

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

Edukt molekül ($\rightarrow B$), 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 Organolanthoidchemie 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 [Z 11402]

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. Ghora, 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 Fillipo, 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 Metalcluster für das Verständnis grundlegender Katalysemechanismen sowie vieler chemischer Umwandlungen wichtig sind.^[1] Trotz beträchtlicher Bemühungen sind die Strukturen kleiner Metalcluster 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.

immensen experimentellen Aufwand.^[4] Die Zahl der Rechnungen und Vorhersagen in dieser Dekade steigt allerdings infolge der zunehmend verfügbaren Rechenkapazität explosionsartig. Hauptsächlich Alkalimetallcluster werden in theoretischen Arbeiten untersucht, aber die Isolierung zweiatomiger Spezies steht bislang noch aus.

Eine vereinfachte Methode zur Generierung zweiatomiger Kaliummoleküle wurde bei Experimenten zur Simulation von Phänomenen in der Stratosphäre entwickelt. Die Apparatur besteht aus einer regulären Niederdruck-Plasma-Röhre, die mit einem Kryostaten verbunden ist.^[5] Die Metallprobe wird durch ein Mikrowellen-induziertes Niederdruck-Krypton-Plasma gesputtert und sofort auf der Kaltfläche (15 K) ausgefroren. Nach einstündigem Ablagern entsteht ein blauer Film gefrorenen Kryptons mit Kaliummolekülen. In Abbildung 1 ist das Raman-Spektrum der Kryptonmatrix mit zweiatomigen Kaliummolekülen gezeigt. Die Frequenz der

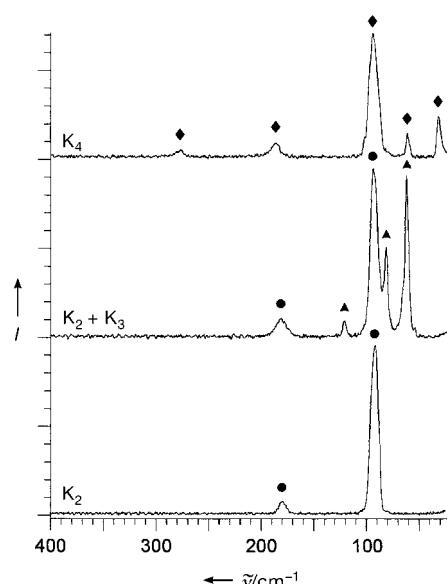


Abb. 1. Raman-Matrix-Spektren von K_2 und K_4 sowie einem Gemisch aus K_2 und K_3 in Krypton bei 15 K (experimentelle Bedingungen: 100 μ m Schichtdicke, Laserwellenlänge 514.5 nm, Laserleistung 125 mW, Auflösung 0.6 cm^{-1}). I = Intensität. ●: Banden von K_2 , ▲: von K_3 , ◆: von K_4 .

Grundschwingung bei 91.0 cm^{-1} stimmt gut mit der bei Experimenten in der Gasphase gemessenen (92.0 cm^{-1}) sowie mit der durch Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen erhaltenen Frequenz überein (siehe Tabelle 1).^[6] Überraschend bildet sich beim Mikrowellen-Sputtern effizient die zweiatomige Spezies. Beim thermischen Verdampfen unter ähnlichen Bedingungen (ca. 80 °C) würden mehr als 99 % Kaliumatome entstehen.^[7] Dies wurde experimentell verifiziert: Es entstanden rote Matrices aus Kaliumatomen, die keine molekularen Spezies enthielten. Diese Experimente bestätigten ebenfalls, daß die blaue Farbe der beim Sputtern erhaltenen Kryptomatrix von Kaliummolekülen und nicht von solvatisierten Elektronen bedingt wird, die in Lösungen von Alkalimetallen in aprotischen Solventen vorhanden sind.

Die blaue Farbe der Kaliummoleküle ist der erste sichtbare Unterschied beim Übergang von Kaliumatomen zum metallischen Material. Bei Untersuchungen diffusionskontrollierter

Tabelle 1. Experimentelle und mit Dichtefunktionalrechnungen erhaltene Raman-Frequenzen [cm^{-1}] sowie Schwingungsmoden von K_2 , K_3 und K_4 .

