

meren Spiropyrane, die über das photochemisch erzeugte offene Merocyanin äquilibrieren. Theoretische Betrachtungen stützen diese Schlußfolgerung: Nach den Ergebnissen von CNDO/S-Rechnungen hat das (2*S*,3*R*)-Isomer zwei angeregte Zustände bei 285 und 253 nm mit Rotationsstärken von -15 bzw. -29×10^{-40} cgs Einheiten. Die entsprechenden Werte des (2*R*,3*R*)-Isomers betragen 7 und 33×10^{-40} cgs Einheiten, d. h. die chiroptischen Eigenschaften sind, wie erwartet, pseudoenantiomer. Die positive Amplitude der 250-nm-Bande ist dann ein Maß für den Diastereomerenüberschuß von (2*R*,3*R*)- über (2*S*,3*R*)-2. In den Spektren ① und ②, mit ihrem experimentell bestimmten 23%igen *de* von (2*S*,3*R*)- über (2*R*,3*R*)-2, ist diese Bande negativ.

Optisch aktive Spiropyrane könnten als chiroptische Schalter technische Anwendung finden.^[9] Die Merocyaninform, die in einer Polymermatrix stabilisiert werden kann,^[11] hat andere chiroptische Eigenschaften als die Spiroform. Die Information bezüglich des Zustandes der Verbindung („offen“ oder „geschlossen“) läßt sich durch nicht-destruktive Verfahren ermitteln, z. B. durch Messung der optischen Rotation oder der Elliptizität. Dank ihrer Chiralität könnten optisch aktive Spiropyrane auch als photochemisch schaltbare chirale Dotierungsmittel in Flüssigkristallen nützlich sein.^[10]

Ein anderer Schaltmechanismus könnte die temperaturabhängige Inversion der Diastereomerenzusammensetzung nutzen^[11] („Diastereomeren-Schalter“). Wird das bei Raumtemperatur vorliegende Diastereomeren-Gleichgewicht bei Temperaturen unterhalb von -40°C eingefroren, kann durch Bestrahlen mit UV-Licht die Diastereomerenzusammensetzung geändert und dadurch Information gespeichert werden. Zum Lesen läßt sich jede chiroptische Eigenschaft, z. B. die optische Rotation außerhalb der Absorptionsbande der beiden Diastereomere, nutzen. Die Information ist photochemisch stabil gespeichert, d. h. sie kann nicht durch Belichten mit sichtbarem Licht, sehr wohl aber durch einfaches Erwärmen gelöscht werden. Im vorliegenden Beispiel ist dieses Verfahren noch auf Temperaturen unter -40°C beschränkt, durch geeignete Strukturvariation sollte sich dieses Diastereomeren-Gleichgewicht in technisch interessante Temperaturbereiche verschieben lassen.

Experimentelles

2: 290 mg (1.7 mmol) **4** werden in 6 mL wasserfreiem Methanol und 0.7 mL Triethylamin unter Stickstoff gelöst. Eine Lösung von **3** (**5**) (370 mg, 1.7 mmol) in 6 mL wasserfreiem Methanol wird in einer Portion zu der Benzaldehydlösung **4** gegeben, und es wird 4 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand zweimal säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60; Essigsäureethylester/Ethanol 6:1) ($R_f = 0.45$). Ausbeute: 260 mg (44%). – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 0.72$ (t, 3 H; H-13), 0.79 (t, 3 H; H-13*), 1.20–1.22 (m, 2 H; H-12*), 1.23 (s, 3 H; H-10), 1.26 (s, 3 H; H-10*), 1.48–1.53 (m, 4 H; H-12, H-11*), 1.83–1.87 (m, 2 H; H-11), 2.66 (s, 3 H; H-9), 2.75 (s, 3 H; H-9*), 6.03–6.07 (t, $^3J = 3.1$ Hz, 2 H; H-3', H-3''), 6.57 (dd, $^3J = 8.1$, $^4J = 1.0$ Hz, 1 H; H-7), 6.61 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1 H; H-7*), 6.80–6.84 (m, 3 H; H-5, H-5*, H-8*), 6.87 (dd, $^3J = 9.0$, $^4J = 0.5$ Hz, 1 H; H-8'), 7.07–7.08 (ddd, 1 H; H-6*), 7.13–7.21 (m, 5 H; H-4, H-4*, H-4', H-4'', H-6), 8.03 (dd, $^3J = 9.0$, $^4J = 2.8$ Hz, 1 H; H-7*), 8.06 (dd, $^3J = 9.0$, $^4J = 2.8$ Hz, 1 H; H-7), 8.12 (d, $^4J = 2.8$ Hz, 1 H; H-5*), 8.15 (d, $^4J = 2.8$ Hz, 1 H; H-5'). * = 2*S*,3*R*-Spiropyran. $^{13}\text{C-NMR}$ (*S*,*R*-Form, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 14.2$ (C-13), 17.5 (C-10), 17.7 (C-12), 28.6 (C-9), 39.3 (C-11), 56.3 (C-3), 107.4 (C-7), 107.7 (C-2), 115.6 (C-8'), 119.4 (C-5), 119.6 (C-4a'), 122.1 (C-3), 123.0 (C-5'), 123.4 (C-6), 125.9 (C-7), 128.1 (C-4), 128.8 (C-4'), 134.2 (C-3a), 141.4 (C-6'), 149.0 (C-7a), 160.3 (C-8a'); (*R*,*R*-Form, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 14.8$ (C-13), 17.9 (C-12), 22.9 (C-10), 27.7 (C-9), 37.1 (C-11), 54.2 (C-3), 105.5 (C-2), 107.3 (C-7), 115.6 (C-8'), 119.3 (C-4a'), 119.9 (C-5), 122.0 (C-6), 122.7 (C-3), 123.1 (C-5'), 125.9 (C-7), 127.5 (C-4'), 128.0 (C-4), 137.1 (C-3a), 141.4 (C-6'), 147.7 (C-7a), 159.6 (C-8a'). MS (EI, 70 eV): m/z (%): 350 (24) [M^+], 308 (44), 200 (42), 158 (100). Die CD-Spektren wurden mit einem AVIV-CD-Spektrometer 62A DS aufgenommen, das mit einem thermostatisierbaren Tieftemperatur-einsatz versehen war. Die Proben von **2** wurden mit 4 W und einem 254-nm-Filter oder mit 150 W und einem > 530 -nm-Filter bestrahlt.

