

- [1] K. Goodling, K. Johnson, L. Lefkowitz, B. W. Williams, *J. Chem. Educ.* **1994**, 71, A8–A12.
- [2] B. Smit, K. Esselink, P. A. J. Hilbers, N. M. van Os, L. A. M. Rupert, I. Szleifer, *Langmuir* **1993**, 9, 9–11.
- [3] D. G. Whitten, J. C. Russell, T. K. Foreman, R. H. Schmehl, J. Bonilha, A. M. Braun, W. Sobol in *Proceedings of the 26th OHOL Conference, Zichron, Israel* (Hrsg.: B. S. Green, Y. Ashani, D. Chysman), Elsevier, Amsterdam, **1982**.
- [4] F. M. Menger, D. W. Carnahan, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1297–1298.
- [5] G. S. Hartley, *Aqueous Solutions of Paraffin-chain Salts. A Study of Micelle Formation*, Herman, Paris, **1936**.
- [6] H. R. Horton, L. A. Moran, R. S. Ochs, J. D. Rawn, K. G. Scimgeour, *Principles of Biochemistry*, 2. Aufl., Prentice Hall, **1996**, S. 35. In diesem wie in vielen anderen Biochemie-Lehrbüchern sind Micellen mit vollständig linearen Ketten dargestellt.
- [7] G. S. Murthy, K. Hassenruch, V. M. Lynch, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7262–7264.
- [8] L. M. Rice, C. H. Grogan, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 54–58.
- [9] E. Buchta, K. Geibel, *Liebigs Ann. Chem.* **1961**, 648, 36–50.
- [10] C. M. Sharts, A. H. McLeod, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 3308–3312.
- [11] H. B. Kleven, *J. Phys. Colloid Chem.* **1948**, 52, 130–148.
- [12] F. M. Menger, X. Y. Chen, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 323–326.
- [13] F. M. Menger, A. V. Eliseev, *Langmuir* **1995**, 11, 1855–1857.
- [14] F. M. Menger, Y. Yamasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3840–3841.
- [15] F. M. Menger, P. Aikens, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 919–921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 898–900.
- [16] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, **1985**, S. 251.

## Ein neuer Katalysator mit einem würfelförmigen PdMo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>-Cluster für die Cyclisierung von Alkincarbonensäuren zu Enol-Lactonen\*\*

Takanori Wakabayashi, Youichi Ishii, Kazunari Ishikawa und Masanobu Hidai\*

Metalloproteine wie Nitrogenase, Aconitase und Ferredoxin weisen an ihren aktiven Stellen Übergangsmetallsulfidcluster mit einem würfelförmigen Kern oder verwandte Strukturen auf<sup>[1]</sup>. Um die Funktionsweise dieser einzigartigen Sulfidcluster aufzuklären, wurde der Synthese und der Charakterisierung von Modellverbindungen, d. h. würfelförmigen Sulfidclustern, die hauptsächlich Übergangsmetalle der vierten Periode enthalten, beträchtliche Aufmerksamkeit geschenkt<sup>[2]</sup>. Derartige Sulfidcluster fanden jedoch nur begrenzte Verwendung als Katalysatoren in der organischen Synthese<sup>[3]</sup>. Wir haben daher Sulfidcluster mit Metallen der achten Gruppe synthetisiert, die möglicherweise katalytisch aktiv sind. Kürzlich haben wir die neue Verbindung [PdMo<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(tacn)<sub>3</sub>Cl][PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>, **1** (tacn = 1,4,7-Triazacyclononan), die einen Dimetallsulfidcluster mit einem würfelförmigen Kern enthält, synthetisiert und vollständig charakterisiert<sup>[4]</sup>. **1** katalysiert sogar die selektive *trans*-Addition von Alkoholen oder Carbonsäuren an Acetylene, die mit (einer) elektronenziehenden Gruppe(n) konjugiert sind<sup>[4b, 5]</sup>. Wir beschreiben hier, daß **1** ein hocheffektiver Katalysator für die Cyclisierung von 3-, 4- und 5-Alkincarbonensäuren zu dem korrespondierenden Enol-Lacton unter sehr milden Bedingungen ist.

