

Für eine Röntgen-Strukturanalyse geeignete Einkristalle von analysenreinem **4** konnten bisher nicht erhalten werden, jedoch lassen sich aus NMR-Untersuchungen eindeutige Aussagen zur Struktur machen. Das ^1H -NMR-Spektrum (Tabelle 1) zeigt fünf Signale für zehn jeweils paarweise äquivalente Ligandprotonen (H_2, H_2' bis H_6, H_6'), was mit zwei gleichartigen, zu Biphenyl verknüpften Phenylresten vereinbar ist, sowie zwei Signale im Intensitätsverhältnis 2:1 für die Methylprotonen der drei Cp^* -Gruppen, wie es für die vorgeschlagene Struktur mit drei η^4 -koordinierten Cp^*Co -Fragmenten, von denen zwei äquivalent sind, zu erwarten ist.

Die aus der chemischen Verschiebung und den H,H-Kopplungen resultierende Zuordnung der Protonensignale konnte durch Beobachtung von Kern-Overhauser-Effekten (NOE) zwischen den entsprechenden vicinalen Protonen gesichert werden. Dagegen wurden Signalerhöhungen durch NOE zwischen den nichtäquivalenten Cp^* -Resten sowie zwischen H_2 und H_6' , wie sie bei Vorliegen einer s-trans-Anordnung des inneren Dienteils (C_2 -Symmetrie des Moleküls) zu erwarten wären, nicht beobachtet^[6].

Die zwölf jeweils paarweise äquivalenten C-Atome des Biphenyl-Liganden (C_1, C_1' bis C_6, C_6') geben sechs ^{13}C -NMR-Signale (Tabelle 1). Alle C-Atome sind an der Komplexierung beteiligt. Typisch für (η^4 -Dien)-metall-Systeme ist, daß die terminalen Atome (C_2, C_5 und C_6) der Dien-einheiten im Vergleich zum nicht-koordinierten Liganden stärker abgeschirmt sind als die inneren Atome (C_1, C_3 und C_4). Auch stimmt mit den Befunden an (η^4 -Dien)-metall-Komplexen überein, daß die Kopplungskonstanten $^1J_{\text{C},\text{H}}$ für die inneren Atome (C_3, C_4) größer sind als diejenigen für die terminalen Atome (C_2, C_5 und C_6)^[7]. Analog zu bekannten $\text{CpCo}(\eta^4\text{-1,3-dien})$ -Verbindungen nehmen wir an, daß jeder Dienteil für sich planar^[8] ist, die beiden äußeren Dienteile gegenüber dem inneren jedoch abgewinkelt sind^[8].

Tabelle 1. NMR-Daten von **4**.

Proton	^1H -NMR [a]			^{13}C -NMR [c]		
	δ	Inten-	$J_{\text{H},\text{H}}[\text{Hz}]$	C-Atom [d]	δ	$^1J_{\text{C},\text{H}}$ [Hz]
H_2, H_2'	1.89 (d)	2	$^3J_{2,1}=6.2$	C_1, C_1'	93.9 (s)	
H_3, H_3'	5.92 (m)	2	$^3J_{3,4}=4.0$	C_2, C_2'	52.4 (d)	157
H_4, H_4'	5.51 (m)	2	$^3J_{4,5}=6.0$	C_3, C_3'	81.9 (d)	168
H_5, H_5'	1.7 [b]		$^3J_{5,6}=5.7$ $^4J_{3,5}=1.4$	C_4, C_4' C_5, C_5'	80.1 (d) 63.4 (d)	167 156
H_6, H_6'	0.17 (d)	2		C_6, C_6'	51.8 (d)	160
$\text{CH}_3(\text{Cp}^*)$	1.76 (s)	10		Cp^*	88.9 (s)	
$\text{CH}_3(\text{Cp}^*)$ [e]	1.47 (s)	5		Cp' [e]	87.9 (s)	
				$\text{CH}_3(\text{Cp}^*)$	10.5 (q)	126
				$\text{CH}_3(\text{Cp}^*)$ [e]	10.7 (q)	126

