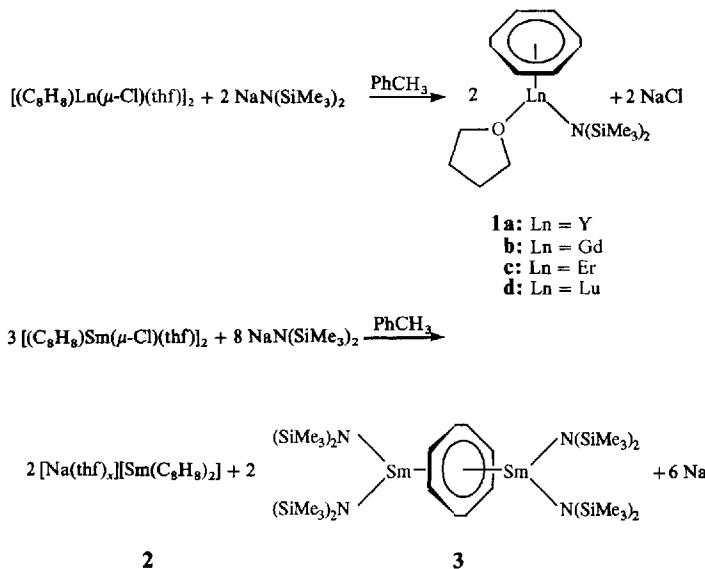


- br). MS (EI, 70 eV, ^{187}Re , korrekte Isotopenmuster): m/z : 266 [$\text{CH}_3\text{Re}(\text{O}_2)\text{O}_2$], 250 [CH_3ReO_3], 89 [$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$], 59 [$\text{C}_3\text{H}_9\text{O}$, Basispeak], M^+ nicht detektierbar. Korrekte Elementaranalyse (C,H,O,Re).
- [5] 3: $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Re}$; $a = 1246.4(2)$, $b = 1496.4(3)$, $c = 714.9(1)$ pm, $V = 1333 \times 10^6 \text{ pm}^3$, Messung bei -80°C , $\rho_{\text{er}} = 2.16 \text{ gcm}^{-3}$, $\mu = 92.7 \text{ cm}^{-1}$, $Z = 4$, orthorhombisch, $Pnma$ (Nr. 62), Enraf-Nonius CAD-4, $\lambda = 71.07 \text{ pm}$ (Mo $K\alpha$, Graphit-Monochromator), ω -Scan, 3002 gemessene Reflexe ($+h, +k, \pm l$), davon 1211 unabhängig, 1104 mit $I > 3\sigma(I)$ zur Verfeinerung benutzt, Strukturlösung mit Patterson-Methode und Differenz-Fourier-Synthesen, empirische Absorptionskorrektur auf Basis von Psi-Scan-Daten, Transmissionskoeffizienten 0.608 – 0.999, 125 verfeinerte Parameter, alle H-Atome gefunden und mit isotropen Auslenkungsparametern frei verfeinert. $R = \sum (|F_0| - |F_c|)/\sum |F_0| = 0.019$, $R_w = [\sum w(|F_0| - |F_c|)^2/\sum w|F_0|^2]^{1/2} = 0.021$, Restelektronendichte +1.75, –0.99 $\Delta\epsilon/\text{\AA}^3$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57189, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] W. A. Herrmann, W. R. Thiel, J. G. Kuchler, J. Behm, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1963–1970.
- [8] a) P. Legzdins, E. C. Phillips, S. J. Rettig, L. Sánchez, J. Trotter, V. C. Yee, *Organometallics* **1988**, *7*, 1877–1878. b) H. Mirnou in *The Chemistry of Functional Groups, Peroxides* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, **1983**, Kap. 15; c) M. J. Nolte, E. Singleton, M. Laing, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6396–6400, zit. Lit.; d) G. Henriet-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 1–12; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 29–38.
- [9] W. A. Herrmann, C. C. Romaõ, R. W. Fischer, P. Kiprof, C. de Méric de Bellefon, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 183–185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *31*, 185–186.
- [10] W. A. Herrmann, P. Watzlowik, P. Kiprof, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1101–1106.
- [11] k_1 wurde auf Basis erster Ordnung (Olefins im Überschub) für die Reaktion **2** + Olefin \rightarrow **4** berechnet, $(c(\text{Olefin})) = 2 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, $c(\mathbf{2}) = 2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, k_2 , $c(\mathbf{1}) = 1.1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ und k_4 , $c(\mathbf{4}) = 1.6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 2.9 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ wurden analog bestimmt. Die Reaktion **2** \rightarrow **4** (k_3) ist erster Ordnung. E = Extinktion, S_1 = Startspektrum, S_n = n -tes Spektrum (Schlußspektrum).
- [12] a) M. Postel, C. Brevard, H. Arzoumanian, J. G. Riess, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4922–4926; b) I. P. Gerrothanassis, M. Momenteau, *ibid.* **1987**, *109*, 6944–6947; c) B. I. P. Gerrothanassis, M. Momenteau, B. Loock, *ibid.* **1989**, *111*, 7006–7012, d) S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Band 1 (Grundlagen, ^{17}O -, ^{33}S - und ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie)*, Thieme, Stuttgart, **1992**, S. 107 ff., zit. Lit.

