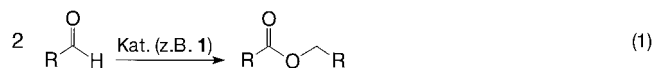


- $R=0.050$, $wR=0.059$ und $GOF=2.47$ für 9031 Reflexe mit $I_{\text{net}} > 2.5\sigma(I_{\text{net}})$ und 538 Parameter.^[7b]
- [11] a) R. Argazzi, P. Bergamini, V. Gee, J. K. Hogg, A. Martín, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *Organometallics* **1996**, *15*, 5591–5597; b) D. H. Farrar, N. C. Payne, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2054–2058; c) J. M. Brown, P. L. Evans, P. J. Maddox, K. H. Sutton, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *359*, 115–125; d) C. G. Young, S. J. Rettig, B. R. James, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 51–56; e) A. S. C. Chan, J. J. Pluth, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5952–5954.
- [12] Die Kristallstrukturanalyse von (*R*)-**2b** wurde wie beschrieben durchgeführt.^[7] $a=b=46.8015(23)$, $c=16.1220(8)$ Å, $V=35.313(3)$ Å³, tetragonal, Raumgruppe $P4_3$, Kristallabmessungen $0.20 \times 0.20 \times 0.15$ mm³, $\rho_{\text{ber.}}=1.429$ Mg m⁻³, $Z=4$, $2\theta_{\text{max}}=50.0^\circ$. Von 319 032 Reflexen waren 62 211 unabhängig und 45 551 wurden in der Verfeinerung verwendet. Die Intensitäten wurden mit dem SADABS-Programm korrigiert, wobei die relativen Korrekturen zwischen 0.700 und 1.223 und lagen und der Absorptionskoeffizient μ 3.28 mm⁻¹ betrug. Die abschließende Verfeinerung konvergierte mit $R=0.065$, $wR=0.060$ und $GOF=1.91$ für 44 970 Reflexe mit $I_{\text{net}} > 3.0\sigma(I_{\text{net}})$ und 4023 Parameter. Wegen der ungewöhnlichen Größe der Struktur wurden die Zellparameter und die Symmetrie sorgfältig geprüft. Es wurde das Programm MISSYM verwendet, wobei nicht nur die verfeinerte Struktur, sondern auch eine Struktur untersucht wurde, die nur die Pt-Lagen enthielt. Es konnten keine kristallographischen oder nichtkristallographischen Symmetrieelemente oder Translationen nachgewiesen werden.^[7b]
- [13] J. S. Giovannetti, C. M. Kelly, C. R. Landis, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4040–4057.
- [14] a) J. M. Clemente, C. Y. Wong, P. Bhattacharyya, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *Polyhedron* **1994**, *13*, 261–266; b) K. Osakada, Y. Kim, A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *382*, 303–317; c) A. L. Seligson, R. L. Cowan, W. C. Troglor, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3371–3381; d) R. L. Cowan, W. C. Troglor, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4750–4761.
- [15] Die hier festgestellte Größenordnung der Variabilität der Torsionswinkel ähnelt auch der von dppe-Fragmenten in Kristallstrukturen, die aus mehreren Molekülen aufgebaut sind: A. Martín, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1464–1470.
- [16] Siehe Tabelle 1. Bei **2a** weisen die Torsionswinkel an C1 und C3 auf pseudo-äquatoriale Phenylgruppen hin, während die an C2 und C4 pseudo-axiale Gruppen anzeigen. Bei (*S*)- und (*R*)-**2b** belegen die Torsionswinkel an C1 und C3 pseudo-axial und die an den Zentren C2 und C4 pseudo-äquatorial angeordnete Phenylgruppen. Wegen der fehlenden C_2 -Symmetrie sind alle vier Torsionswinkel in diesen Molekülen einzigartig. Alle Moleküle werden in Richtung positiver ξ -Werte betrachtet, so daß Vergleiche zwischen den Positionen der Phenylgruppen eines Quadranten zwischen den Molekülen möglich sind.
- [17] Zum Vergleich: k_{exp} beträgt bei **2a** $2.1(1) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.
- [18] a) D. Cai, D. L. Hughes, T. R. Verhoeven, P. J. Reider, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7991–7994; b) D. A. Slack, M. C. Baird, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *24*, 277–280; c) J. X. McDermott, J. F. White, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6521–6527; d) M. A. Andrews, G. L. Gould, W. T. Klooster, K. S. Koenig, E. J. Voss, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5478–5483.