Eingegangen am 14. November 1996 [Z 9768]

Stichworte: Chiralität · Circular dichroismus · Molekulare Schalter · Spiropyrane

- [1] R. Gugliemetti in *Photochromism. Molecules and Systems* (Hrsg.: H. Dürr, H. Bouas-Laurent), Elsevier, Amsterdam 1990, Kap. 8 und 23.
- [2] A. Miyashita (Otsuka Kagaku Kabushiki Kaisha) JP 78977/93, 1993; EP 0 640 605 A1 [*Chem. Abstr.* 1995, 122, 160490a].
- [3] I. Gruda, R. M. Leblanc, *Can. J. Chem.* 1976, 54, 576–580.
- [4] I. Gruda, R. M. Leblanc, J. Sochanski, *Can. J. Chem.* 1978, 56, 1296–1301.
- [5] L. Eggers, V. Buß, *Liebigs Ann.* 1996, 979–983.
- [6] S.-R. Keum, K.-B. Lee, P. M. Kazmeier, R. A. Manderville, E. Buncel, *Magn. Reson. Chem.* 1992, 30, 1128–1131.
- [7] L. Eggers, K. Kolster, V. Buß, *Chirality*, im Druck.
- [8] L. Eggers, V. Buß, G. Henkel, *Angew. Chem.* 1996, 108, 973–975; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 870–872.
- [9] E. W. Meijer, B. L. Feringa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1993, 235, 169–180.
- [10] G. Solladie, R. G. Zimmermann, *Angew. Chem.* 1984, 96, 338–349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984, 23, 348–359.
- [11] Die wellenlängen- und lösungsmittelabhängige Diastereomerenumwandlung eines dissymmetrischen Alkens wurde kürzlich beschrieben: W. F. Jager, J. C. de Jong, B. de Lange, N. P. M. Huck, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Angew. Chem.* 1995, 107, 346–349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 348–351.

Selbstorganisation von Nanokristalliten zu einer Überstruktur mit Halbleitereigenschaften**

Lucy Cusack, Rosalba Rizza, Alexander Gorelov und Donald Fitzmaurice*

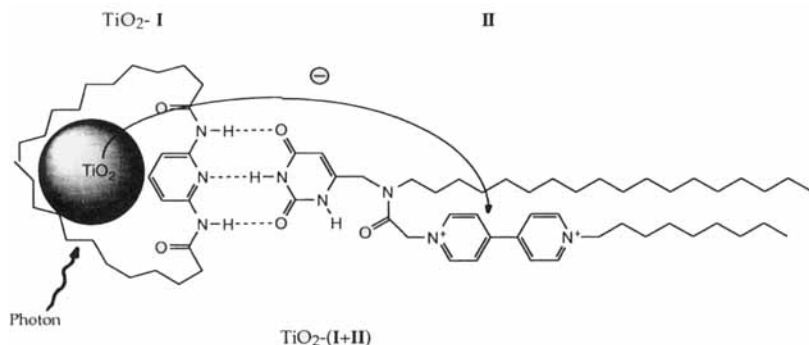
Professor David A. Brown zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Selbstorganisation von Nanokristalliten und Molekülen in Lösung unter Bildung komplexer Nanostrukturen ist ein wichtiges Ziel der Materialwissenschaften.^[1] So ist die Aggregation von nanometerdimensionierten Funktionseinheiten in Lösung zu „programmieren“. Ein wichtiges Zwischenziel ist die Selbstorganisation von Nanokristalliten unter Bildung regelmäßiger Anordnungen oder Überstrukturen in Lösung.^[2–4] Tatsache ist, daß die Möglichkeiten zur Selbstorganisation von Molekülen in Lösung bereits auf einem weit aus höheren Entwicklungsstand sind.^[5] Wir beschreiben hier die durch Erkennung gesteuerte Selbstorganisation von TiO_2 -Nanokristalliten in Lösung unter Bildung einer Überstruktur, wobei eine Methode verwendet wird, die ein hohes Anwendungspotential aufweist.

