

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 ($\eta^5\text{-Cp})_3\text{M}$ -Moleküle (Gesamthaptizität 15; Typ C) enthalten^[14].

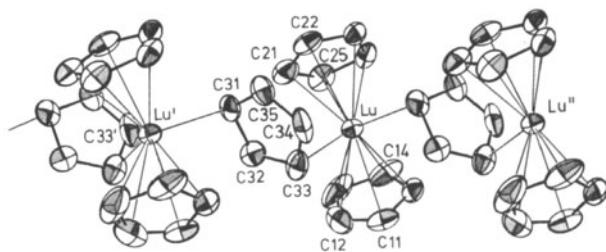


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur von 2a im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Lu-Cent1 2.285, Lu-Cent2 2.321, Lu-Cent3 3.116, C31-C32 1.447(16), C32-C33 1.405(20), C33-C34 1.443(21), C34-C35 1.379(20), C31-C35 1.448(20), Lu-Lu' 6.163; C31-Lu'-C33' 89.0(8), Lu'-Lu'' 107.7 [25].

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].

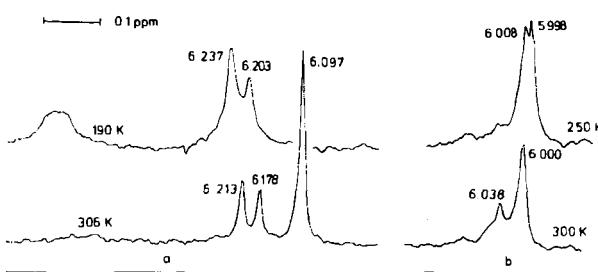


Abb. 2. ¹H-NMR-Spektren von 2a in CD₂Cl₂ (a) und [D₈]Toluol (b) bei zwei Temperaturen (Bruker WP-80).

Während die Differenz der MC-Abstände für den η^5 -koordinierten Cp-Ring $\Delta[M\text{-C}(\eta^5\text{-Cp})]$ von **2a** und **2b** (Mittelwert: 0.112 Å) gut mit der Differenz der Metallionenradien korreliert ($\Delta r(M^{3+}) = 0.107 \text{ Å}$ ^[21]), unterscheiden sich die entsprechenden MC-Abstände von **2a** und **2b** für den μ -koordinierten Cp-Ring praktisch nicht ($\Delta[M'\text{-C}31] = 0.00 \text{ Å}$; $\Delta[M\text{-C}33] = 0.025 \text{ Å}$). Die demnach relativ langen MC(μ -Cp)-Abstände in **2b** dürften vor allem auf stärkere Interligand-Wechselwirkungen in der Koordinationsphäre des kleineren Sc^{III} -Ions zurückzuführen sein^[22]. Gleichwohl ist die hier gefundene Isomorphie von **2a** und **2b** angesichts der röntgenographisch bewiesenen Existenz von Komplexen des Typs $[(\eta^5\text{-Cp})_3\text{Lu}\cdot\text{L}]$ mit der Gesamthaptizität 16^[23] völlig unerwartet. Auf die vergleichsweise engere Verwandtschaft von Lu statt La mit Sc und Y und der daher sinnvolleren Anordnung von Lu in Gruppe 3A (Sc, Y, La) des Periodensystems ist schon vielfach hingewiesen worden^[24].

Eingegangen am 27. Januar,
ergänzte Fassung am 21. Februar 1986 [Z 1640]

CAS-Registry-Nummern:

2a: 102724-39-0 / **2b**: 39384-99-1.

