt worden war, aufgebracht, bis zur Trockene eingedampft und anschließend ionisiert.  
 [18] TEM-Bilder wurden mit einem Philips-EM-420-Elektronenmikroskop bei einer Betriebsspannung von 120 kV erhalten.  
 [19] Kriterien dafür, ob eine Reaktion durch einen Cluster oder durch eine einkernige Verbindung katalysiert wird, sind in Lit. [5b] zusammengefaßt.



## Photoschaltbare Katalyse mit synthetischen Rezeptoren\*\*

Frank Würthner und Julius Rebek, Jr.\*

Die Steuerung der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Molekülen mit externen Signalen wie Licht ist ein bedeutendes Gebiet aktueller Forschung<sup>[1–3]</sup>. In zahlreichen Arbeiten ließ man sich von natürlichen Systemen inspirieren, bei denen Licht als Energiequelle (z. B. in der Photosynthese oder in Ionenpumpen von Bakterien) oder als Information für die Regulation biologischer Prozesse (z. B. Photomorphogenese, Phototaxis) genutzt wird<sup>[2]</sup>. Ein besonders faszinierendes Beispiel ist der Sehprozeß, in dem Licht eine *cis* → *trans*-Isomerisierung von Retinal bewirkt, die eine Konformationsänderung des assoziierten Proteins initiiert. Diese Strukturänderung löst eine Kaskade enzymatischer Prozesse aus, die schließlich zu einem neuronalen Signal führt<sup>[4]</sup>.

Kürzlich haben wir über die Beschleunigung der Bildung des Amids **3** bei der Umsetzung des Aminoadenosins **1** mit dem

*p*-Nitrophenylester **2** durch Template berichtet. Die verwendeten Templatmoleküle bestehen aus zwei Rezeptoren für Adenin, die durch geeignete aliphatische oder aromatische Spacer verknüpft sind<sup>[5]</sup>. Als Rezeptoren wurden mit zwei Imidfunktionen versehene Carbazolbausteine eingesetzt, die durch Chelatisierung eine hohe Bindungsaffinität für den Purinkern von Adenin aufweisen ( $K_a = 10^4$ – $10^5$  M<sup>−1</sup> in Chloroform)<sup>[6]</sup>. Die feste Bindung bewirkt eine eindeutige, vorhersagbare Positionierung der Reaktionspartner. Ein rationales Design geeigneter Templatmoleküle wird somit möglich.

Wir berichten hier über einen neuen Rezeptor **4**, der die beiden ersten Schritte des Sehprozesses nachahmt: Durch eine photostimulierte Änderung der Molekülgeometrie wird die katalytische Aktivität eines Templates reguliert (Abb. 1)<sup>[7]</sup>.

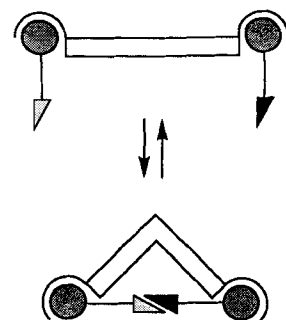


Abb. 1. Schematische Darstellung des Schaltvorgangs. Durch die Strukturänderung eines Templates werden die reaktiven Gruppen (Dreiecke) der Reaktanten zusammengebracht.

[\*] Prof. J. Rebek, Jr., Dr. F. Würthner  
 Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology  
 Cambridge, MA 02139 (USA)  
 Telefax: Int. + 617/253-7929

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health gefördert. F. W. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Feodor-Lynen-Stipendium.