Die Selbstorganisation von Komplexen aus einem Nanokristallit und einem Molekül ist bekannt.^[6, 7] In diesen Komplexen, die auch als Heterosupramoleküle bezeichnet werden, bleiben die intrinsischen Eigenschaften des Nanokristallits und des Moleküls erhalten. Darüber hinaus hat das Heterosupramolekül eine ihm eigene Funktion. Beim Heterosupramolekül TiO_2 -(**I** + **II**) (Schema 1) ist es z. B. der lichtinduzierte Elektronentransfer.^[7] Um TiO_2 -(**I** + **II**) zu erhalten, wird eine kolloidale Dispersion von TiO_2 -Nanokristalliten in Gegenwart des Stabilisators **I** hergestellt (TiO_2 -**I**).^[8, 9] Bei Zugabe von **II** wird dieses von TiO_2 -**I** erkannt und unter Bildung von TiO_2 -(**I** + **II**) gebunden.^[7]

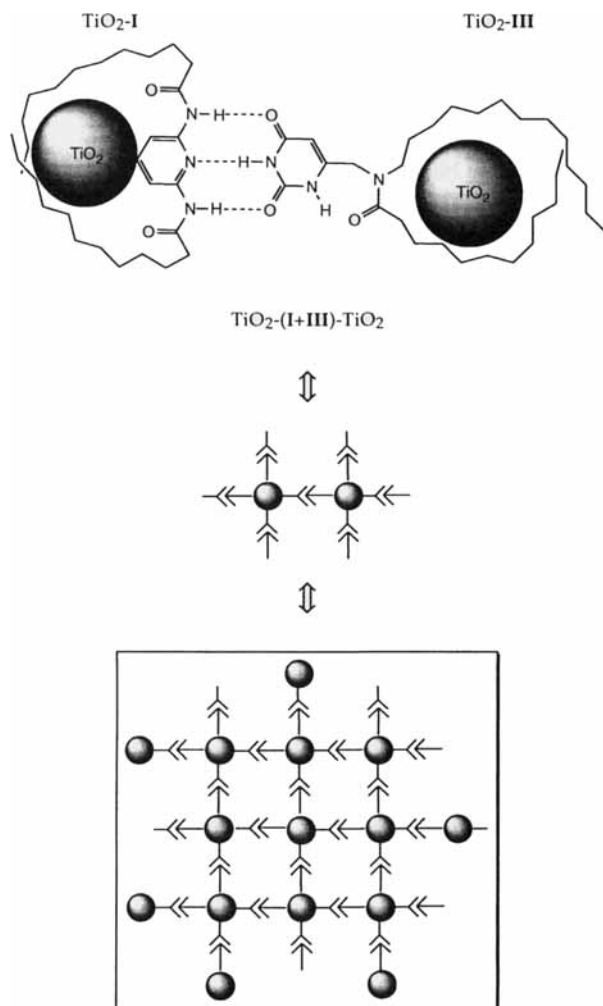
[*] Dr. D. Fitzmaurice, L. Cusack, R. Rizza, A. Gorelov
Department of Chemistry, University of Dublin
Belfield, IRL-Dublin 4 (Irland)
Telefax: Int. + 1/706-2127
E-mail: dfitz@macollamh.ucd.ie

[**] Diese Arbeit wurde durch das Joule-III-Programm der Kommission der Europäischen Union (Projekt JOR3-CT93-0107) sowie von Forbairt (Projekt SC/95/203) unterstützt.



Schema 1.

Es war zu erwarten, daß zwei geeignet modifizierte Nanokristalle sich erkennen und einander selektiv binden würden (Schema 2). So sollte $\text{TiO}_2\text{-III}$ (eine kolloidale Dispersion von TiO_2 -Nanokristalliten, die in Gegenwart des Stabilisators **III** hergestellt wurde) von $\text{TiO}_2\text{-I}$ erkannt und selektiv gebunden werden. Darüber hinaus sollten sich diese Heterosupermoleküle unter geeigneten Bedingungen zu einer Überstruktur zusammenlagern.