Homoleptische Lanthanoidamide als Homogenkatalysatoren für die Tischtschenko-Reaktion**

Helga Berberich und Peter W. Roesky*

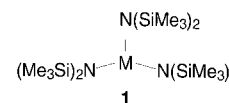
Die Tischtschenko-Reaktion (oder Claisen-Tischtschenko-Reaktion), d.h. die Dimerisierung von Aldehyden zu den entsprechenden Carbonsäureestern [Gl. (1)], kennt man seit



etwa einem Jahrhundert.^[1] Ihre industrielle Bedeutung spiegelt sich in zahlreichen Patenten wider. So wird der Tischtschenko-Ester des 3-Cyclohexencarbaldehyds als Vorstufe für Epoxidharze eingesetzt, die gegen Umwelteinflüsse beständig sind.^[2] Für die katalytische Variante der Tischtschenko-Reaktion werden traditionell Aluminiumalkoxide^[2a, 3] als Homogenkatalysatoren verwendet. Inzwischen sind hierfür auch andere Katalysatoren wie Borsäure^[4] oder einige Übergangsmetallkomplexe^[5] bekannt. Diese alternativen Katalysatoren sind jedoch nur unter extremen Reaktionsbedingungen aktiv (z.B. Borsäure), aufwendig herzustellen (z.B. [(C₅Me₅)₂LaCH(SiMe₃)₂]),^[5a] langsam (z.B. [(C₅H₅)₂ZrH₂]),^[5b] teuer (z.B. [H₂Ru(PPh₃)₂])^[5c] oder liefern nur geringe Ausbeuten (z.B. K₂[Fe(CO)₄]).^[5d]

Wir zeigen hier, daß homoleptische Bis(trimethylsilyl)-amide von Gruppe-3-Metallen und Lanthanoiden, M[N(SiMe₃)₂]₃^[6] **1** (M = Sc, Y, Ln (Lanthanoid)), hochaktive Katalysatoren für die Tischtschenko-Reaktion sind. Bei **1** handelt es sich um eine seit 25 Jahren bekannte Stoffklasse, die sich in neuerer Zeit vor allem durch die leichte Abspaltbarkeit der Silylamidgruppe als wertvolles Edukt in der Lanthanoidchemie bewährt hat.^[7] Zudem ist **1** durch eine einfache Einstufensynthese oder käuflich erhältlich (M = Y). Um so mehr überrascht es deshalb, daß von **1** bisher keine Anwendungen als Katalysator bekannt waren.

Zum Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten von **1** und denen anderer Katalysatoren wurde als Standardreaktion die Umsetzung von Benzaldehyd zu Benzoesäurebenzylester gewählt, wobei die Reaktionsgeschwindigkeiten und Ausbeuten NMR-spektroskopisch in [D₆]Benzol mit ca. 1 Mol-% Katalysator bei 21 °C ermittelt wurden (Tabelle 1). Die Umsatzfrequenzen (TOFs) wurden bei einem Umsatz von 50 % bestimmt (siehe unten). Ein Vergleich von La[N(SiMe₃)₂]₃ **1a**, Sm[N(SiMe₃)₂]₃ **1b** und Y[N(SiMe₃)₂]₃ **1c** zeigt, daß bei annähernd quantitativem Umsatz **1a** eine höhere Aktivität als der vergleichbare Sm-Katalysator aufweist, während der Y-Katalysator **1c** geringere Umsätze liefert und nicht so aktiv



[*] Dr. P. W. Roesky, H. Berberich
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128-Karlsruhe
Fax: (+49) 721-661921
E-mail: roesky@achibm6.chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium) gefördert. Für die Unterstützung danken wir Herrn Prof. Dr. D. Fenske.