K_n	DFT ^[a]	Exp.	Zuordnung
K_2	90.0	91.0	$\nu (K_2)$
K_3	57.2	181.5	$2\nu (K_2)$
	58.9	(61.0)	$\delta (K_3)$
	83.0	61.0	$\delta (K_3)$
K_4	31.2	81.5	$\nu (K_3)$
	60.0	120.0	$2\delta (K_3)$
	92.4	30.0	$\delta (K_4)$
		61.5	$\delta (K_4)$
		93.0	$\nu (K_4)$
		185.0	$2\nu (K_4)$
		276.0	$3\nu (K_4)$

[a] DFT-Rechnungen mit Slater-Austauschfunktional und lokalem Spin-Dichte-Korrelations-Funktional von Vosko, Wilk und Nusair (SVWN5)^[10] und dem Basissatz LANL2DZ,^[11] durchgeführt mit dem Gaussian-94-Programmpaket.^[16]

Clusterreaktionen,^[8] die beim Erwärmen der Krypton-Matrizes über deren Diffusionstemperaturen stattfinden, konnte weiterhin festgestellt werden, daß zwei relativ beständige Cluster existieren. Der erste ist der zweiatomige Kaliumcluster, der verhältnismäßig langsam unter Bildung des zweiten stabilen, aus vier Kaliumatomen bestehenden Clusters reagiert (Abb. 1). Weiteres Tempern der Matrix führte zur Abscheidung von silberglänzendem metallischem Kalium. Um den dreiatomigen Cluster zu erhalten, der bereits ESR-spektroskopisch nachgewiesen wurde,^[9] stellten wir eine Mischung aus ein- und zweiatomigen Kaliumclustern her und temperten diese. Während der Clusterreaktionen nahmen zuerst die Intensitäten der K_2 -Linien in den Raman-Spektren ab und gleichzeitig traten drei weitere Linien auf (Abb. 1), die dem Trimer zugeordnet wurden. Zwei dieser Linien verschwanden vollständig beim weiteren Tempern (die dritte Linie wurde dem K_4 -Cluster zugeordnet). Kurz vor dem Abscheiden von Kalium enthielt das Raman-Spektrum ausschließlich die Linien von K_4 ohne Anzeichen für das Vorliegen größerer Cluster.

Die schwingungsspektroskopischen Daten ermöglichen eine zuverlässige Bestimmung der Clustergeometrie mit quantenmechanischen Rechnungen. Für die Auswahl einer geeigneten theoretischen Methode für Cluster haben wir die Ergebnisse von Rechnungen mit unterschiedlichen Basissätzen für Alkalimetalldimere verglichen: Hartree-Fock(HF)-, Moeller-Plesset(MP2)- und zwei DFT-Rechnungen (B3LYP und SVWN5). Die HF- und MP2-Rechnungen lieferten Schwingungsfrequenzen, die beträchtlich von den experimentell in der Gasphase erhaltenen Werten abweichen (bis zu 10 %). Die SVWN5-Methode mit einem modifizierten LANL2DZ-Basisatz (zusätzliche Polarisations- und diffuse Funktionen) lieferte schließlich Abweichungen von 1–2 % von den experimentellen Werten.^[10, 11] Die sorgfältige Auswahl der Rechenmethode ist von großer Bedeutung, da Diskrepanzen für größere Cluster bestehen bleiben und zu inkonsistenten Ergebnissen führen, was bereits diskutiert wurde.^[12] Die gemessenen Frequenzen und die Symmetrien der Cluster, die mit den spektroskopischen Auswahlregeln bestimmt wurden, stimmen mit den in Tabelle 1 aufgeführten berechneten Daten gut überein (Abb. 2).

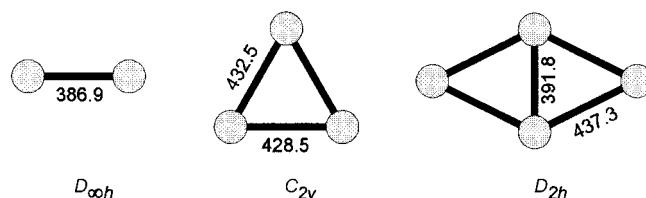


Abb. 2. Symmetrien und Bindungslängen von K_2 , K_3 und K_4 .

Die Schwingungsfrequenz und die Bindungslänge von K_2 (386.9 pm), die um 15 % kürzer ist als der K-K-Abstand im kubisch innenzentrierten Kalium (454.4 pm),^[13] weisen auf das Vorliegen einer einfachen σ -Bindung hin. Daher sollte die Bindungsart im Dikalium Ähnlichkeiten mit zweiatomigen Nichtmetallmolekülen aufweisen. Dies ist nach der klassischen Valenzbindungstheorie (Überlappung von zwei 4s-Orbitalen) zu erwarten. Es wurde allerdings schon bei früheren theoretischen Arbeiten eingewendet, daß diese Art von Bindungen durch die inneren Elektronen beeinflußt werden.^[14] Durch einen Vergleich der mit den verschiedenen theoretischen Methoden erhaltenen Ergebnisse konnten wir in Übereinstimmung mit früheren Vorhersagen feststellen, daß eine Polarisation der inneren Elektronen eine zusätzliche Kontraktion (CVP, contraction via polarisation) der Einfachbindung bewirkt (Abb. 3).^[14] Der Beitrag dieses CVP-Effektes zu einer klassischen Einfachbindung liegt für Dikalium