Wegen der biologischen Bedeutung der Enol-Lactone sind geeignete, selektive Synthesen von großem Interesse. Einer der attraktivsten und direkten Synthesewege ist die Cyclisierung

leicht verfügbarer Alkincarbonensäuren. Palladium- und Rhodiumkomplexe wie [PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>]**2**<sup>[6]</sup> bzw. [RhCl(cycphos)]**3** (cycphos = 1,2-Bis(dicyclohexylphosphanyl)ethan)<sup>[7]</sup> wie auch Silber-<sup>[8]</sup> und Quecksilbersalze<sup>[9]</sup>, können Alkincarbonensäuren lactonisieren. Die katalytischen Aktivitäten dieser monometallischen Katalysatoren sind jedoch nicht notwendigerweise befriedigend. So liefert die durch PdCl<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>CN katalysierte Cyclisierung von 5-Hexincarbonensäure 6-Methylen-tetrahydro-2-pyron sogar unter Rückfluß in nur mittlerer Ausbeute<sup>[6a]</sup>, wohingegen die analoge, durch **3** katalysierte Reaktion bei Raumtemperatur verläuft, wenn auch nur sehr langsam (TON (Wechselzahl) = 21 nach 50 h)<sup>[7]</sup>.

Im Gegensatz zu derartigen katalytischen Systemen ist **1** katalytisch sehr aktiv bei der Lactonisierung von Alkincarbonensäuren unter milden Bedingungen (20–40 °C, Acetonitril) in Gegenwart einer kleinen Menge (3 Mol-%) NEt<sub>3</sub>. Abbildung 1 zeigt

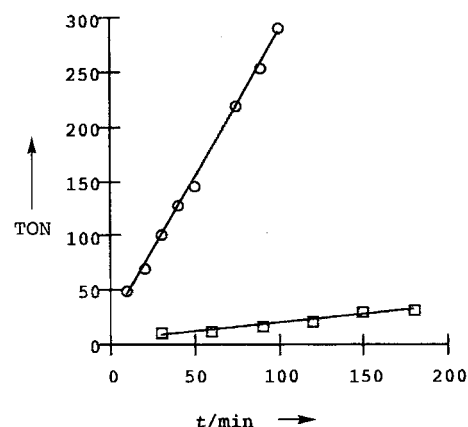
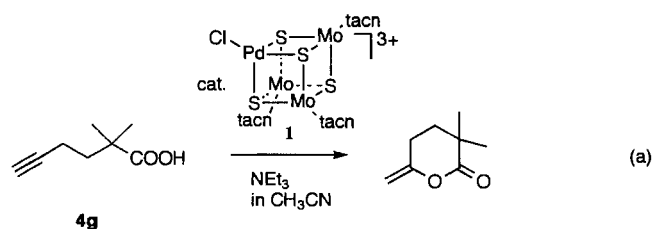


Abb. 1. TON-Zeit-Diagramm der Cyclisierung von **4g** mit **1** (o) und **2** (□).

die Zeitabhängigkeit der TON in der durch **1** und **2** bei 20 °C katalysierten Cyclisierung von 2,2-Dimethyl-5-pentincarbonensäure **4g** zu 3,3-Dimethyl-6-methylen-2-pyron [Gl. (a)]. Kineti-



sche Messungen zeigen, daß die durch **1** katalysierte Reaktion bezüglich **1** und NEt<sub>3</sub> erster Ordnung ist. Die katalytische Aktivität von **1** ist nach Vergleich der Steigung der beiden Kurven 17mal höher als die von **2**. Da während der Messung die Aktivität von **1** nicht bemerkenswert zurückging, das UV/Vis-Spektrum der Reaktionslösung sich während der Katalyse nicht nennenswert veränderte und das UV/Vis Spektrum, das nach Verdünnen der Reaktionslösung mit 1 N wäßriger HCl am Ende der Reaktion aufgenommen wurde, λ<sub>max</sub>- und ε-Werte (463 nm (0.89 × 10<sup>3</sup>), 580 nm (1.36 × 10<sup>3</sup>)) aufwies, die im wesentlichen mit denen von **1** (CH<sub>3</sub>CN/1 N wäßrige HCl) übereinstimmen, bleibt die Clusterstruktur von **1** vermutlich während der Reaktion unverändert. Der aktive Katalysator ist eine **1** stark ähnelnde würfelförmige Clusterspezies. Das im Kern des Molybdän-sulfidclusters enthaltene Palladiumzentrum ist also tatsächlich