[a] 400 MHz; [D_6]THF ($\delta=3.58$; α -H); 300 K. [b] Durch Signale der Restprotonen von [D_6]THF (β -H) überlagert. [c] 75.4 MHz; [D_6]THF ($\delta=25.3$; β -C); 313 K. [d] Die Resonanzen für C_2 bis C_6 wurden zugeordnet, indem die durch ^1H -NMR-Spektroskopie gesicherte Zuordnung mit einem 2D- ^{13}C , ^1H -korrelierten Spektrum auf das ^{13}C -NMR-Spektrum übertragen wurde. [e] Cp^* ist an das Co-Atom koordiniert, das sich über der Mitte des Biphenylgerüsts befindet.

In **4** ist die aromatische π -Elektronen-Delokalisierung weitgehend aufgehoben, was gleichbedeutend damit ist, daß Biphenyl in einer Kekulé-Struktur fixiert wird. Es gibt zwar eine Reihe von Beispielen für die Verminderung oder Aufhebung der Aromatizität von Benzol, Naphthalin oder Anthracen durch eine η^2 -, η^3 - oder η^4 -Komplexbildung an geeignete Metallkomplex-Rümpfe^[8-22], Verbindung **4** ist unseres Wissens jedoch das erste Beispiel für die Um-

wandlung eines Arens mit 12 π -Elektronen in ein System aus drei η^4 -gebundenen Dienen.

Arbeitsvorschrift

Eine bei -80°C bereitete Lösung von 4.9 g (10.7 mmol) **5** und 1.8 g (21.4 mmol) **6** in 80 mL Ether ließ man innerhalb einiger h auf 20°C erwärmen. Nach 24 h wurde der Ether im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Nach Abfiltrieren des LiCl wurde vom Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Zur Entfernung des restlichen LiCl wurden Extraktion mit Pentan, Filtrieren und Abziehen des Pentans vom Filtrat dreimal wiederholt. Anschließend wurde bei $20^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr Biphenyl entfernt. Der Rückstand wurde in 200 mL Pentan gelöst, filtriert und das Filtrat auf 40 mL eingeeengt. Bei -80°C bildeten sich langsam schwarze Kristalle von **4**. Ausbeute: 3.6 g (4.9 mmol; 69%); korrekte Elementaranalyse und passendes Massenspektrum.

Eingegangen am 13. Januar,
veränderte Fassung am 27. März 1986 [Z 1619]

- [1] S. Top, G. Jaouen, *J. Organomet. Chem.* 182 (1979) 381.
- [2] C. Elschenbroich, J. Heck, *Angew. Chem.* 89 (1977) 497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 479.
- [3] C. Elschenbroich, J. Heck, *Angew. Chem.* 93 (1981) 278; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 267.
- [4] E. O. Fischer, S. Breitschaff, *Chem. Ber.* 99 (1966) 2213.
- [5] U. Kölle, F. Khouzami, B. Fuss, *Angew. Chem.* 94 (1982) 132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 131; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 230.
- [6] Auch ein Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten von **4** mit denen der s-cis-trans-Isomere von $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^4\text{-butadien})]$ deutet auf eine s-cis-Konfiguration des inneren Dienteils hin, siehe auch G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6344.
- [7] P. W. Jolly, R. Mynott, *Adv. Organomet. Chem.* 19 (1981) 257, 278, zit. Lit.
- [8] M. R. Churchill, R. Mason, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 279 (1964) 191. – Bei $[\text{CpCo}(1\text{-}4\text{-}\eta)\text{-5-phenyl-1,3-cyclopentadien}]$ beträgt der Winkel zwischen der Ebene des Dienteils und C-5 36.5°.
- [9] K. Jonas, *Angew. Chem.* 97 (1985) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 295, zit. Lit.
- [10] K. Jonas, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 63.
- [11] D. J. Brauer, C. Krüger, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 884.
- [12] W. E. Silverthorn, *Adv. Organomet. Chem.* 13 (1975) 47, zit. Lit.
- [13] G. Huttner, S. Lange, E. O. Fischer, *Angew. Chem.* 83 (1971) 579; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 556.
- [14] K. Jonas, G. Koepe, L. Schieferstein, R. Mynott, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 95 (1983) 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 620; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 920.
- [15] M. R. Churchill, R. Mason, *Proc. Chem. Soc. London* 1963, 365.
- [16] H.-F. Klein, K. Ellrich, S. Lamac, G. Lull, L. Zsolnai, G. Huttner, *Z. Naturforsch.* B40 (1985) 1377.
- [17] G. Allegra, G. Tettamanti Casagrande, A. Immirzi, L. Porri, G. Vitulli, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 289.
- [18] W. D. Jones, F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1650.
- [19] J. R. Sweet, W. A. G. Graham, *Organometallics* 2 (1983) 135.
- [20] H. van der Heijden, A. G. Orpen, P. Pasman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1576.
- [21] J. Browning, M. Green, B. R. Penfold, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 31.
- [22] P. Mues, R. Benn, C. Krüger, Y.-H. Tsay, E. Vogel, G. Wilke, *Angew. Chem.* 94 (1982) 879; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 868; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1891.