Schema 2. Selbstorganisation von $\text{TiO}_2\text{-(I+III)-TiO}_2$ unter Bildung einer Überstruktur (siehe unten).

In Abbildung 1a sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $\text{TiO}_2\text{-I}$, $\text{TiO}_2\text{-III}$ und $\text{TiO}_2\text{-(I+III)-TiO}_2$ dargestellt.^[6, 9–13] Beim Mischen von $\text{TiO}_2\text{-I}$ und $\text{TiO}_2\text{-III}$ wird $\text{TiO}_2\text{-(I+III)-TiO}_2$ gebildet, und die Signale der Amid-Protonen von $\text{TiO}_2\text{-I}$ bei $\delta = 7.53$ sowie die der Imid-Protonen von $\text{TiO}_2\text{-III}$ bei $\delta = 8.02$ werden tiefelfeldverschoben (nach $\delta = 7.64$ bzw. 8.29). Nach zehn Tagen Alterung sind die Signale der Amid-Protonen von $\text{TiO}_2\text{-I}$ und der Imid-Protonen von $\text{TiO}_2\text{-III}$ nach $\delta = 8.23$ bzw. 9.52 verschoben.

In Abbildung 1b sind die entsprechenden FT-IR-Spektren dargestellt.^[6, 14–21] Beim Mischen von $\text{TiO}_2\text{-I}$ und $\text{TiO}_2\text{-III}$ unter Bildung von $\text{TiO}_2\text{-(I+III)-TiO}_2$ verringert sich die Intensität der Banden bei 3424 und 3395 cm^{-1} ,

die den Amid-Protonen in $\text{TiO}_2\text{-I}$ bzw. den Imid-Protonen des Uracilrings in $\text{TiO}_2\text{-III}$ zuzuordnen sind. Neu auftretende Banden bei 3271 , 3203 und 3061 cm^{-1} sind auf Amid- und Imid-Protonen in $\text{TiO}_2\text{-I}$ bzw. $\text{TiO}_2\text{-III}$ zurückzuführen, die an intermolekulare Wasserstoffbrücken beteiligt sind. Nach zehn Tagen Alterung nimmt die Intensität der Banden der Amid-Protonen in $\text{TiO}_2\text{-I}$ und die der Imid-Protonen in $\text{TiO}_2\text{-III}$ weiter ab, während die neu aufgetretenen Banden intensiver werden.

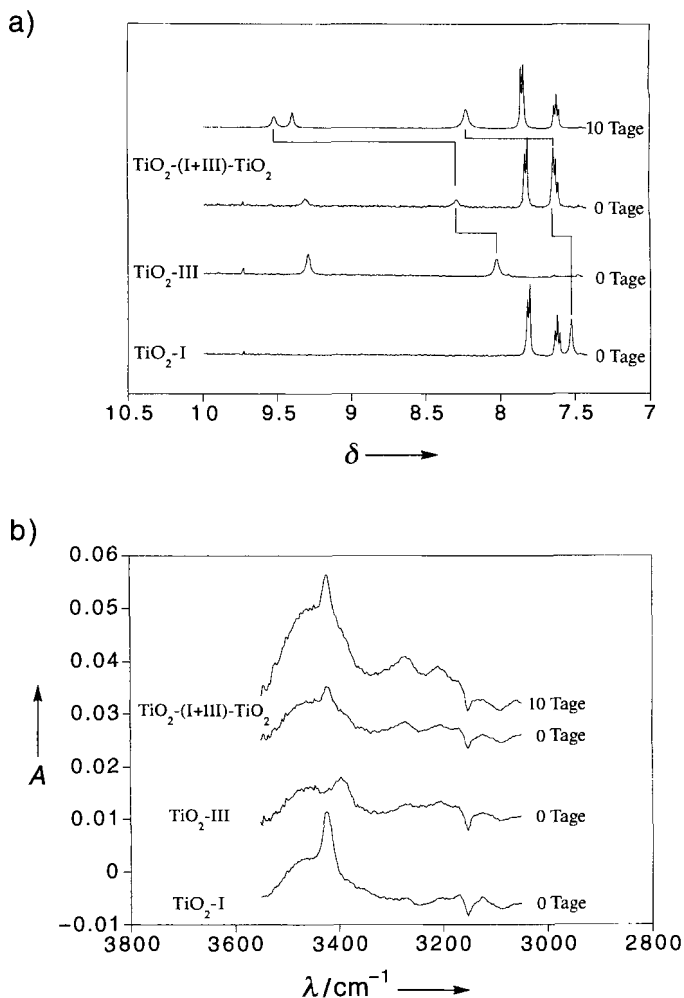


Abb. 1. a) $^1\text{H-NMR}$ - und b) FT-IR-Spektren von $\text{TiO}_2\text{-I}$, $\text{TiO}_2\text{-III}$ und $\text{TiO}_2\text{-(I+III)-TiO}_2$ (1:1(v:v)-Mischung) vor der Alterung und $\text{TiO}_2\text{-(I+III)-TiO}_2$ nach 10 Tagen Alterung im Dunkeln bei 25°C (A = Absorption in willkürlichen Einheiten). Für $\text{TiO}_2\text{-I}$ oder $\text{TiO}_2\text{-III}$ wurde mit spektroskopischen Methoden keine Alterung innerhalb von 10 Tagen festgestellt.