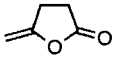
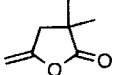
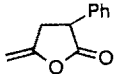
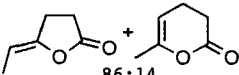
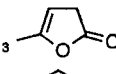
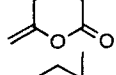
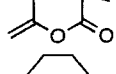
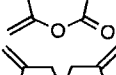
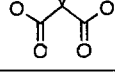
[\*] Prof. M. Hidai, T. Wakabayashi, Dr. Y. Ishii, K. Ishikawa  
Department of Chemistry and Biotechnology  
Graduate School of Engineering, The University of Tokyo  
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)  
Telefax: Int. +3/5800-6945

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert.

eine wesentlich effizientere Reaktionsstelle als einkernige Palladiumkatalysatoren. Die Bildung von  $\gamma$ -Lactonen verlief wesentlich schneller als die Cyclisierung zu  $\delta$ -Lactonen. **1** ist bei der Cyclisierung von 2,2-Dimethyl-4-butincarbonsäure bei 20 °C 12mal aktiver als **2**. Bei der Reaktion mit 4-Butincarbonsäure **4a** erreichte die TON nach 19 h bei 40 °C 100 000.

Die Ergebnisse der katalytischen Cyclisierung verschiedener Alkincarbonsäuren mit **1** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt<sup>[10]</sup>.

Tabelle 1. Lactonisierungen von Alkincarbonsäuren mit **1** als Katalysator [a]

Substrat	<i>t</i> [h]	Produkt	Ausb. [%] [b]
<b>4a</b>	6 min 19 [c]		77 (100) 97
<b>4b</b>			68 (98)
<b>4c</b>	2		99
<b>4d</b>	4		87 86 : 14
<b>4e</b>	2		62
<b>4f</b>	3 [d]		86
<b>4g</b>	2		87 (98)
<b>4h</b>	10 [e]		28
<b>4i</b>	1 [d]		81

[a] Bedingungen: 3 mmol **4**, 0.1 mmol NEt<sub>3</sub>, 0.01 mmol **1**, 5 mL MeCN, 20 °C. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. In Klammern ist die gaschromatographisch bestimmte Ausbeute angegeben. [c] 0.1 mol **4a**, 1 mmol NEt<sub>3</sub>, 1 µmol **1**, 40 °C. [d] 40 °C. [e] 2 mmol **4i**, 1 mmol NEt<sub>3</sub>, Rückfluß.

5-Alkincarbonsäuren lieferten  $\delta$ -Lactone, 3- und 4-Alkincarbonsäuren  $\gamma$ -Lactone als Produkte. Nur bei der Reaktion von 4-Pentincarbonsäure **4d** bildete sich eine Mischung aus  $\gamma$ - und  $\delta$ -Lactonen. Diese Reaktionen schritten in der Regel unter milden Bedingungen sehr schnell fort. Nur die Lactonisierung von 6-Hexincarbonsäure **4h** zum  $\epsilon$ -Lacton verlief ausgesprochen langsam und ergab sogar in CH<sub>3</sub>CN unter Rückfluß und in Gegenwart von 50 Mol-% NEt<sub>3</sub> nur niedrige Ausbeuten. Der Katalysezyklus verläuft vermutlich über einen intramolekularen nucleophilen Angriff eines Carboxylat-Ions auf die C $\equiv$ C-Bindung der Acetylengruppe, die an das Palladiumzentrum des würfelförmigen Kerns koordiniert ist, und anschließender Protonolyse der erhaltenen Vinylpalladiumspezies. Dieser Mechanismus ähnelt grundsätzlich dem, der auch für den einkernigen Metallkatalysator postuliert wurde. Sogar die Stereoselektivität und das Verhältnis der  $\gamma$ - und  $\delta$ -Lactone, die bei der Reaktion von **4d** mit **1** gebildet wurden, ähneln denen, die bei der Reaktion in Gegenwart von **3** auftreten<sup>[7]</sup>. Obwohl angenommen wird, daß die katalytische Umwandlung des Substrats durch **1** nur an dem Palladiumzentrum verläuft, ist es von großem Interesse, daß das Palladiumatom, das in den würfelförmigen Sulfid-

cluster eingebaut ist, deutlich erhöhte katalytische Aktivität im Vergleich zu einkernigen Palladiumkomplexen zeigt.