Metallorganische Verbindungen aus Epoxiden**

Von Ekkehard Bartmann*

Professor Rudolf Gompper zum 60. Geburtstag gewidmet

Metallorganische Verbindungen, z. B. von Lithium oder Magnesium, können statt durch den üblichen Halogen-Metall-Austausch auch durch den Ersatz anderer Austrittsgruppen (selbst bei vergleichsweise wenig reaktiven Ethern und Aminen^[1]) durch Metallatome gebildet werden. Es

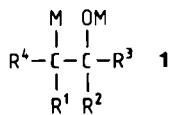
[*] Dr. E. Bartmann

Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Neue Anschrift: E. Merck, Abt. FO IC OC
Frankfurter Straße 250, D-6100 Darmstadt 1

[**] Experimentelle Mitarbeit: Angelika Bartmann, Frauke Ettl und Jutta Rausch.

fällt auf, daß gerade bei der so reaktiven und häufig verwendeten Verbindungsklasse der Epoxide eine analoge Reaktion – Bildung von β -metallierten Alkoholaten **1** – nicht bekannt war^[2], wenn man von einigen speziellen Systemen mit stabilisierenden Substituenten absieht^[3]. Im allgemeinen sind die synthetisch interessanten Organometall-Verbindungen **1** nur bei tiefen Temperaturen stabil und konnten von Barluenga et al. lediglich über Organoquecksilber-Verbindungen oder β -Chlorhydrine erhalten werden^[4].



Die direkte Überführung von Epoxiden in **1** bei tiefen Temperaturen gelang uns zwar bisher mit den Metallen selbst nicht (auch nicht mit hochaktivierten Formen^[5]), jedoch mit den Radikal-anionen-Salzen aromatischer Kohlenwasserstoffe^[6]. Tabelle 1 enthält die Ergebnisse einiger Versuche.

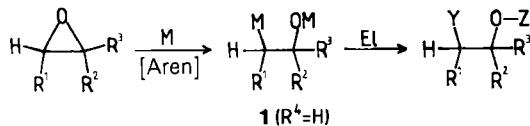


Tabelle 1. Übersicht über die hergestellten β -Metallo-alkoholate **1** und ihre Umsetzung mit Elektrophilen [d].