et al.^[2], daß solche inversen Sandwichkomplexe auch in den schon seit 1882 bekannten^[3] „Menshutkin-Komplexen“^[4] von Arsen, Antimon und Bismut mit Benzol vorliegen. Auch das 10π -Elektronensystem des Cyclooctatetraen-Dianions kann auf beiden Seiten des Arens jeweils ein Metallatom binden, symmetrisch in den Komplexen $[\text{K}(\text{diglyme})\{\mu-(\eta^8:\eta^8-\text{C}_8\text{H}_8\text{Me}_4)\}\text{K}(\text{diglyme})]$ ^[5] und $[\text{K}(\text{diglyme})\{\mu-(\eta^8:\eta^8-\text{C}_8\text{H}_8)\}\text{Ce}(\eta^8-\text{C}_8\text{H}_8)]$ (diglyme = Diethylenglycoldimethylether)^[6] sowie unsymmetrisch in $[(\eta^8-\text{C}_8\text{H}_8)\text{Nd}(\text{thf})_2\{\mu-(\eta^2:\eta^8-\text{C}_8\text{H}_8)\}\text{Nd}(\eta^8-\text{C}_8\text{H}_8)]$ ^[7] und $[\text{Li}(\text{thf})_2\{\mu-(\eta^2:\eta^8-\text{C}_8\text{H}_8)\}\text{Sm}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2]$ ^[8].

Wir fanden nun mit (Cyclooctatetraen)bis[di[bis(trimethylsilyl)amido]samarium(III)] **3** einen einfachen inversen Sandwichkomplex eines 4f-Elementes: (Cyclooctatetraen)lanthanoidchloride (Lanthanoid = Y, Gd, Er und Lu) reagieren erwartungsgemäß mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid unter Bildung der Halbsandwichkomplexe **1a**–**1d**; mit (Cyclooctatetraen)samariumchlorid wird jedoch unter den gleichen Reaktionsbedingungen neben Natriumbis(cyclooctatetraen)samarat(III) **2** der inverse Sandwich **3** erhalten (Schema 1).



Schema 1.

$\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}_2\text{Sm}\{\mu-(\eta^8:\eta^8-\text{C}_8\text{H}_8)\}-\text{Sm}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$: ein „inverser“ Organolanthanoid-Sandwichkomplex **

Von *Herbert Schumann**, *Jörn Winterfeld*,
Lothar Esser und *Gabriele Kociok-Köhn*

Professor Hans Bock zum 65. Geburtstag gewidmet

Das π -Elektronensystem eines aromatischen Kohlenwasserstoffes kann nicht nur auf einer Seite des planaren Ligandsystems Bindungsbeziehungen zu Metallen eingehen, was zu Halbsandwich- oder Sandwichkomplexen wie $[(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ bzw. Ferrocen führt, sondern auch auf beiden Seiten („invers“); dies wurde zuerst an den 1972 von Werner und Salzer entdeckten Tripeldecker-Sandwichverbindungen beobachtet^[1]. Später fanden Schmidbaur