Tabelle 1. Katalytische Tishchenko-Reaktion von Benzaldehyd zu Benzoesäurebenzylester.

Katalysator	TOF	Umsatz [%]	T [°C]	Lit.
1a	87	98	21	— ^[a]
1b	80	98	21	— ^[a]
1c	63	70	21	— ^[a]
$[(C_5Me_5)_2LaCH(SiMe_3)_2]$	—	88	RT	[5a]
SmI_2	—	keine Reaktion	21	— ^[a]
$La(OiPr)_3$	—	keine Reaktion	60	[5a]
$Al(OiPr)_3$	8	51	21	— ^[a]
$[(C_5H_5)_2ZrH_2]$	—	7	17	[5b]
$[(C_5H_5)_2HfH_2]$	—	9	17	[5b]
$[H_2Ru(PPh_3)_2]$	—	23	20	[5c]
$K_2[Fe(CO)_4]$	—	71	60	[5d]
$B(OH)_3$	—	34	250	[4]

[a] Reaktionsbedingungen (diese Arbeit): 1 Mol-% Katalysator in C_6D_6 .

ist. Diese Abhängigkeit der Umsatzfrequenz vom Ionenradius des Zentralmetallatoms wurde bereits früher beobachtet.^[5a] Ein Vergleich mit anderen gut zugänglichen Lanthanoidverbindungen wie SmI_2 ^[8] oder $La(OiPr)_3$,^[5a] die als Tishchenko-Katalysatoren verwendet wurden, ergibt, daß diese gegenüber Benzaldehyd katalytisch inaktiv sind. Bei der Umsetzung mit dem Standardkatalysator auf Aluminiumbasis, $Al(OiPr)_3$,^[3] unter den genannten Reaktionsbedingungen wurde kein quantitativer Umsatz festgestellt. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei Verwendung von $Al(OiPr)_3$, die mit früher gemessenen Werten übereinstimmt,^[3a, 9] ist um etwa eine Größenordnung kleiner als die bei Verwendung von **1a**. Obwohl wir keinen aktiveren Katalysator als **1a** für die Tishchenko-Reaktion kennen, wurden in der Literatur zwei Verbindungen beschrieben ($[(C_5Me_5)_2LaCH(SiMe_3)_2]$,^[5a] $Al(OCH_2Ph)_3$), die mit **1a** konkurrieren können. $[(C_5Me_5)_2LaCH(SiMe_3)_2]$ bildet wahrscheinlich dieselbe katalytisch aktive Spezies wie **1a** (siehe unten), ist jedoch deutlich aufwendiger herzustellen. $Al(OCH_2Ph)_3$, das etwa die gleiche Umsatzfrequenz wie **1a** erreicht, wurde ausschließlich für die Dimerisierung von Benzaldehyd optimiert.^[9, 10]

Der große Anwendungsbereich von **1a** ist in Tabelle 2 wiedergegeben. Die Reaktionen wurden bei 21 °C zunächst in

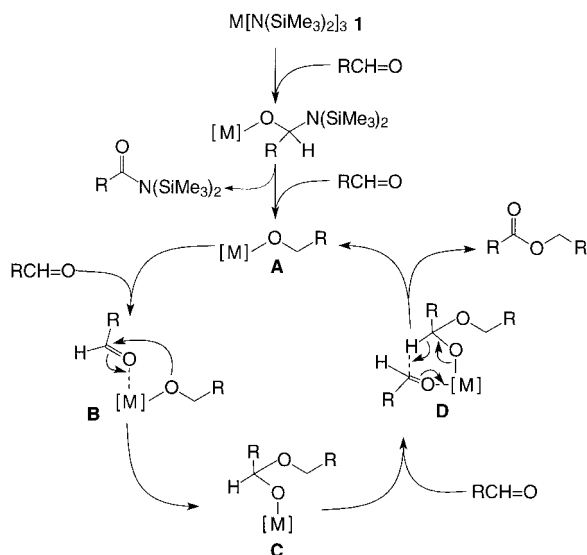
Tabelle 2. Katalytische Tishchenko-Reaktion mit **1a** als Katalysator.