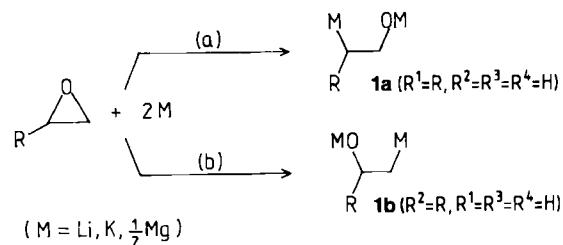
Nr.	R ¹	R ²	R ³	M	Aren	El	Y	Z	Ausbeute [%]
1	H	H	Me	Li	bi	H ₂ O	H	H	39 [a, b]
2	H	H	Me	Li	bi	H ₂ O	H	H	61 [a, b, c]
3	H	H	Me	Li	bi	(MeS) ₂	SMe	H	57 [c]
4	H	H	Me	Mg	na	CO ₂	CO ₂ H	H	53 [a]
5	H	H	Et	Li	bi	H ₂ O	H	H	45 [a, b]
6	H	H	Et	Mg	na	H ₂ O	H	H	72 [a, b]
7	H	Me	Me	Li	bi	H ₂ O	H	H	31 [a, b]
8	(CH ₂) ₄	H	Li	na	D ₂ O	D	H	H	72 (82 [a])
9	(CH ₂) ₄	H	Li	bi	(PhS) ₂	SPH	H	H	70
10	Et	Et	H	Li	na	H ₂ O	H	H	68 [a, b]
11	Ph	H	H	Li	na	D ₂ O	D	H	59 (87 [a])
12	Ph	H	H	K	bi	MeI	Me	Me	74
13	Ph	H	H	K	bi	Br(CH ₂) ₃ Br	(CH ₃) ₃		22
14	CO ₂ Et	H	H	K	bi	H ₂ O	H	H	69 [a]
15	CO ₂ Et	Me	H	Li	na	MeI	Me	Me	56

[a] Ausbeute gaschromatographisch bestimmt; [b] siehe [16]; [c] Metallierung unter Zusatz von LiBr (äquimolare Menge); [d] bi = Biphenyl, na = Naphthalin.

So wird Cyclohexenoxid (Nr. 8 und 9) bei -80 bis -90°C durch Lithiumnaphthalin oder -biphenyl in Tetrahydrofuran (THF) glatt in das β -lithiierte Cyclohexanolat überführt. Dabei werden zwei Asymmetriezentren gebildet. Die nachfolgende Deuterierung ist aber nicht stereoselektiv: Man erhält laut ^{13}C -NMR-Spektrum *cis*- und *trans*-[2-D]Cyclohexanol etwa im Verhältnis 1 : 1^[7]. Mit einem größeren Elektrophil wie Diphenyldisulfid wird dagegen laut ^1H -NMR-Spektrum nur die *trans*-Verbindung^[8] gebildet.

An monosubstituierten Epoxiden lässt sich die Regioselektivität der Ringöffnung untersuchen, da nun die beiden C–O-Bindungen verschieden sind (siehe Schema 1). Bei allen Versuchen wurde nur ein Produkt nachgewiesen: Ist der Substituent eine Phenyl- oder Estergruppe, wird aus-

schließlich die benachbarte C–O-Bindung gespalten^[9] (Weg (a)); dies deutet auf eine stabilisierende Wirkung der Substituenten schon während der Bildung des Carbanions hin^[10]. Neben den Lithium- sind hier auch die Kaliumverbindungen zugänglich.



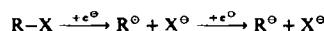
Schema 1.

Ist der Substituent dagegen ein Alkylrest, so wird ausschließlich die entfernt liegende C–O-Bindung gespalten (Weg (b)). Die entstehende primäre Alkyllithium-Verbindung ist stabiler als die nach Weg (a) zu erwartende sekundäre Alkyllithium-Verbindung^[10]. Diese Epoxide gehen leichter Nebenreaktionen ein, was die Ausbeuten an **1** stark reduziert^[11]. Bessere Ausbeuten werden durch Zugabe von Lithiumbromid (vgl. Nr. 1 und 2) oder mit Magnesiumnaphthalin^[12] als Metallierungsagens (vgl. Nr. 5 und 6) erreicht.

Präparativ verwertbare Folgereaktionen von **1** sind natürlich nicht auf die in der Tabelle angegebenen Derivatisierungen beschränkt^[13]. In der Umsetzung dieser bifunktionellen anionischen Verbindungen mit bifunktionellen Elektrophilen deutet sich eine neuartige Ringerweiterungsreaktion von Epoxiden an (siehe Nr. 13 als erstes Beispiel).