[*] Prof. Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. J. Winterfeld, Dr. L. Esser, Dr. G. Kociok-Köhn
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie
 der Technischen Universität
 Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
 Telefax: Int. +30/3142-2168

[**] Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide, 79. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Doktoranden-Stipendium für J. W.) von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft im Rahmen des Graduiertenkollegs „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“ gefördert. – 78. Mitteilung: H. Schumann, M. Glanz, H. Hemling, F. H. Görlitz, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

Die stark luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen **1a**–**1d** können kristallin in Ausbeuten von 42–58 % erhalten werden. Das Vorliegen von THF-Addukten für **1a**–**1d** lässt sich elementaranalytisch und für die diamagnetischen Verbindungen **1a** und **1d** zusätzlich NMRspektroskopisch (^1H , ^{13}C) eindeutig belegen. Gut ausgebildete Einkristalle erhielten wir vom Lutetiumkomplex **1d** durch langsames Abkühlen einer gesättigten Cyclopantanlösung. Die Röntgenstrukturanalyse^[9] ergab drei symmetrieeinabhängige Moleküle pro asymmetrischer Einheit. In Abbildung 1 ist die Festkörperstruktur des Moleküls **1** gezeigt. Betrachtet man den Mittelpunkt der η^8 -gebundenen Cyclooctatetraeneinheit als das Zentrum dieses Liganden, so ist das Lutetiumatom pseudo-trigonally-planar umgeben. Die mittleren Lu-C-Abstände (251.2(5) pm für Molekül 1, 250.0(5) pm für Molekül 2, 251.2(5) pm für Molekül 3) korrelieren mit der entsprechenden Bindungslänge in $[(\eta^8-\text{C}_8\text{H}_8)\text{Lu}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)(\text{thf})]$ (255(1) pm)^[10], wenn man die unterschiedlichen Koordinationszahlen berücksichtigt. Der gemittelte Wert für die Lu-N-Bindung beträgt 219.3(3) pm und ähnelt unter Beachtung des kleineren Ionenradius von Lutetium der Y-N-Bindungslänge in $[(\eta^5-$

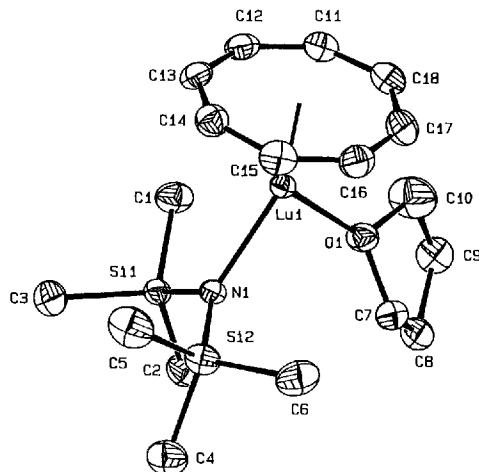


Abb. 1. Struktur von **1d** (ein Moleköl der asymmetrischen Einheit[9], ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] mit Standardabweichungen: Lu1-N1 219.7(3), Lu1-O1 231.1(2), Lu1-(C₈H₈)₂ (Moleköl 1) 172.9, Lu-C1 317.0(4); N1-Lu1-O1 86.4(1), (C₈H₈)₂ (Moleköl 1)-Lu1-N1 147.0, (C₈H₈)₂ (Moleköl 1)-Lu1-O1 126.0, Lu1-N1-Si1 113.1(2), Lu1-N1-Si2 123.5(2), N1-Si1-C1 108.5(2), N1-Si1-C2 114.2(2), N1-Si1-C3 113.9(2), N1-Si2-C4 113.3(2), N1-Si2-C5 111.7(2), N1-Si2-C6 110.4(2).