Gemäß der $^1\text{H-NMR}$ - und FT-IR-Untersuchungen führen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen $\text{TiO}_2\text{-I}$ und $\text{TiO}_2\text{-III}$ zu deren Selbstorganisation unter Bildung von $\text{TiO}_2\text{-(I + III)-TiO}_2$ (Schema 2).^[6, 9–21] Die Annahme, daß sich **I** und **II** hauptsächlich an der Oberfläche des TiO_2 -Nanokristallits befinden, wird durch die Tatsache gestützt, daß die Wasserstoffbrückenbindungen nach Tagen gebildet werden und schwächer sind als die, die im Addukt (**I + III**) sofort beim Mischen von **I** und **III** auftreten.^[22]

Der durchschnittliche Durchmesser (Abb. 2a) der in $\text{TiO}_2\text{-I}$, $\text{TiO}_2\text{-III}$ und $\text{TiO}_2\text{-(I + III)-TiO}_2$ vorhandenen Aggregate wurde durch dynamische Lichtstreuung ermittelt. Erwartungsgemäß wurde sowohl bei $\text{TiO}_2\text{-I}$ als auch bei $\text{TiO}_2\text{-III}$ ein gewisses Maß an Aggregation innerhalb von zehn Tagen nachgewiesen. Tatsächlich steigt der durchschnittliche Aggregatdurchmesser bei $\text{TiO}_2\text{-I}$ von anfänglich weniger als 10 auf 50 nm an, bei $\text{TiO}_2\text{-III}$ dagegen von weniger als 10 auf 27 nm. Bei $\text{TiO}_2\text{-(I + III)-TiO}_2$ ist das Ausmaß der Aggregation im selben Zeitraum erheblich größer. Hier wächst der durchschnittliche Aggregatdurchmesser von weniger als 10 auf 260 nm nach drei Tagen und auf mehr als 1000 nm nach zehn Tagen. Gemäß dieser Korrelation sind die Aggregate locker gepackt und die Wachstumskurve steigt stärker als linear an.

In Abbildung 2b sind die elektronenmikroskopischen Aufnahmen (bei niedriger Auflösung) von Proben dargestellt, die aus Dispersionen nach zehn Tagen Alterung (Abb. 2a) erhalten

wurden. Für $\text{TiO}_2\text{-I}$ und $\text{TiO}_2\text{-III}$ wurde in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Lichtstreuungsversuche eine begrenzte Aggregation festgestellt. Bei $\text{TiO}_2\text{-(I + III)-TiO}_2$ tritt allerdings – ebenfalls in Einklang mit den Lichtstreuungsexperimenten – eine erhebliche Aggregation unter Bildung von Mesoaggregaten auf (Durchmesser 500–1500 nm). Dabei sind die Mesoaggregate so locker gepackt, daß sie fraktal zu sein scheinen.

Auch die beschriebenen Lichtstreuungs- und elektronenmikroskopischen Untersuchungen stützen die Annahme, daß Wasserstoffbrücken zwischen $\text{TiO}_2\text{-I}$ und $\text{TiO}_2\text{-III}$ zur Selbstorganisation unter Bildung von $\text{TiO}_2\text{-(I + III)-TiO}_2$ führen (Schema 2). Darüber hinaus ergaben diese Untersuchungen, daß sich die Heterosupermoleküle anschließend zu Mesoaggregaten selbstorganisieren, was voraussetzt, daß sich die Nanokristallite innerhalb der Mesoaggregate ordnen.^[2–5] Tatsächlich wird eine Überstruktur gebildet, wie aus der elektronenmikroskopischen Aufnahme bei mittlerer Auflösung eines Mesoaggregats deutlich wird (Abb. 3a). Aus der entsprechenden Aufnahme bei Hochauflösung in Abb. 3b ist ersichtlich, daß die