Ebenso bemerkenswert ist, daß die Cyclisierung dank der guten Löslichkeit und Stabilität von **1** in Wasser durchgeführt werden kann. Behandelt man Dipropargylmalonsäure **4i** mit katalytischen Mengen **1** (0.1 Mol-%) und NEt<sub>3</sub> (1 Mol-%) in Wasser, beobachtet man schnelle Niederschlagsbildung des Enol- $\gamma$ -Lactons, welches innerhalb von zehn Minuten bei 20 °C in bis zu 76 % Ausbeute entsteht. Die analoge, PdCl<sub>2</sub>/NaCl-katalysierte Reaktion lieferte das Lacton in nur 8.6 % Ausbeute. Die katalytische Aktivität des Clusters **1** ist also – auch in wäßrigen Medien – beträchtlich höher als die der einkernigen Palladiumspezies. Metallkomplex-katalysierte Transformationen in Wasser sind in der organischen Synthese sowohl vom ökonomischen als auch vom ökologischen Standpunkt aus gesehen von Interesse<sup>[11]</sup>.

### Experimentelles

Katalytische Umwandlung von Alkincarbonsäuren in die Enol-Lactone: 0.42 g (3.0 mmol) 2,2-Dimethyl-5-pentincarbonsäure, 10.5 mg (0.10 mmol) NEt<sub>3</sub> und 13.9 mg (0.010 mmol) **1** wurden in 5 mL Acetonitril gelöst. Die violette Lösung läßt man 2 h bei 20 °C reagieren und analysiert dann die Reaktionsmischung gaschromatographisch. Das GC bestätigt die Bildung von 3,3-Dimethyl-6-methylen-2-pyran in 98 % Ausbeute. Man gibt 25 mL Ether und 25 mL Hexan zu der Mischung, filtriert den entstehenden violetten Niederschlag ab, engt das farblose Filtrat bis zur Trockne ein, reinigt das zurückbleibende Öl weiter über eine Kugelrohrdestillation (100 °C/2 Torr) und erhält in 87 % Ausbeute reines 3,3-Dimethyl-6-methylen-2-pyran.

Eingegangen am 10. April 1996 [Z 9014]

**Stichworte:** Cyclisierungen • Katalyse • Lactone • Molybdänverbindungen • Palladiumverbindungen

- [1] J. J. R. Frausto da Silva, R. J. P. Williams, *The Biological Chemistry of the Elements*, Clarendon, Oxford, 1991.
- [2] S. Harris, *Polyhedron* **1989**, 8, 2843.
- [3] M. Rakowski Dubois, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1.
- [4] a) T. Murata, H. Gao, Y. Mizobe, F. Nakano, S. Motomura, T. Tanase, S. Yano, M. Hidai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8287; b) T. Murata, Y. Mizobe, H. Gao, Y. Ishii, T. Wakabayashi, F. Nakano, T. Tanase, S. Yano, M. Hidai, I. Echizen, H. Nanikawa, S. Motomura, *ibid.* **1994**, 116, 3389.
- [5] T. Wakabayashi, Y. Ishii, T. Murata, Y. Mizobe, M. Hidai, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 5585.
- [6] a) C. Lambert, K. Utimoto, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 5323. Modifizierte Enol-Lacton-Synthesen siehe b) N. Yanagihara, C. Lambert, K. Iritani, K. Utimoto, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2753; c) T. Tsuda, Y. Ohashi, N. Nagahama, R. Sumiya, T. Saegusa, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2650; d) A. Arcadi, A. Burini, S. Cacchi, M. Delmastro, F. Marinelli, B. R. Pietroni, *ibid.* **1992**, 57, 976; e) X. Lu, X. Huang, S. Ma, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 5963.
- [7] D. M. T. Chan, T. B. Marder, D. Milstein, N. J. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6385.
- [8] a) T.-T. Jong, P. G. Williard, J. P. Porwoll, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 735; b) P. Pale, J. Chucho, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 6447; c) V. Dalla, P. Pale, *ibid.* **1994**, 35, 3525.
- [9] a) S. W. Rollinson, R. A. Amos, J. A. Katzenellenbogen, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4114; b) G. A. Krafft, J. A. Katzenellenbogen, *ibid.* **1981**, 103, 5459; c) M. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 582; d) A. Jellal, J. Grimaldi, M. Santelli, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 3179; e) M. J. Sofia, J. A. Katzenellenbogen, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2331; f) R. W. Spencer, T. F. Tam, E. Thomas, W. J. Robinson, A. Krantz, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5589.
- [10] Intermolekulare Additionen von Carbonsäuren an unaktivierte Acetylene wurden von **1** nicht katalysiert [5].
- [11] D. M. Roundhill, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, 38, 155.