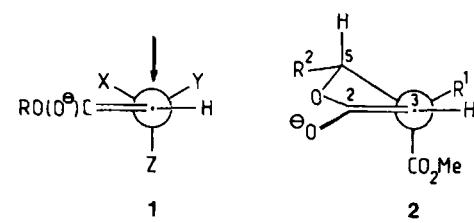
- [1] F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1982, S. 717, 847, 1039.
- [2] Ein zweites Maximum erreicht die Gesamthaptizität bei $M = \text{U}$ (20): J. H. Burns, *J. Organomet. Chem.* 69 (1974) 225.
- [3] J. L. Calderon, F. A. Cotton, B. G. DeBoer, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3592.
- [4] a) V. I. Kulishov, E. M. Brainina, N. G. Bokiy, Yu. T. Struchkov, *Chem. Commun.* 1970, 475; b) R. D. Rogers, R. Vann Bynum, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5238; c) ein zweiter strukturell charakterisierter $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Zr}(\eta^1\text{-X})]$ -Komplex ist $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-H})\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$: J. Kopf, H.-J. Vollmer, W. Kaminsky, *Cryst. Struct. Commun.* 9 (1980) 985.
- [5] V. I. Kulishov, N. G. Bokiy, Yu. T. Struchkov, *J. Struct. Chem. (Engl. Transl.)* 13 (1972) 1029; V. I. Kulishov, E. M. Brainina, N. G. Bokiy, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* 36 (1972) 333.
- [6] a) J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1729; b) erkennbar etwa an der ungewöhnlich großen Spanne der M^{n+} -Ionenradien ($n=3$ und 4): 0.74 (**1a** [1]) bis ca. 1.08 Å ($[(\text{Cp}_2\text{Sm}^{III})(\text{SiMe}_3)_2]$ ⁺-Ion), vgl. H. Schumann, S. Nickel, E. Hahn, M. Heeg, *Organometallics* 4 (1985) 800.
- [7] S. H. Eggers, J. Kopf, R. D. Fischer, *Organometallics* 5 (1986) 383.
- [8] W. Hinrichs, D. Melzer, M. Rehwoldt, W. Jahn, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* 251 (1983) 299.
- [9] E. O. Fischer, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* 3 (1965) 181.
- [10] J. L. Atwood, K. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 1488.
- [11] C. R. Lucas, M. Green, R. A. Forder, K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 97.
- [12] Die beiden Komplexe $[\text{Cp}_3\text{ZrH}]$ und $[\text{Cp}_3\text{HfH}]$ scheinen demgegenüber isomorph zu sein: B. V. Lokshin, Z. S. Klemenkova, M. G. Ezernitskaya, L. I. Strunkina, E. M. Brainina, *J. Organomet. Chem.* 235 (1982) 69.
- [13] a) Darstellung von **2a** nach [9]; Überprüfung des Fp sowie des Massen- und IR-Spektrums [14b]. – Geeignete Einkristalle (ca. 0.4 × 0.5 × 1.8 mm) wurden durch Hochvakuumsublimation von **2a** (180–210°C) erhalten; b) Strukturdaten (25°C): orthorhombisch, $Pbc2_1$ (Nichtstandardaufstellung von $Pca2_1$, (Nr. 29, Int. Tab.)); $a = 13.178(4)$, $b = 8.930(1)$, $c = 9.953(2)$ Å; $Z = 4$; $\rho_c = 2.10 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; SYNTEX P2₁-Vierkreisdiffraktometer (Mo K_α , Graphitmonochromator, $\lambda = 0.709261$ Å), Meßbereich: $4.5^\circ < 2\theta < 60.0^\circ$; 1550 beobachtete Reflexe mit $|F| > 3\sigma(F)$, numerische Absorptionskorrektur (SHELX, $\mu = 80.28 \text{ cm}^{-1}$); Verwendung der Atomkoordinaten von **2b** [10] als Startparameter für die „least squares“-Verfeinerung (Einheitsgewichtung), Verfeinerung bis $R = 0.033$ (ungewichtet), anisotrope Temperaturfaktoren; H-Lagen nicht bestimmt. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51744, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] a) S. H. Eggers, W. Hinrichs, J. Kopf, W. Jahn, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck; b) im Gegensatz zu früheren Angaben [9] unterscheiden sich die IR-Spektren von **2a** und **2d** geringfügig.
- [15] a) $R = \text{C}(\text{CH}_3)_3$: W. J. Evans, A. L. Wayda, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 292; b) $R = \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_3$: H. Schumann, W. Genthe, N. Bruncks, J. Pickardt, *Organometallics* 1 (1982) 1194.
- [16] Weitere LuC(μ -Cp)-Abstände < 3.5 Å: Lu-C32 3.043; Lu'-C35 3.133; Lu-C34 3.245; Lu'-C32 3.263 Å.