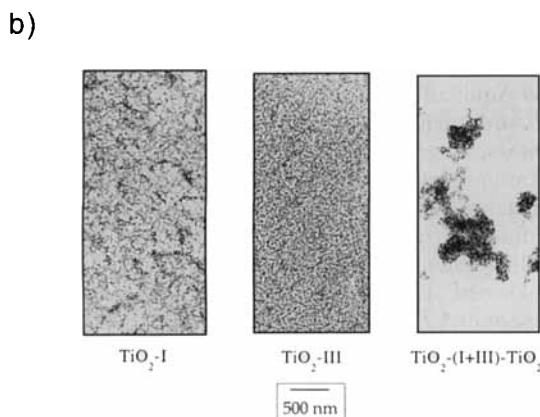
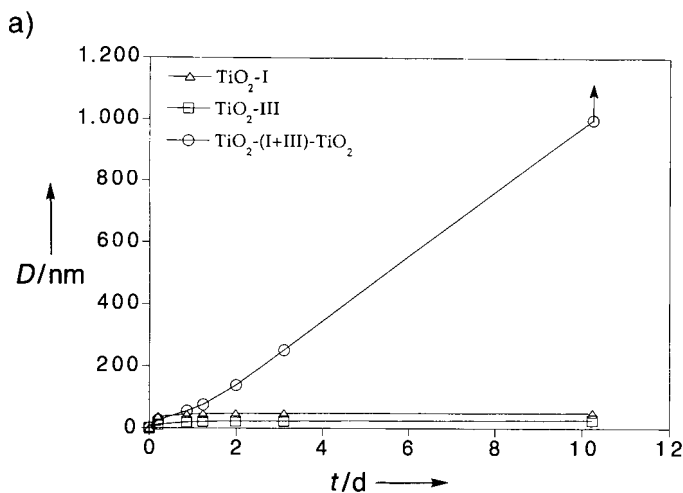


Abb. 2. a) Durchschnittlicher Aggregatdurchmesser (D) bei $\text{TiO}_2\text{-I}$, $\text{TiO}_2\text{-III}$ und $\text{TiO}_2\text{-(I + III)-TiO}_2$ (1:1(v:v)-Mischung) während 10 Tagen Alterung im Dunkeln bei 25°C. b) Elektronenmikroskopische Aufnahmen (bei niedriger Auflösung) von Proben aus (a) nach 10 Tagen Alterung.

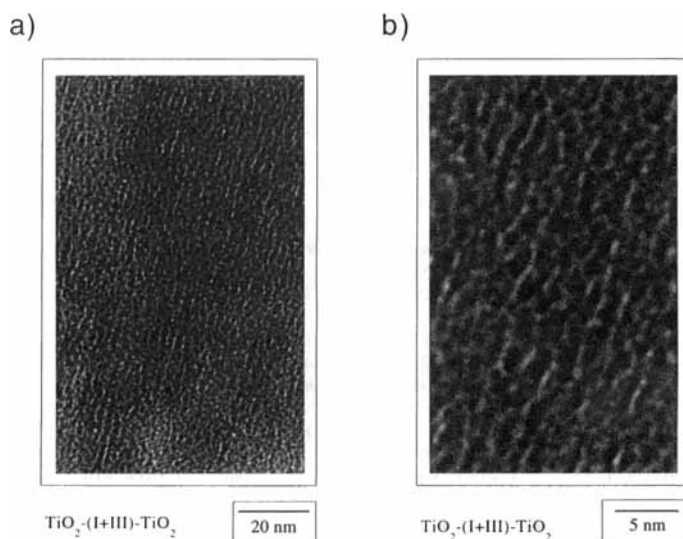


Abb. 3. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen eines Mesoaggregats von $\text{TiO}_2\text{-(I + III)-TiO}_2$ bei a) mittlerer und b) hoher Auflösung; das Mesoaggregat wurde wie in Abbildung 2 beschrieben hergestellt und 10 Tage im Dunkeln bei 25°C gealtert.

Überstruktur aus Nanokristalliten besteht, die Durchmesser von 12 ± 2 Å aufweisen und in Ebenen mit einem Abstand von 6 ± 2 Å organisiert sind. Dies ist in Einklang mit dem Absorptionsbeginn bei 350 ± 10 nm und der Tatsache, daß sich die modifizierten Stabilisatoren **I** und **III** an der Oberfläche der Nanokristallite der Überstruktur befinden.^[22–24]

Die präsentierte Methode, die parallel zur heterosupramolekularen Chemie entwickelt wurde, kann somit ausgedehnt werden auf die Selbstorganisation von Nanokristalliten zu Überstrukturen mit Halbleitereigenschaften.^[1, 6, 7] Gegenwärtig ist unser Ziel, die Methode auf die Selbstorganisation von Nanokristalliten auszuweiten, die aus Metallen, Halbleitern oder einer Mischung aus beiden bestehen, um auch hier Überstrukturen zu erhalten (siehe die kürzlich publizierten Berichte von Murray et al., Mirkin et al. und Alivisatos et al.).^[2–4] Schließlich richtet sich unsere zukünftige Arbeit auf die Selbstorganisation komplexer heterosupramolekularer Strukturen mit unterschiedlichen Funktionen in Lösung.