Eingegangen am 30. Januar,
veränderte Fassung am 25. März 1986 [Z 1647]

- [1] Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie, Band XIII/I, XIII/2a*, Thieme-Verlag, Stuttgart 1970 bzw. 1973.
- [2] Durch Reduktion von Epoxiden mit Metallen (in protischen Lösungsmitteln) werden einfache Alkoholate hergestellt: J. G. Smith, *Synthesis* 1984, 629, zit. Lit.; möglicherweise werden dabei Dianionen des Typs 1 als Zwischenstufen durchlaufen.
- [3] a) Epoxyketone: J. D. McChesney, T. N. Thompson, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 3473; b) phenylsubstituierte Epoxide: E. M. Kaiser, C. G. Edmonds, S. D. Grubb, J. W. Smith, D. Tramp, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 330.
- [4] a) J. Barluenga, F. J. Fañanás, M. Yus, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 1281; b) J. Barluenga, J. Flórez, M. Yus, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1983, 3019; c) C. Nájera, M. Yus, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 289.
- [5] Zu Etherspaltungen mit aktivierten Metallen: E. Bartmann, *J. Organomet. Chem.* 284 (1985) 149.
- [6] Diese Reaktion wurde inzwischen auch von T. Cohen et al. gefunden: T. Cohen, persönliche Mitteilung, Pittsburgh.
- [7] Für das deuterierte C-Atom treten im $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum (in CDCl₃) zwei gleich intensive Triplets bei $\delta=35.01$ und 35.06 (relativ zu TMS) auf.
- [8] ^1H -NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta=1.15$ –1.50 (m, 4 H), 1.55–1.9 (m, 2 H), 2.11 (mc, 2 H), 2.78 (td, 1 H), 3.33 (td, 1 H), 7.2–7.4 (m, 3 H), 7.4–7.6 (m, 2 H).
- [9] Diese Spaltungsrichtung wurde mit anderen Metallierungsreagentien auch bei den in [3] beschriebenen Fällen beobachtet.
- [10] Hier wie bei der Spaltung anderer Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen



dürfte das Produkt erst im zweiten, nicht geschwindigkeitsbestimmenden Schritt entstehen. Wesentlich für die Regioselektivität ist, daß C–X-Bindungen im allgemeinen um so leichter gespalten werden, je höher substituiert das C-Atom ist, was mit der Stabilität der intermediär gebildeten Radikale zusammenhängt [14]. Die bei Alkylepoxiden umgekehrte Regioselektivität korreliert dagegen mit der Fähigkeit der jeweiligen C–O-Bindung (d. h. deren σ^* -Orbital) zur Elektronenaufnahme, also letztlich mit der Bildungstendenz des jeweiligen Radikalanions, die

durch Substituenten ähnlich beeinflußt werden sollte wie die Stabilität des Endprodukts. Bei acceptor- oder phenylsubstituierten Systemen ist auch eine vorgelagerte Elektronenaufnahme in π^* -Orbitale dieser Substituenten zu diskutieren.