C₅Me₅)₂Y{N(SiMe₃)₂} (227.4(5) bzw. 225.3(5) pm)^[11]. Bemerkenswert ist die asymmetrische Konformation des Amido-Liganden. So ist in Moleköl 1 der Lu1-N1-Si1-Winkel mit 113.1(2)° um 10.4(4)° kleiner als der Lu1-N1-Si2-Winkel. Gleiches gilt für den N1-Si1-C1-Winkel, der mit 108.5(2)° kleiner als der N1-Si1-C2- (114.2(2)°) und der N1-Si1-C3-Bindungswinkel (113.9(2)°) ist. Analoge Verzerrungen treten auch in den Molekülen 2 und 3 auf. Ungeklärt ist jedoch, ob diese Verzerrungen auf γ -agostische Bindungen zwischen den Methylgruppen des Amido-Liganden und dem Lewis-sauren Lanthanoidzentrum oder nur auf Packungseffekte zurückzuführen sind, da der kürzeste Lu-C(Methyl)-Abstand in Moleköl 1 317.0(4) pm (322.0(4) pm in Moleköl 2 und 318.0(4) pm in Moleköl 3) beträgt und verglichen mit Lu-C- σ -Bindungen wie in [{Me₂Si(η^5 -C₅Me₄)₂}(η^5 -C₅H₄)Lu-{CH(SiMe₃)₂}] (d (Lu-C_z) = 236.5(7) pm)^[12] oder in [{ η^5 -C₅H₅}₂Lu(CH₂SiMe₃)(thf)] (d (Lu-C_z) = 237.6(17) pm)^[13] sehr groß ist.

Die Verbindungen 2 und 3 sind ebenfalls stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich. 3 ist thermisch außerordentlich stabil (Zers. bei 196 °C). In den ¹H-NMR-Spektren von 2 und 3 macht sich der Paramagnetismus des Sm³⁺-Ions auf die Protonen seiner Liganden bemerkbar. So weist der C₈H₈-Ring von 3 (in [D₈]Toluol) eine chemische Verschiebung von δ = 9.29 und die SiMe₃-Gruppen eine chemische Verschiebung von δ = -2.32 auf, während im ¹H-NMR-Spektrum von 2 (in [D₈]JTHF) das Signal des C₈H₈-Ringes bei δ = 13.3 ($\nu_{1/2}$ = 50 Hz) erscheint. 2 und 3 lassen sich aufgrund ihres unterschiedlichen Löseverhaltens einfach voneinander trennen. Während der Sandwichkomplex 2 nur in polaren Lösemitteln wie THF gut löslich ist, bewirken die Trimethylsilylgruppen in 3 auch eine gute Löslichkeit in unpolaren Lösemitteln wie *n*-Hexan oder Cyclopentan. Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse^[14] von 3 wurden durch Abkühlen einer gesättigten *n*-Hexanlösung erhalten. Im Kristall liegt 3 als zentrosymmetrisches Moleköl mit inverser Sandwichstruktur vor (Abb. 2). Ebenso wie das Lutetium-Ion in **1d** hat jedes Sm³⁺-Ion durch η^8 -Koordination an die verbrückende Cyclooctatetraeneinheit und σ -Bindungen zu zwei Amido-Liganden eine pseudo trigonal-planare Koordinationssphäre. Die Sm-Cyclooctatetraen-Vektoren stehen mit 88.9° annähernd senkrecht auf der Ebene des Cyclooctatetraenliganden. Die Amido-Liganden sind eklip-