Experimentelles

¹H-NMR-Spektren wurden bei 25°C mit einem Varian-500-FT-Spektrometer aufgenommen. FT-IR-Spektren wurden bei 25°C mit einem Mattson-Galaxy-3000-FT-Spektrometer aufgenommen (variable Temperaturzelle, CaF₂-Fenster, 0,20 mm Weglänge). Die untersuchten Proben enthielten TiO₂(Anatas)-Nanokristallite (4×10^{-7} mol dm⁻³, durchschnittlicher Durchmesser 12 ± 2 Å, $\lambda_{\text{onset}} = 350 \pm 10$ nm), die in Gegenwart von **I** oder **III** (4×10^{-4} mol dm⁻³) in CDCl₃ vorbereitet wurden. Unter diesen Bedingungen befinden sich mehr als 4/5 von **I** und **III** an der Oberfläche eines Nanokristallits [6]. Die durchschnittlichen Aggregatdurchmesser wurden durch dynamische Lichtstreuung mit einem Malvern-System-4700c-Submicron-Teilchenanalysator ermittelt. Der dynamische Bereich dieses Instruments und die Konzentration des vorhandenen Nanokristalliten ermöglichten die Untersuchung von Aggregaten mit durchschnittlichen Durchmessern von 10 bis etwa 1000 nm. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Proben, die auf graphitbeschichtete Kupfernetze aufgebracht waren, wurden mit einem JEOL-2000-FX-Temscan-Gerät (80 keV) gemacht. Um Änderungen in der Morphologie der Aggregate während der Probenherstellung möglichst zu vermeiden, wurden die üblichen Vorsichtsmaßnahmen getroffen. Die untersuchten Proben enthielten TiO₂(Anatas)-Nanokristallite (4×10^{-7} mol dm⁻³, durchschnittlicher Durchmesser 12 ± 2 Å, $\lambda_{\text{onset}} = 350 \pm 10$ nm), die in Gegenwart von **I** oder **III** (1×10^{-7} mol dm⁻³) in CDCl₃ vorbereitet wurden. Unter diesen Bedingungen befinden sich mehr als 9/10 von **I** und **III** an der Oberfläche eines Nanokristallits [6].

Eingegangen am 22. Oktober 1996 [Z 9680]

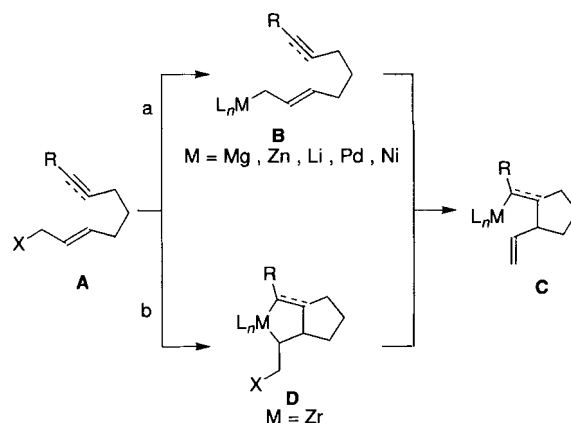
Stichworte: Nanostrukturen • Selbstorganisation • Titan

- [1] X. Marguerettaz, G. Redmond, S. N. Rao, D. Fitzmaurice, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 420–428.
- [2] C. Murray, C. Kagan, M. Bawendi, *Science* **1995**, 270, 1335–1338.
- [3] B. Mirkin, R. Letsinger, R. Mucic, J. Storhoff, *Nature* **1996**, 382, 607–609.
- [4] a) P. Alivisatos, X. Peng, T. Wilson, K. Johnson, C. Loweth, M. Bruchez, P. Schultz, *Nature* **1996**, 382, 609–611; b) X. Peng, T. Wilson, P. Alivisatos, P. Schultz, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 113–115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 145–147.
- [5] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1154–1196.
- [6] L. Cusack, S. N. Rao, J. Wenger, D. Fitzmaurice, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 624–631.
- [7] L. Cusack, S. N. Rao, D. Fitzmaurice, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 202–207.
- [8] N. Kotov, F. Meldrum, J. Fendler, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 8827–8830.
- [9] M.-J. Brienne, J. Gabard, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1989**, 1868–1870.
- [10] B. Feibush, A. Fiueroa, R. Charles, K. Onan, P. Feibush, B. Karger, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3310–3318.
- [11] A. Hamilton, D. Van Engen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5035–5036.
- [12] B. Feibush, M. Saha, K. Onan, B. Karger, R. Giese, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7531–7531.
- [13] A. Bisson, F. Carver, C. Hunter, J. Waltho, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10292–10293.
- [14] G. Pimentel, A. Mc Clellan, *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco, **1956**.
- [15] R. Hamlin, R. Lord, A. Rich, *Science* **1965**, 148, 1734–1737.
- [16] M. Tsuboi, *Appl. Spec. Rev.* **1969**, 3, 45–90.
- [17] Y. Kyogoku, R. Lord, A. Rich, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1967**, 57, 250–257.
- [18] Y. Kyogoku, R. Lord, A. Rich, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 496–504.
- [19] Y. Kyogoku, R. Lord, A. Rich, *Biochim. Biophys. Acta* **1969**, 179, 10–17.
- [20] G. Zundel, W. Lubos, K. Kolkenbeck, *Can. J. Chem.* **1971**, 49, 3795–3798.
- [21] H. Susi, J. Ard, *Spectrochim. Acta A* **1971**, 27, 1549–1562.
- [22] Unter den entsprechenden Bedingungen befinden sich mehr als 4/5 von **I** und **III** an der Oberfläche eines Nanokristallits, siehe Lit. [6] und Experimentelles für Details.
- [23] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 16646–16654.
- [24] Optische Absorptionsspektren von TiO₂-**I**, TiO₂-**III** und TiO₂-(**I**+**III**)-TiO₂ während zehn Tagen Alterung zeigten keine signifikante Änderung des gemessenen Absorptionsbeginns bei 350 ± 10 nm.