- [11] Arbeitsvorschrift: In eine mit Magnetrührern heftig gerührte Lithiumbiphenyl-Lösung (hergestellt aus 0.75 g (108 mmol) Lithium und 15.4 g (100 mmol) Biphenyl in 200 mL THF [15]) wird bei ca. -90°C eine Lösung von 50 mmol Epoxid in 20 mL THF innerhalb von ca. 30 min über eine Spritze in unmittelbarer Nähe des Magnetrührstabes eingebracht. Nach 1 h weiterem Röhren bei -80°C wird eine Lösung des Elektrophils (in der für die Umsetzung mit 1 berechneten Menge, im Falle von H₂O und D₂O in großem Überschuß) in 20 mL THF zugetropft. Dann wird auf Raumtemperatur erwärmt und wie üblich destillativ oder chromatographisch aufgearbeitet.
- [12] Hergestellt durch Umsetzung von Kaliumnaphthalin [15] mit Magnesiumbromid in THF bei -70°C.
- [13] Umsetzungen von 1 mit weiteren Elektrophilen, vor allem Carbonylverbindungen: [4].
- [14] C. P. Andrieux, I. Gallardo, J.-M. Savéant, K.-B. Su, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 638.
- [15] H. F. Ebel in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie, Band XIII/1*, Thieme-Verlag, Stuttgart 1970, S. 377, 438, 706.
- [16] Die Bildung des isolierten Alkohols durch Nebenreaktionen bereits vor der Protonierung von 1 mit H₂O kann ausgeschlossen werden: Erfolgt die H₂O-Zugabe erst nach Erwärmen auf Raumtemperatur, so ist der Alkohol nur in Spuren, dafür jedoch Olefin (Eliminierung von Metalloxid aus 1 oberhalb -70°C [4]) nachzuweisen.

Isomorphie von Tris(cyclopentadienyl)lutetium(III) und -scandium(III), eine unvermutete Folge der Lanthanoidenkontraktion**

Von Stefan H. Eggers, Holger Schultze, Jürgen Kopf und R. Dieter Fischer*

Professor Erwin Weiß zum 60. Geburtstag gewidmet

Bekanntlich^[1] durchläuft in der Komplexreihe Cp₄M 1 (Cp = C₅H₅) die Gesamthaptizität $\sum \eta_i^i$ aller vier Cp-Li-

ganden bei 1b ein erstes Maximum^[2]: 1a 12, 1b 16, 1c 12. Das drastische Absinken der Gesamthaptizität beim Übergang 1b → 1c geht teils auf die Lanthanoidenkontraktion und teils auf eine auch theoretisch begründete Präferenz^[3a] für den sehr verbreiteten^[6b] Komplextyp $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{M}(\eta^1\text{-X})_2]$ (M=Übergangsmetall, X=Halogenid, Pseudothalogenid, Alkyl etc.) zurück; es war zu erwarten, daß analoge Struktur- und Haptizitätswechsel auch in verwandten Klassen von Organometall-Verbindungen auftreten.

Cp₄M 1
a, M = Ti^[3], b, M = Zr^[4], c, M = Hf^[5]

Tatsächlich erreicht die Gesamthaptizität innerhalb der Komplexreihe Cp₃M 2 (M=Sc, Ti, Y, La-Lu) bei M=La^[7] und Pr^[8] mit dem Strukturtyp A ($[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{M}(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^2\text{-Cp})_2]$) ein Maximum von 17 und sinkt, wie wir jetzt fanden, bei M=Lu (2a) wieder auf den schon für 2b und 2c bekannten Minimalwert von 12 ab^[12].

Cp₃M 2
a, M = Lu^[9], b, M = Sc^[10], c, M = Ti^[11], d, M = Tm, e, M = Yb

Die Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse von 2a^[13] beweist, daß hier wie im Gitter von 2b^[10] polymere Zickzack-

[*] Prof. Dr. R. D. Fischer, Dipl.-Chem. S. H. Eggers, Dipl.-Chem. H. Schultze, Dr. J. Kopf
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13
[**] Koordinationsverhältnisse in basenfreien Tris(cyclopentadienyl)lanthanoid(III)-Verbindungen, 3. Mitteilung. Prof. H.-D. Amberger, Hamburg, danken wir für eine Probe von 2a. - 2. Mitteilung: [7].

Ketten des Typs B ($[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{M}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-Cp})_2]$) vorliegen (Abb. 1). Damit unterscheidet sich 2a auch von 2d und Cp₃Er, deren Gitter praktisch nicht-assoziierte ($\eta^5\text{-Cp}$)₃M-Moleküle (Gesamthaptizität 15; Typ C) enthalten^[14].