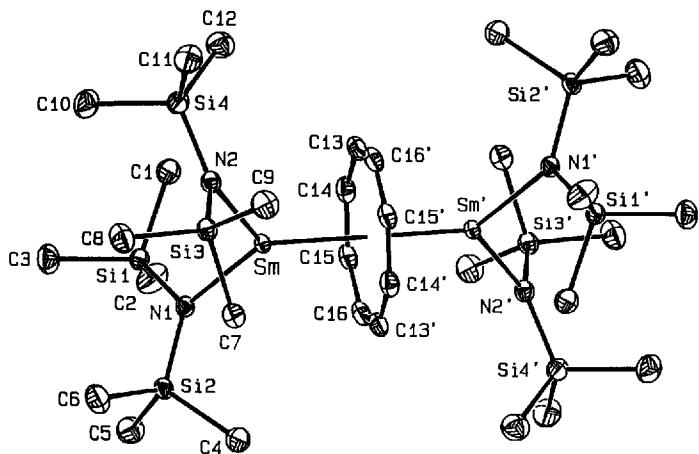


Abb. 2. Struktur von 3 im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] mit Standardabweichungen: Sm-N1 227.5(2), Sm-N2 228.6(2), Sm-(C₈H₈)₂ 215.4, Sm-C1 310.6(3), Sm-C7 297.0(3); N1-Sm-N2 109.44(7), (C₈H₈)₂-Sm-N1 126.72(5), (C₈H₈)₂-Sm-N2 123.71(5), Sm-N1-Si1 110.5(1), Sm-N1-Si2 130.2(1), N1-Si1-C1 107.8(1), N1-Si1-C2 115.2(1), N1-Si1-C3 113.0(1), N2-Si2-C4 111.3(1), N2-Si2-C5 114.3(1), N2-Si2-C6 111.7(1), Sm-N2-Si3 106.8(1), Sm-N2-Si4 133.0(1), N2-Si3-C7 107.1(1), N2-Si3-C8 114.9(1), N2-Si3-C9 114.8(1), N2-Si4-C10 111.3(1), N2-Si4-C11 113.0(1), N2-Si4-C12 113.2(1).

tisch angeordnet, wobei der N1-Sm-Sm'-N2'-Torsionswinkel 4.45(8)° beträgt (Abb. 3.). Durch die Konkurrenz von zwei Sm³⁺-Ionen um die zehn π -Elektronen eines verbrückenden Achtringes ist der mittlere Sm-C-Abstand um 14.3 pm größer als der entsprechende Abstand in [Li(thf)₂{ μ -(η^2 : η^8 -C₈H₈)}Sm{CH(SiMe₃)₂}]₂ (d (Sm-C) = 268.8(5) pm)^[8].

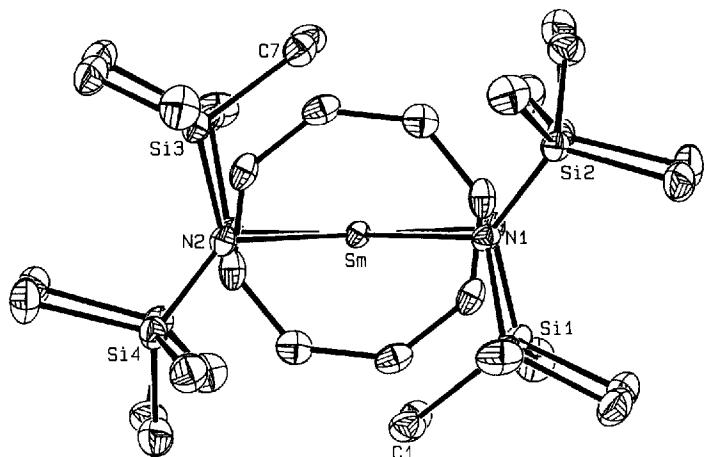
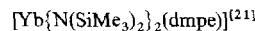
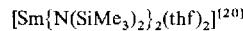
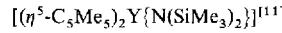
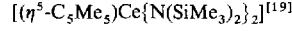
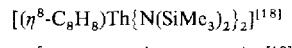


Abb. 3. Blick auf 3 in Richtung der Sm-Sm-Achse.

Während die mittlere Sm-N-Bindung (228.0(2) pm) mit den entsprechenden Abständen in den homoleptischen Amido-Lanthanoidkomplexen [Eu{N(SiMe₃)₂}₃] (d (Eu-N) = 225.9(9) pm)^[15] und [Nd{N(SiMe₃)₂}₃] (d (Nd-N) = 229(9) pm)^[16] korreliert. Auffällig an der Festkörperstruktur von 3 ist, daß sich jeweils ein Methylkohlenstoffatom (C1 und C7) jedes Amido-Liganden sehr dicht am Lanthanoidzentrum befindet. Der Sm-C1-Abstand beträgt 310.5(2) pm und der Sm-C7-Abstand 297.0(2) pm. Sie sind damit deutlich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien einer Methylgruppe und eines Samarium(III)-Ions, aber etwas länger als die Sm-C(Methyl)-Bindungen in [{ η^5 -C₅Me₄}₂Sm{(μ -Me)-AlMe₂(μ -Me)}₂Sm(η^5 -C₅Me₄)₂] (d (Sm-C(Me)) = 274.3(16) und 275.0(16) pm)^[17] oder in [{ η^5 -C₅Me₄}₂SmMe(thf)] (d (Sm-C(Me)) = 248.4(14) pm)^[17]. Durch den nahen Kon-