Edukt	Produkt	TOF	Umsatz [%] ^[a]	isolierte Ausb. [%] ^[b]
R = Phenyl		87	98	87
R = 3-Cyclohexenyl		> 1500	quant.	75
R = Cyclohexyl		> 1500	quant.	80
R = 2-Furanyl		2	40	36
R = 1-Propyl		—	quant. ^[c]	45 ^[c,d]
		> 1500	90 ^[e]	85 ^[d]

[a] Analytischer Ansatz (NMR-Experiment): 21 °C, 1 Mol-% Katalysator in C_6D_6 . [b] Präparativer Ansatz: 21 °C, 5 g Edukt, 1 Mol-% Katalysator, kein Solvens. [c] Reaktion von $-78^\circ C \rightarrow RT$. Als Nebenprodukt werden Trimere gebildet. [d] Solvens: 50 mL Pentan/Hexan (1/1). [e] Unbekanntes Nebenprodukt.

$[D_6]$ Benzol mit ca. 1 Mol-% Katalysator durchgeführt, um die Umsatzfrequenz zu bestimmen. Anschließend wurden alle Reaktionen im präparativen Maßstab (5 g Edukt) ohne Lösungsmittel oder in Kohlenwasserstoffen wiederholt, um die isolierte Ausbeute zu ermitteln und die Produkte durch 1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalysen zu charakterisieren. Die Aufarbeitung der Reaktionsansätze gestaltet sich einfach: Bei den solvensfreien Reaktionen kann das Produkt in der Regel im Vakuum leicht transferiert werden; bei der Reaktion von *o*-Phthalaldehyd fällt der Ester analysenrein aus der Reaktionslösung aus. Bemerkenswert sind vor allem die extrem hohen Umsatzfrequenzen für Cyclohexancarbaldehyd und 3-Cyclohexancarbaldehyd. Die Reaktionen verlaufen in der Regel so schnell, daß NMR-spektroskopisch nur noch das Reaktionsprodukt nachgewiesen werden kann. Der Katalysator in der Reaktionslösung ist auch nach Tagen noch aktiv. So kann eine abgeklungene Reaktion nach längerer Zeit einfach durch die Zugabe von neuem Edukt wieder gestartet werden. Ferner ist die Eignung von **1a** für die Dimerisierung von Furfural hervorzuheben, weil bisher bei dieser Reaktion mit Aluminium-^[3a] oder Tetracarbonylferratkatalysatoren^[5d] keine oder nur extrem niedrige Ausbeuten erzielt konnten. Während **1a** die Dimerisierung von Aldehyden ohne oder mit einem α -H-Atom schnell und in hohen Ausbeuten katalysiert, werden bei der Umsetzung von Butanal bei 21 °C nur höhere Kupplungsprodukte gebildet.^[3b, 11] Startet man die Reaktion bei $-78^\circ C$, entstehen Buttersäurebutylester und 2-Ethyl-1,3-hexandiolmonobuttersäureester als dimeres bzw. trimeres Produkt in annähernd gleichem Verhältnis.^[11a]