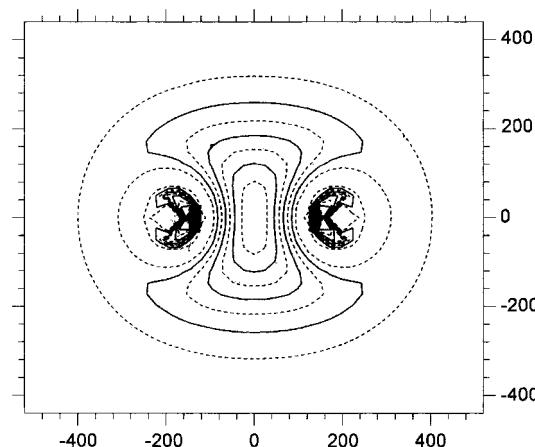


Abb. 3. Konturlinien-Diagramm der Elektronendichte $\rho(r)$ von K_2 im Grundzustand ($1\Sigma_g^+$). Skalierung in pm.

bereits in der Größenordnung von 8 % und tritt auch bei den K_3 - und K_4 -Clustern auf. Daher sind die drei- und vieratomigen Kaliumcluster im Unterschied zu den Vorgersagen der ohne Berücksichtigung von CVP durchgeführten Rechnungen existent.^[15] Faßt man alle experimentellen Ergebnisse sowie die Ergebnisse der Rechnungen zusammen, so scheint nach dem jetzigen Stand die CVP-bedingte Bindungsverstärkung eine signifikante Rolle bei der Bildung von Clustern zu spielen.

Eingegangen am 29. Dezember 1997 [Z11300]

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Cluster • Kalium • Matrixisolierung • Raman-Spektroskopie

- [1] M. F. Jarrold, *Science* **1991**, *252*, 1085–1092.
- [2] G. Schmid, *Clusters and Colloids*, VCH, Weinheim, **1994**, 12–33.
- [3] D. Voss, *Science* **1996**, *273*, 751.
- [4] V. E. Bondybey, A. M. Smith, J. Agreiter, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2113–2134, zit. Lit.
- [5] A. Kornath, *J. Raman Spectrosc.* **1997**, *28*, 9–14.
- [6] W. J. Tango, J. K. Link, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 4264–4268.
- [7] M. Lapp, L. P. Harris, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1966**, *6*, 169–179.
- [8] A. Kornath, N. Hartfeld, *J. Mol. Spectrosc.* **1997**, *183*, 336–340.
- [9] G. A. Thompson, D. M. Lindsay, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 959–968.
- [10] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [11] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310.
- [12] V. Bonacic-Koutecky, P. Fantucci, J. Koutecky, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1035–1108.
- [13] F. Simon, E. Vöhsen, *Naturwissenschaften* **1927**, *15*, 398.
- [14] W. Müller, J. Flesch, W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3297–3310.
- [15] H. Stoll, J. Flad, E. Golka, T. A. Krüger, *Surf. Sci.* **1981**, *106*, 251–257.
- [16] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, *GAUSSIAN 94* (Revision A.1), Gaussian, Pittsburgh (PA), USA, **1995**.

Der erste spezifische Ti^{IV} -Protein-Komplex mit potentieller Bedeutung für die Antitumorwirkung von Titanocenen**

Hongzhe Sun, Hongyan Li, Richard A. Weir und Peter J. Sadler*

Die Biochemie von Titanverbindungen ist unter anderem interessant, weil gegenwärtig die beiden Titankomplexe $[Ti^{IV}(bzac)_2(OEt)_2]$ und $[Ti^{IV}Cp_2Cl_2]$ ^[1, 2] in klinischen Untersuchungen auf ihre Verwendbarkeit als Antitumorwirkstoffe getestet werden und Verbindungen mit ^{45}Ti -Isotopen als Radiopharmazeutika potentiell verwendbar sind (Hbzac = 1,3-Diphenyl-1,3-propandion).^[3] Da Titan-Ionen in großen Mengen in verschiedenen Materialien enthalten sind, z. B. in TiO_2 , können sie auf vielen Wegen in lebende Systeme gelangen. Dennoch ist sehr wenig über die Biochemie von Titanverbindungen bekannt. In der Literatur finden sich keine Hinweise auf spezifisch an Proteine gebundene Titan-

[*] Prof. Dr. P. J. Sadler, Dr. H. Sun, H. Li, R. Weir
Department of Chemistry
University of Edinburgh
West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ (Großbritannien)
Fax: (+44) 131-650-6452
E-mail: p.j.sadler@ed.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom Biotechnology und Biological Sciences Research Council, dem Engineering and Physical Sciences Research Council und dem Scottish Higher Education Funding Council unterstützt. Wir danken GlaxoWellcome für ein Stipendium (H. S.) und dem Committee of Vice-Chancellors and Principals of the Universities of the United Kingdom für den Overseas Research Student Award (H. L.).