Titan(II)-vermittelte intramolekulare Cyclisierungen von 2,7- oder 2,8-doppelt-ungesättigten Carbonaten und Acetaten – eine effiziente Synthese von Cycloalkanen

Yuuki Takayama, Yuan Gao und Fumie Sato*

Intramolekulare Metallo-En-Reaktionen (z. B. **A** → **B** → **C**, Weg a in Schema 1) sind eine hocheffiziente Methode zur Synthese hochsubstituierter Cycloalkane und entsprechender Naturstoffe.^[1] Die Umwandlung von **A** zu **C** kann aber auch durch Bildung eines Metallacyclus-Zwischensprodukts **D** und anschließende Eliminierung von **X** erreicht werden (Weg b in Schema 1). Trotz des großen Potentials dieser Reaktion waren die bisherigen Beispiele auf Anwendungen des von Negishi be-



Schema 1. Mögliche Metallkomplex-vermittelte Reaktionswege zur Anellierung von **A** zu **C**.

schriebenen Zirconocen-Äquivalents beschränkt. So liefert die Reaktion von $[\text{Cp}_2\text{ZrBu}_2]$ mit 2,7- sowie mit 2,8-doppelt-ungesättigten Ethern^[2] Organozirconiumverbindungen des Typs **C**. Die geringere Reaktivität von Organozirconiumverbindungen gegenüber Elektrophilen im Vergleich zu der von Organometallverbindungen, die durch Lithium-, Magnesium- oder Zink-En-Reaktionen hergestellt wurden, schmälert den Wert der Reaktion allerdings etwas.^[3] Wir berichten hier über eine Titan(II)-vermittelte intramolekulare Cyclisierung von **A** zu **C** über **D** und zeigen, daß diese Reaktion, die der Metallo-En-Reaktion stark ähnelt, dank der hohen Reaktivität der gebildeten Organotitanverbindung^[4] eine sehr effiziente Methode zur Synthese von Cycloalkanen ist.

Wie wir kürzlich berichteten, kann $[(\eta^2\text{-CH}_3\text{CH=CH}_2)\text{-Ti}(\text{O}i\text{Pr})_2]$ **1**, das in situ bei der Reaktion von $[\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4]$ mit zwei Äquiv. $i\text{PrMgX}$ ($X = \text{Cl, Br}$) gebildet wird, als vielseitiges Ti^{II} -Äquivalent in zahlreichen Anwendungen der organischen Synthese eingesetzt werden.^[5] So reagiert **1** mit Alkinen zu den Alkinititankomplexen **2**^[5a] und mit Allylverbindungen (All-X) wie Halogeniden, Carbonaten und Acetaten über eine oxidative Addition^[5b] zu den Allyltitanverbindungen **3** (Schema 2). Weiterhin stellten wir fest, daß **1** die Cyclisierung von 2,7- und 2,8-Dienen, -Eninen sowie -Diinen mit einer Abgangsgruppe an C1 vermittelt.^[5c] Diese Ergebnisse veranlassen uns, die Cyclisierung von **A** zu **C** ($\text{ML}_n = \text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_2$) über **B** und/oder **D** genauer zu untersuchen.

[*] Prof. Dr. F. Sato, Y. Takayama, Dr. Y. Gao
Department of Biomolecular Engineering, Tokyo Institute of Technology
4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226 (Japan)
Telefax: Int. + 45/924-5826
E-mail: fsato@bio.titech.ac.jp