Um einen vorläufigen Reaktionsmechanismus aufzustellen, wurde die Dimerisierung von Benzaldehyd genauer untersucht. 1H -NMR- und GC/MS-Studien ergeben, daß am Anfang der Reaktion von **1** Bis(trimethylsilyl)amin und Benzoesäurebis(trimethylsilyl)amid abgespalten werden und sich wahrscheinlich als katalytisch aktive Spezies ein Lanthanoidalkoxid **A** bildet (Schema 1). Untersuchungen mit der paramagnetischen Verbindung **1b** im katalytischen und stöchiometrischen Maßstab ergeben, daß alle drei Amidgruppen ohne signifikante Induktionszeit abgespalten werden und im 1H -NMR-Spektrum Signale auftreten, die auf eine $SmOCH_2$ -Gruppe schließen lassen. Es ist anzunehmen, daß es sich bei der katalytisch aktiven Spezies um dieselbe oder eine ähnliche Verbindung handelt, die bei der Tishchenko-Reaktion mit $[(C_5Me_5)_2LaCH(SiMe_3)_2]$ entsteht.^[5a] Diese Hypothese wird von folgenden Befunden unterstützt: 1) Mit **1a** werden ähnliche Ausbeuten erzielt wie mit $[(C_5Me_5)_2LaCH(SiMe_3)_2]$, das im übrigen wesentlich schwieriger herzustellen ist. 2) Beide Katalysatoren können während der Reaktion ihre gesamte ursprüngliche Ligandenhülle austauschen. 1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen ergeben jedoch, daß bei der Reaktion von **1b** mit stöchiometrischen Mengen an Benzylalkohol oder Benzaldehyd unterschiedliche Verbindungen entstehen. Kinetische Untersuchungen zeigen, daß sich $1/[Edukt]$ linear zur Reaktionszeit verhält, d.h. eine Reaktion zweiter Ordnung bezüglich des Edukts vorliegt. Eine derartige Kinetik wurde bereits früher für die durch Aluminiumalkoxide katalysierte Dimerisierung von Benzaldehyd festgestellt.^[9] Vermutlich koordiniert **A** ein



Schema 1. Vorgeschlagener Mechanismus der $M[N(SiMe_3)_2]_3$ -katalysierten Tischtschenko-Reaktion.

Eduktmolekül ($\rightarrow B$), und es kommt zum Alkoxidtransfer ($\rightarrow C$) (Schema 1). An **C** lagert sich ein zweites Eduktmolekül an, so daß in einem möglicherweise geschwindigkeitsbestimmenden Schritt^[9] dann ein Hydridtransfer ($\rightarrow D$) erfolgt.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß aufgrund der hohen Lewis-Acidität und der leichten Austauschbarkeit der Ligandensphäre die homoleptischen Bis(trimethylsilyl)amide der Lanthanoide eine neue Klasse von Tischtschenko-Katalysatoren darstellen, die sich durch eine Reihe praktischer Vorteile wie bequeme Zugänglichkeit (z. T. käuflich), preiswerte Zentralmetalle, extrem hohe Aktivitäten (unseres Wissens gibt es keine aktiveren Katalysatoren) und hohe Beständigkeit der Katalysatorlösungen auszeichnen. Diese Vorteile lassen uns hoffen, daß **1**, welches bereits heute zu den Standardreagentien in der Organolanthanoidchemie gehört, eine weite Verbreitung als Tischtschenko-Katalysator finden wird.

Experimentelles

Reaktionen im NMR-Maßstab: In ein NMR-Röhrchen werden ca. 0.015 mmol **1** unter Schutzgas eingewogen. Dazu kondensiert man ca. 0.7 mL $[D_6]$ Benzol und friert diese Mischung bei $-196^\circ C$ ein. Auf die feste Mischung gibt man mit einer Spritze 1.5 mmol des Edukts und friert dann die gesamte Probe bei $-196^\circ C$ ein. Zur Bestimmung der Reaktionskinetik wird die Probe erst vor der Einführung in den Kern des NMR-Geräts (t_0) aufgetaut und vermischt. Das Verhältnis zwischen Edukt (Produkt) und Katalysator wird durch Integration aller $-CHO(-CH_2O)-$ sowie $-N(SiMe_3)_2$ -Signale und anschließenden Vergleich genau bestimmt. Die $N(SiMe_3)_2$ -Signale werden dann als interner Standard für die Kinetikmessung verwendet.

Reaktionen im präparativen Maßstab: a) Solvensfrei: Unter Schutzgas werden 5 g des Edukts unter Rühren direkt zum Katalysator (1 Mol-%) gegeben, der sich in einem temperierten Kolben befindet. Es tritt in der Regel eine exotherme Reaktion ein. Nach einem Tag destilliert man das Reaktionsprodukt ab. b) In Lösung: Der Katalysator (1 Mol-%) und 5 g des Edukts werden in je 25 mL eines Pentan/Hexan-Gemisches (1/1) gelöst. Die Eduktlösung wird dann mit der Katalysatorlösung in einem

temperierten Kolben vereinigt. Nach einem Tag destilliert man das Reaktionsprodukt ab.