- [17] F. W. B. Einstein, M. M. Gilbert, D. G. Tuck, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 2832.
- [18] G. G. Devyatkh, G. K. Borisov, L. F. Zyuzina, S. G. Krasnova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 212 (1973) 127. Überraschenderweise wurde jedoch gefunden: $\Delta H_{\text{sub}}(2b) < \Delta H_{\text{sub}}(2a)$: G. G. Devyatkh, I. B. Rabinovich, V. I. Tel'noi, G. K. Borisov, L. F. Zyuzina, *ibid.* 217 (1974) 609.
- [19] Löslichkeit in $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$: **2a** in $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 4.2, CH_2Cl_2 11.5; **2d** in $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 14.2, CH_2Cl_2 29.8; zu THF als Lösungsmittel: G. K. Borisov, S. G. Chuganova, G. G. Devyatkh, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* 20 (1975) 1579.
- [20] Vgl. das ebenfalls temperaturabhängige NMR-Verhalten von **2b**: P. Bougeard, M. Nancini, B. G. Sayer, M. J. McGlinchey, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 93, sowie das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von **2a** · THF [15b].
- [21] Vgl. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32 (1976) 751; betrachtet wurden jeweils Werte für die Koordinationszahl 8.
- [22] a) Vgl. auch den wohl Ionenradius-bedingten ($\Delta r(M^{3+}) = 0.075$ [21]) Strukturunterschied von **2b** und **2c** [10, 11]; b) eine – für **2b** bereits angenommene [10] – ausgeprägt kovalente Bindung ist bei **2a** gleichfalls nicht auszuschließen.
- [23] a) $[\text{Cp}_3\text{Lu}(\text{thf})]$: Ch.-Z. Ni, D.-L. Deng, Ch.-T. Qian, *Inorg. Chim. Acta* 110 (1985) L7; b) $[(\text{Cp}_3\text{Lu})_2\text{H}]^{+}$ -Ion: H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, M. B. Hossain, D. van der Helm, *J. Organomet. Chem.* 299 (1986) 67; c) $\Delta r(M^{3+})$ von Tm^{III} und Lu^{III} : 0.017 Å [21].
- [24] a) F. Seel, *Bild Wiss.* 6 (1969) 45; b) W. B. Jensen, *J. Chem. Educ.* 59 (1982) 634, zit. Lit.
- [25] Mit **2a** strukturell entfernt verwandt erscheint uns auch der Komplex $[(\text{Cp}_2\text{Lu})_2(\mu - \eta^2 : \eta^2\text{-C}_6\text{H}_4)]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) mit je zwei verschiedenen langen LuC(C_6H_4)-Kontakten (2.364 und 2.690 Å) und außerhalb der C_6 -Ringebene liegenden Lu-Atomen: T. J. Marks, Hauptvortrag, NATO Advanced Study Institute on Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Element Chemistry, Acquafredda di Maratea (Italien), 10.–21. Sept. 1984; P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 51.

Stereokontrollierte Synthese von Paraconsäureestern aus β -Lactonen; zur Stereochemie elektrophiler Additionen an endocyclische Paraconsäureester-Enolate**

Von Johann Mulzer* und Alexander Chucholowski

Die Diastereoselektivität elektrophiler Additionen an Esterenolate vom Typ **1** war in jüngster Zeit Gegenstand intensiver Untersuchungen; aus den Ergebnissen wurde geschlossen, daß ein senkrecht angeordneter *elektronenliefernder* Substituent **Z** den Angriff eines Elektrophils von der entgegengesetzten Seite begünstigt^[1]. Die Aussagekraft der Experimente war allerdings durch die konformative Mobilität der Systeme und die undefinierte (E)/(Z)-Geometrie der Enolate erheblich beeinträchtigt. Zudem müßte zur Absicherung des postulierten stereoelektronischen Effektes auch der *syn*-steuernde Einfluß eines senkrecht stehenden *elektronenziehenden* Substituenten **Z** nachgewiesen werden. Hierfür erschienen uns die Paraconsäureester-Enolate **2** geeignete Modellsysteme. **Z** ist die induktiv elektronenziehende CO_2CH_3 -Gruppe; sie wird in der senkrechten Anordnung dadurch fixiert, daß das Gesamtmoletükl eine Briefumschlagkonformation mit äquatorialem R^2 einnimmt^[2]. Der Rest R^1 sorgt für die eindeutige Bildung des endocyclischen, (*Z*)-konfigurierten Enolates.



[*] Prof. Dr. J. Mulzer, Dr. A. Chucholowski
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.