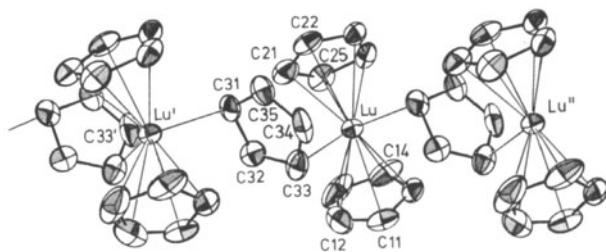


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur von 2a im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Lu-Cent1 2.285, Lu-Cent2 2.321, Lu-Cent3 3.116, C31-C32 1.447(16), C32-C33 1.405(20), C33-C34 1.443(21), C34-C35 1.379(20), C31-C35 1.448(20), Lu-Lu' 6.163; C31-Lu'-C33' 89.0(8), Lu'-Lu'' 107.7 [25].

Die für die η^5 -koordinierten Cp-Ringe gefundenen LuC-Abstände (Mittelwert 2.602 Å) und der Winkel Cent1-Lu-Cent2 (126.9(8)°) (Cent = Mittelpunkt eines η^5 -koordinierten Cp-Rings) korrelieren gut mit den entsprechenden Daten der Komplexe $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{LuR}(\text{thf})]$ (thf = Tetrahydrofuran, R = C(CH₃)₃, CH₂Si(CH₃)₃, C₆H₄-4-CH₃)^[15]. Anders als in den Polymeren vom Typ A^[7,8] sowie in 2b über- bzw. unterschreiten die zwei kürzesten^[16] LuC-Abstände für den μ -koordinierten Cp-Ring (Lu-C33 2.654, Lu'-C31 2.519 Å) nur wenig die zwei extremen LuC(η^5 -Cp)-Kontakte (Lu-C25 2.648 bzw. Lu-C14 2.542 Å). Die Lu'C31-Bindung ist die längste bisher bekannte LuC- σ -Bindung (2.47 Å^[15a]). Die Vektoren Lu'-C31 und Lu-C33 schließen mit der μ -Cp-Ebene Winkel von 66.5 bzw. 79.9° ein (2b: 61 bzw. 73°^[10]; 1b: 49°^[4b]); im übrigen ähnelt die räumliche Anordnung des μ -Cp-Liganden in 2a und 2b der in dem Hauptgruppenmetall-Komplex $[(\eta^1\text{-Cp})_2\text{In}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-Cp})_2]$ ^[17]. Die sehr ähnlichen C-C-Abstände im μ -Cp-Liganden (vgl. Abb. 1) schließen einen Diencharakter des Liganden weitgehend aus.

Interessanterweise übertrifft die Sublimationsenthalpie ΔH_{subl} von 2a deutlich die ΔH_{subl} -Werte der Cp₃M-Verbindungen mit M=Y und Tb-Yb^[18]. Eine weitere Folge der vergleichsweise starken Selbstassoziation von 2a ist dessen gegenüber 2e deutlich schlechtere Löslichkeit in Toluol, CH₂Cl₂ und THF^[19], welche sogar die Trennung von Yb und Lu über ihre basenfreien Triscyclopentadienyl-Komplexe ermöglicht. – Die im Resonanzbereich δ =5.5–6.5 temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren von 2a in CD₂Cl₂ und [D₈]Toluol (Abb. 2) deuten das Vorliegen von mindestens einer gelösten Spezies mit nicht-äquivalenten Cp-Liganden an^[20].

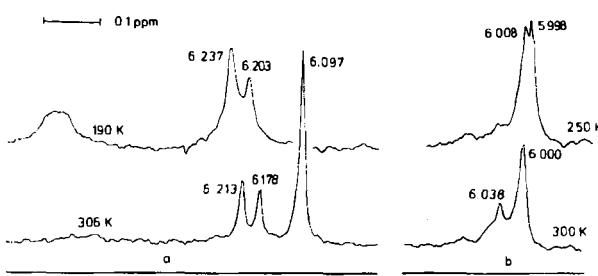


Abb. 2. ¹H-NMR-Spektren von 2a in CD₂Cl₂ (a) und [D₈]Toluol (b) bei zwei Temperaturen (Bruker WP-80).