Eingegangen am 26. Januar 1998 [Z11402]

Stichwörter: Aldehyde • Homogene Katalyse • Lanthanoide

- [1] a) L. Claisen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, 20, 646–650; b) W. Tischtschenko, *Chem. Zentralbl.* **1906**, 77, I, 1309.
- [2] a) E. G. E. Hawkins, D. J. G. Long, F. W. Major, *J. Chem. Soc.* **1955**, 1462–1468, zit. Patente; b) F. R. Frostick, B. Phillips (Union Carbide & Carbon Corp.), US-A 2716123, **1953** [*Chem. Abstr.* **1953**, 50, 7852f].
- [3] a) W. C. Child, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, 47, 789–807; b) F. J. Villani, F. F. Nord, *ibid.* **1947**, 69, 2605–2607; c) L. Lin, A. R. Day, *ibid.* **1952**, 74, 5133–5135.
- [4] P. R. Stapp, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 1433–1434.
- [5] a) S. Onozawa, T. Sakakura, M. Tanaka, M. Shiro, *Tetrahedron* **1996**, 52, 4291–4302; b) K.-I. Morita, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *Organometallics* **1993**, 12, 3748–3752; c) T. Ito, H. Horino, Y. Koshiro, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 504–512; d) M. Yamashita, T. Ohishi, *Appl. Organomet. Chem.* **1993**, 7, 357–361.
- [6] D. C. Bradley, J. S. Ghorta, F. A. Hart, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1021–1023.
- [7] Übersicht: R. Anwander, *Top. Curr. Chem.* **1996**, 179, 33–112.
- [8] D. A. Evans, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6447–6449.
- [9] Y. Ogata, A. Kawasaki, *Tetrahedron* **1969**, 25, 929–935.
- [10] $Al(OCH_2Ph)_3$ ist als Katalysator speziell für die Dimerisierung von Benzaldehyd um den Faktor Zehn schneller als $Al(OiPr)_3$, weil hier am Metall bereits alle OiPr- durch OCH_2Ph -Gruppen ersetzt sind.^[9] Die Annahme, $Al(OCH_2Ph)_3$ sei generell schneller als $Al(OiPr)_3$, kann deshalb nicht verallgemeinert werden. Für unsere Vergleichsstudien waren wir aber nicht an Spezialreaktionen, sondern an einer breiten Anwendung interessiert. Hierfür wird der Literatur zufolge fast ausschließlich $Al(OiPr)_3$ als Katalysator verwendet.^[3, 11a]
- [11] a) G. Fouquet, F. Merger, R. Platz, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1591–1601; b) G. M. Villacorta, J. San Filippo, Jr., *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 1151–1154.

Kleine Kaliumcluster**

Andreas Kornath,* Ralf Ludwig und Anja Zoerner

Die Untersuchung ligandenfreier Metallcluster ist zum Studium des Übergangs zwischen einzelnen Atomen und makroskopischen Partikeln ideal. Es wird vermutet, daß die Eigenschaften kleiner Metallcluster für das Verständnis grundlegender Katalysemechanismen sowie vieler chemischer Umwandlungen wichtig sind.^[1] Trotz beträchtlicher Bemühungen sind die Strukturen kleiner Metallcluster größtenteils unbekannt,^[2, 3] was an den enormen experimentellen Schwierigkeiten auf diesem Gebiet liegt. Sogar die Generierung und Isolierung der kleinsten Spezies erfordert einen

[*] Dr. A. Kornath, Dr. R. Ludwig, Dipl.-Chem. A. Zoerner
Anorganische Chemie, Fachbereich Chemie der Universität
Otto-Hahn-Straße 6, D-44221 Dortmund
Fax: (+49) 231-755-3797
E-mail: kornath@citrin.chemie.uni-dortmund.de

[**] Beiträge zur Raman-Matrix-Isolations-Spektroskopie, 7. Mitteilung. Wir danken Prof. Dr. R. Minkwitz und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit. – 6. Mitteilung: A. Kornath, *J. Mol. Spectrosc.* **1998**, 188, 63–67.