takt der beiden Methylgruppen zum Lewis-sauren Lanthanoidzentrum sind der Sm-N1-Si1-(110.5(1) $^{\circ}$) und der Sm-N2-Si3-Winkel (106.8(1) $^{\circ}$) verglichen mit dem Sm-N1-Si2-(130.2(1) $^{\circ}$) und dem Sm-N2-Si4-Winkel (133.0(1) $^{\circ}$) verkleinert. Gleiches gilt für die N1-Si1-C1- und N2-Si3-C7-Bindungswinkel, die mit 107.8(1) und 107.1(1) $^{\circ}$ um 5–8 $^{\circ}$ kleiner sind als die übrigen N1-Si1-C- und N2-Si3-C-Winkel. γ -Agostische Wechselwirkungen, wie sie bei **3** zu beobachten sind, treten auch in den Festkörperstrukturen der in Schema 2 zusammengefaßten Komplexe auf.



Schema 2. dmpe = 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Argon in sauerstoff- und wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zur Suspension von $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Ln}(\mu\text{-Cl})(\text{thf})_2]$ [22,23] ($\text{Ln} = \text{Y, Gd, Er, Lu, Sm}$) in 50 mL Toluol gibt man bei -60°C unter Röhren $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ und läßt über 12 h auf Raumtemperatur erwärmen. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit 70 mL *n*-Hexan versetzt, gerührt, absetzen gelassen und die überstehende Lösung abdekantiert. Abkühlen des Extrakts auf -25°C liefert **1a**–**1d** und **3** in kristalliner Form.

1a: Ansatz: 0.88 g (1.46 mmol) $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Y}(\mu\text{-Cl})(\text{thf})_2]$, 0.54 g (2.94 mmol) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$; Ausbeute 0.58 g (47%) farblose Kristalle; Schmp. 119 $^{\circ}\text{C}$ (Zers.); korrekte C,H,N-Analyse; $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6 , 25 $^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 6.59$ (s, 4 H, C_8H_8), 3.12 (m, 2 H, THF), 0.94 (m, 2 H, THF), 0.06 (s, 9 H, SiMe_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz, C_6D_6 , 25 $^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 94.9$ (d, $^1\text{J}(\text{C}_8\text{H}_8)$, $^{89}\text{Y} = 2.5$ Hz, C_8H_8), 71.2 (THF), 25.0 (THF), 3.9 (SiMe_3); MS (70 eV): m/z (%): 353 (19) [$\text{M}^+ - \text{THF}$], 338 (41) [$\text{M}^+ - \text{THF} - \text{Me}$], 193 (26) [$(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Y}^+$], 146 (100) [Si_2Me_6^+].

1b: Ansatz: 0.66 g (0.89 mmol) $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Gd}(\mu\text{-Cl})(\text{thf})_2]$, 0.33 g (1.80 mmol) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$; Ausbeute 0.45 g (51%) farblose Kristalle; Schmp. 112 $^{\circ}\text{C}$ (Zers.); korrekte C,H,N-Analyse; MS (70 eV, ^{158}Gd): m/z (%): 422 (3) [$\text{M}^+ - \text{THF}$], 407 (9) [$\text{M}^+ - \text{THF} - \text{Me}$], 262 (9) [$(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Gd}^+$], 146 (100) [Si_2Me_6^+].

1c: Ansatz: 0.54 g (0.71 mmol) $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Er}(\mu\text{-Cl})(\text{thf})_2]$, 0.26 g (1.42 mmol) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$; Ausbeute 0.30 g (42%) rosa Kristalle; Schmp. 116 $^{\circ}\text{C}$ (Zers.); korrekte C,H,N-Analyse; MS (70 eV, ^{166}Er): m/z (%): 430 (1) [$\text{M}^+ - \text{THF}$], 415 (5) [$\text{M}^+ - \text{THF} - \text{Me}$], 270 (2) [$(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Er}^+$], 146 (100) [Si_2Me_6^+].

1d: Ansatz: 0.64 g (0.83 mmol) $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Lu}(\mu\text{-Cl})(\text{thf})_2]$, 0.30 g (1.64 mmol) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$; Ausbeute 0.49 g (58%) farblose Kristalle; Schmp. 143 $^{\circ}\text{C}$ (Zers.); korrekte C,H,N-Analyse; $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6 , 25 $^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 6.55$ (s, 4 H, C_8H_8), 3.08 (m, 2 H, THF), 0.91 (m, 2 H, THF), 0.07 (s, 9 H, SiMe_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz, C_6D_6 , 25 $^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 94.0$ (C_8H_8), 71.8 (THF), 25.0 (THF), 4.2 (SiMe_3); MS (70 eV): m/z (%): 439 (13) [$\text{M}^+ - \text{THF}$], 424 (36) [$\text{M}^+ - \text{THF} - \text{Me}$], 279 (14) [$(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Lu}^+$], 146 (100) [Si_2Me_6^+].

3: Ansatz: 0.71 g (0.98 mmol) $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Sm}(\mu\text{-Cl})(\text{thf})_2]$, 0.48 g (2.62 mmol) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$; Ausbeute 0.22 g (32%) orange Kristalle; Schmp. 196 $^{\circ}\text{C}$ (Zers.); korrekte C,H,N-Analyse; $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25 $^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 9.29$ (s, 2 H, C_8H_8), -2.32 (s, 9 H, SiMe_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25 $^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 82.6$ (C_8H_8), 1.9 (SiMe_3).

Eingegangen am 27. Februar 1993 [Z 5896]

- [1] H. Werner, A. Salzer, *Synth. Inorg. Met. Org. Chem.* **1972**, 2, 239.
- [2] A. Schier, J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 757.
- [3] W. Smith, G. W. Davis, *J. Chem. Soc. Trans.* **1882**, 41, 411.
- [4] B. N. Menshutkin, *Zh. Russ. Fiz. Khim. Ova. Chast. Khim.* **1911**, 43, 1298, 1786.
- [5] S. Z. Goldberg, K. N. Raymond, C. A. Harmon, D. H. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1348.
- [6] K. O. Hodgson, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 3030.
- [7] a) S. R. Ely, T. E. Hopkins, C. W. DeKock, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1624; b) C. W. DeKock, S. R. Ely, T. E. Hopkins, M. A. Brault, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 625.
- [8] H. Schumann, J. Winterfeld, F. H. Görslitz, J. Pickardt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 623.

[9] Kristalldaten von **1d**: $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{LuNOSi}_2$, $M_r = 511.61$, farblose, quaderförmige Kristalle ($0.24 \times 0.15 \times 0.42$ mm 3), monokline Raumgruppe $P2_1/c$ (14) mit $a = 2392.8(6)$, $b = 2115.0(2)$, $c = 1320.4(4)$ pm, $\beta = 104.68(3)$ $^{\circ}$, $V = 6464(3) \times 10^{-30}$ m 3 bestimmt aus 96 Reflexen mit $24^{\circ} < 2\theta < 27.4^{\circ}$, $Z = 12$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.58$ g cm $^{-3}$, $\lambda = 71.069$ pm, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 47.0$ cm $^{-1}$. Absorptionskorrektur durch ψ -Scans. Es wurden 10448 unabhängige Reflexe im Bereich $1^{\circ} \leq 2\theta \leq 50^{\circ}$ mit ω - θ -Scans bei einer Kristalltemperatur von -155°C auf einem Enraf-Nonius-Diffraktometer gemessen. Die Struktur wurde mit Patterson- (SHELXS-86) und Differenz-Fourier-Methoden (SHELX-76) gelöst. Die Full-Matrix-Least-Squares-Verfeinerung von 622 Parametern anhand von 9346 Reflexen mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ konvergierte bei $R = 0.022$ und $R_w = 0.029$ ($w = 1/\sigma^2(F_0) + 0.0003 F_0^2$). Die drei symmetricunabhängigen Moleküle in einer asymmetrischen Einheit haben keine nahen Kontakte. Bringt man die Atome Lu, O und N von jeweils zwei Molekülen zur Deckung, so erkennt man, daß einerseits die Atome der C_8H_8 -Ringe annähernd übereinstimmen, aber andererseits die THF-Moleküle und die Amido-Liganden gegeneinander um die Lu-O- bzw. Lu-N-Bindung gedreht sind. Damit liegen drei deutlich verschiedene Konformere in der asymmetrischen Einheit vor [14].

- [10] A. L. Wayda, R. D. Rogers, *Organometallics* **1985**, 4, 1440.
- [11] K. H. den Haan, J. L. de Boer, J. H. Teuben, A. L. Spek, B. Kojic-Prodic, G. R. Hays, R. Huis, *Organometallics* **1986**, 5, 1726.
- [12] D. Stern, M. Sabat, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9558.
- [13] H. Schumann, W. Genthe, N. Bruncks, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 126; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 120.
- [14] Kristalldaten von **3**: $\text{C}_{32}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{Si}_2\text{Sm}_2$, $M_r = 1046.41$, orange, quaderförmige Kristalle ($0.42 \times 0.24 \times 0.06$ mm 3), trikline Raumgruppe $P\bar{1}(2)$ mit $a = 869.8(2)$, $b = 1070.0(3)$, $c = 1400.6$ (4) pm, $\alpha = 97.86(2)$, $\beta = 101.97(2)$, $\gamma = 100.24(2)$ $^{\circ}$, $V = 1234.3(6) \times 10^{-30}$ m 3 , $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.41$ g cm $^{-3}$, $\lambda = 71.069$ pm, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 25.8$ cm $^{-1}$. Der Kristall auf dem Enraf-Nonius-Diffraktometer wurde auf -155°C gekühlt. Absorptionskorrektur durch ψ -Scans. Es wurden 4289 Reflexe im Bereich $1 \leq 2\theta \leq 49^{\circ}$ mit ω - θ -Scans gemessen, von denen 3956 Reflexe mit $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$ bei der Strukturlösung (Patterson-Differenz-Fourier-Methoden) und Verfeinerung verwendet wurden. Alle Wasserstoffatome wurden frei verfeinert. Die Full-Matrix-Least-Squares-Verfeinerung von 368 Parametern konvergierte bei $R = 0.018$ und $R_w = 0.025$ ($w = 1/\sigma^2(F_0) + 0.0005 F_0^2$). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57255, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [15] J. S. Ghora, M. B. Hursthouse, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 669.
- [16] R. A. Andersen, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2317.
- [17] W. J. Evans, L. R. Chamberlain, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6423.
- [18] T. M. Gilbert, R. R. Ryan, A. P. Sattelberger, *Organometallics* **1988**, 7, 2514.
- [19] H. J. Heeres, A. Meetsma, J. H. Teuben, R. D. Rogers, *Organometallics* **1989**, 8, 2637.
- [20] W. J. Evans, D. K. Drummond, H. Zhang, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 575.
- [21] T. D. Tilley, R. A. Andersen, A. Zalkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3725.
- [22] K. O. Hodgson, F. Mares, D. F. Starks, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 8650.
- [23] A. L. Wayda, *Organometallics* **1983**, 2, 565.

Kationische Domino-Transformationen von 4-En-1,2,3-triol-Derivaten

Von Johann Mulzer*, Stefan Greifenberg, Jürgen Buschmann und Peter Luger

Dominoprozesse mit carbokationischen Zwischenstufen sind in Synthese und Biosynthese von entscheidender Bedeutung^[1]. Wir berichten hier über eine achtstufige Reaktionssequenz, die durch eine Dimerisierung zu interessanten Bis(furanosid)-Derivaten abgeschlossen wird.

Die aus (*R*)-2,3-Isopropylidenglycerinaldehyd in zwei Stufen zugänglichen Entriol-Derivate **1a**–**c**^[2] liefern bei der

- [*] Prof. Dr. J. Mulzer, Dipl.-Chem. S. Greifenberg
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, D-14195 Berlin
Telefax: Int. + 30/838-5163
Dr. J. Buschmann, Prof. Dr. P. Luger
Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin