

- br). MS (EI, 70 eV,  $^{187}\text{Re}$ , korrekte Isotopenmuster):  $m/z$ : 266 [ $\text{CH}_3\text{Re}(\text{O}_2\text{O}_2)$ ], 250 [ $\text{CH}_3\text{ReO}_3$ ], 89 [ $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$ ], 59 [ $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ , Basispeak],  $M^+$  nicht detektierbar. Korrekte Elementaranalyse ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{Re}$ ).
- [5]  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_6\text{Re}$ ;  $a = 1246.4(2)$ ,  $b = 1496.4(3)$ ,  $c = 714.9(1)$  pm,  $V = 1333 \times 10^6$  pm $^3$ , Messung bei  $-80^\circ\text{C}$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.16$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu = 92.7$  cm $^{-1}$ ,  $Z = 4$ , orthorhombisch,  $Pnma$  (Nr. 62), Enraf-Nonius CAD-4,  $\lambda = 71.07$  pm ( $\text{MoK}_\alpha$ , Graphit-Monochromator),  $\omega$ -Scan, 3002 gemessene Reflexe ( $h, k, l$ ), 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,  $R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o| = 0.019$ ,  $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/\sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0.021$ , Restelektronendichte  $+1.75$ ,  $-0.99$   $\Delta e/\text{\AA}^3$ . 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. Philips, S. J. Rettig, L. Sánchez, J. Trotter, V. C. Yee, *Organometallics* **1988**, *7*, 1877–1878. b) H. Mimoun 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. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 1–12; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 29–38.
- [9] W. A. Herrmann, C. C. Romão, 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 (Olefin im Überschuss) für die Reaktion  $2 + \text{Olefin} \rightarrow 4$  berechnet, ( $c(\text{Olefin}) = 2 \times 10^{-1}$  mol L $^{-1}$ ,  $\alpha(2) = 2 \times 10^{-3}$  mol L $^{-1}$ ),  $k_2$  ( $c(1) = 1.1 \times 10^{-3}$  mol L $^{-1}$ ,  $\alpha(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \times 10^{-1}$  mol L $^{-1}$ ) und  $k_4$  ( $c(4) = 1.6 \times 10^{-3}$  mol L $^{-1}$ ,  $\alpha(\text{H}_2\text{O}_2) = 2.9 \times 10^{-1}$  mol L $^{-1}$ ) wurden analog bestimmt. Die Reaktion  $2 \rightarrow 4$  ( $k_1$ ) 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. Gerathanassis, M. Momenteau, *ibid.* **1987**, *109*, 6944–6947; c) B. I. P. Gerathanassis, M. Momenteau, B. Look, *ibid.* **1989**, *111*, 7006–7012; d) S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Band 1* (Grundlagen,  $^{17}\text{O}$ -,  $^{33}\text{S}$ - und  $^{129}\text{Xe}$ -NMR-Spektroskopie), Thieme, Stuttgart, **1992**, S. 107 ff., zit. Lit.

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

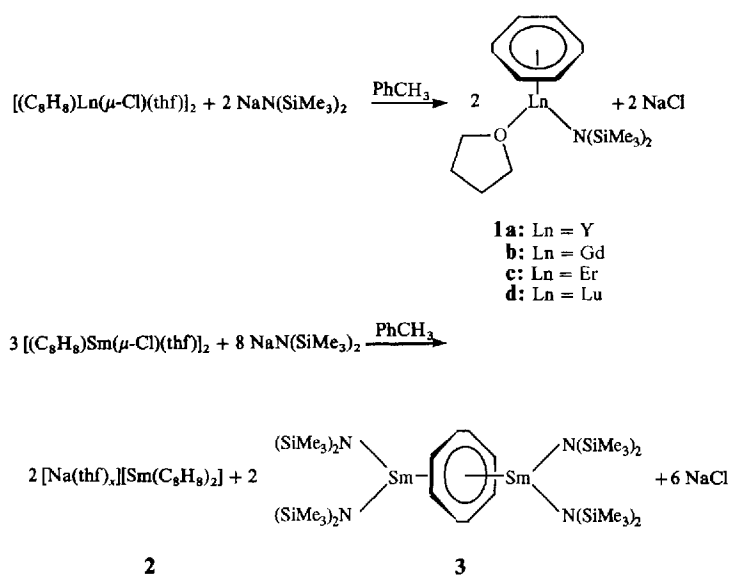
Von Herbert Schumann\*, Jörn Winterfeld, Lothar Esser und Gabriele Kociok-Köhn

Professor Hans Bock zum 65. Geburtstag gewidmet

Das  $\pi$ -Elektronensystem eines aromatischen Kohlenwasserstoffes kann nicht nur auf einer Seite des planaren Ligandensystems 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<sup>[1]</sup>. Später fanden Schmidbauer

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

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.

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 NMR-spektroskopisch ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) eindeutig belegen. Gut ausgebildete Einkristalle erhielten wir vom Lutetiumkomplex **1d** durch langsames Abkühlen einer gesättigten Cyclopentanlösung. Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[9]</sup> ergab drei symmetrieunabhängige Moleküle pro asymmetrischer Einheit. In Abbildung 1 ist die Festkörperstruktur des Moleküls **1** gezeigt. Betrachtet man den Mittelpunkt der  $\eta^8$ -gebundenen Cyclooctatetraeneinheit als das Zentrum dieses Liganden, so ist das Lutetiumatom pseudo-trigonal-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  $[(\eta^8-\text{C}_8\text{H}_8)\text{Lu}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)(\text{thf})]$  (255(1) pm)<sup>[10]</sup>, 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  $[(\eta^5-$

[\*] 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.

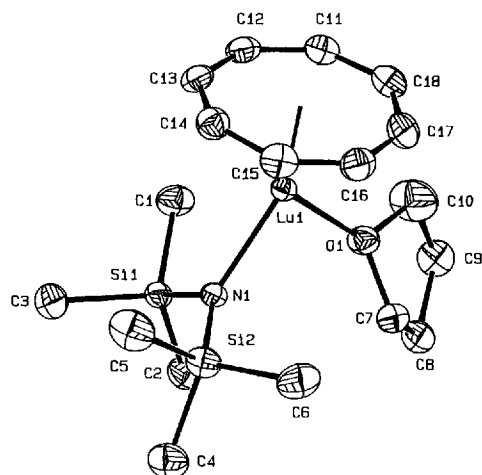


Abb. 1. Struktur von **1d** (ein Molekül der asymmetrischen Einheit [9], ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] mit Standardabweichungen: Lu1-N1 219.7(3), Lu1-O1 231.1(2), Lu1-C<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sub>z</sub> (Molekül 1) 172.9, Lu...C1 317.0(4), N1-Lu1-O1 86.4(1), (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)<sub>z</sub>(Molekül 1)-Lu1-N1 147.0, (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)<sub>z</sub>(Molekül 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).

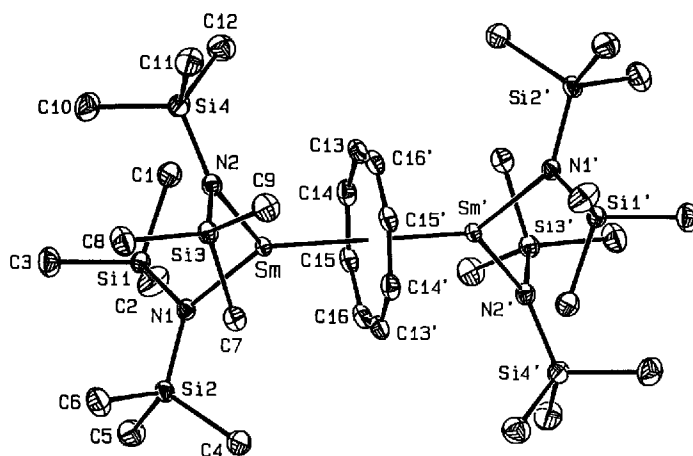


Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] mit Standardabweichungen: Sm-N1 227.5(2), Sm-N2 228.6(2), Sm-(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub> 215.4, Sm...C1 310.6(3), Sm...C7 297.0(3); N1-Sm-N2 109.44(7), (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>Sm-N1 126.72(5), (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>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).

$\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Y}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$ ] (227.4(5) bzw. 225.3(5) pm)<sup>[11]</sup>. Bemerkenswert ist die asymmetrische Konformation des Amidoliganden. So ist in Molekül 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  $\gamma$ -agostische Bindungen zwischen den Methylgruppen des Amidoliganden und dem Lewis-sauren Lanthanoidzentrum oder nur auf Packungseffekte zurückzuführen sind, da der kürzeste Lu-C(Methyl)-Abstand in Molekül 1 317.0(4) pm (322.0(4) pm in Molekül 2 und 318.0(4) pm in Molekül 3) beträgt und verglichen mit Lu-C- $\sigma$ -Bindungen wie in [ $\{\text{Me}_2\text{Si}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)_2\}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Lu}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}$ ] ( $d(\text{Lu-C}_\sigma) = 236.5(7)$  pm)<sup>[12]</sup> oder in [ $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})$ ] ( $d(\text{Lu-C}_\sigma) = 237.6(17)$  pm)<sup>[13]</sup> 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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **2** und **3** macht sich der Paramagnetismus des Sm<sup>3+</sup>-Ions auf die Protonen seiner Liganden bemerkbar. So weist der C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>-Ring von **3** (in [D<sub>8</sub>]Toluol) eine chemische Verschiebung von  $\delta = 9.29$  und die SiMe<sub>3</sub>-Gruppen eine chemische Verschiebung von  $\delta = -2.32$  auf, während im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2** (in [D<sub>8</sub>]THF) das Signal des C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>-Ringes bei  $\delta = 13.3$  ( $\nu_{1/2} = 50$  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<sup>[14]</sup> von **3** wurden durch Abkühlen einer gesättigten *n*-Hexanlösung erhalten. Im Kristall liegt **3** als zentrosymmetrisches Molekül mit inverser Sandwichstruktur vor (Abb. 2.). Ebenso wie das Lutetium-Ion in **1d** hat jedes Sm<sup>3+</sup>-Ion durch  $\eta^8$ -Koordination an die verbrückende Cyclooctatetraeneinheit und  $\sigma$ -Bindungen zu zwei Amidoliganden eine pseudo trigonal-planare Koordinationssphäre. Die Sm-Cyclooctatetraen-Vektoren stehen mit 88.9° annähernd senkrecht auf der Ebene des Cyclooctatetraenliganden. Die Amidoliganden sind ekli-

tisch angeordnet, wobei der N1-Sm-Sm'-N2'Torsionswinkel 4.45(8)° beträgt (Abb. 3.). Durch die Konkurrenz von zwei Sm<sup>3+</sup>-Ionen um die zehn  $\pi$ -Elektronen eines verbrückenden Achringringes ist der mittlere Sm-C-Abstand um 14.3 pm größer als der entsprechende Abstand in [Li(thf)<sub>2</sub>( $\mu$ -( $\eta^2$ : $\eta^8$ :C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>))<sub>2</sub>Sm{CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] ( $d$ (Sm-C) = 268.8(5) pm)<sup>[8]</sup>.

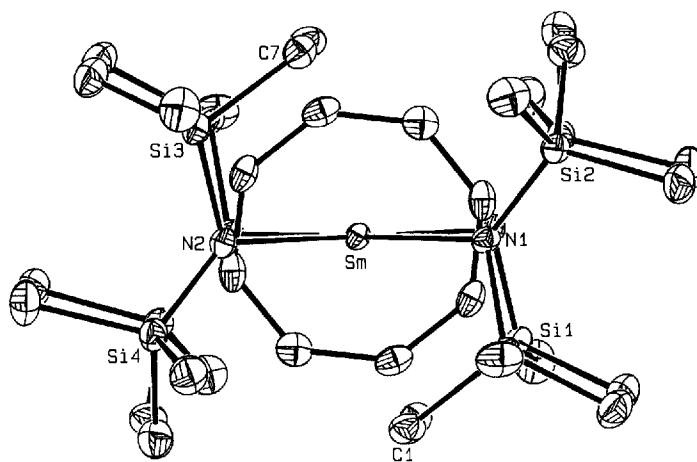
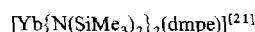
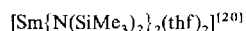
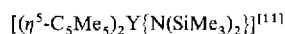
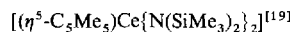
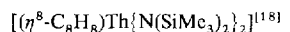


Abb. 3. Blick auf 3 in Richtung der Sm-Sm-Achse.

Während die mittlere Sm-N-Bindung (228.0(2) pm) mit den entsprechenden Abständen in den homoleptischen Amido-Lanthanoidkomplexen  $[\text{Eu}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$  ( $d(\text{Eu-N}) = 225.9(9)$  pm)<sup>[15]</sup> und  $[\text{Nd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$  ( $d(\text{Nd-N}) = 229(9)$  pm)<sup>[16]</sup> korreliert. Auffällig an der Festkörperstruktur von **3** ist, daß sich jeweils ein Methylkohlenstoffatom (C1 und C7) jedes Amidoliganden 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  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}\{\mu\text{-(Me)-AlMe}_2(\mu\text{-Me})\}_2\text{Sm}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]$  ( $d(\text{Sm-C(Me)}) = 274.3(16)$  und 275.0(16) pm)<sup>[17]</sup> oder in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{SmMe}(\text{thf})]$  ( $d(\text{Sm-C(Me)}) = 248.4(14)$  pm)<sup>[17]</sup>. Durch den nahen Kon-

takt der beiden Methylgruppen zum Lewis-sauren Lanthanoidzentrum sind der Sm-N1-Si1-(110.5(1)°) und der Sm-N2-Si3-Winkel (106.8(1)°) verglichen mit dem Sm-N1-Si2-(130.2(1)°) und dem Sm-N2-Si4-Winkel (133.0(1)°) verkleinert. Gleiches gilt für die N1-Si1-C1- und N2-Si3-C7-Bindungswinkel, die mit 107.8(1) und 107.1(1)° um 5–8° kleiner sind als die übrigen N1-Si1-C- und N2-Si3-C-Winkel.  $\gamma$ -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  $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Ln}(\mu\text{-Cl})(\text{thf})_2]_2$  [22,23] (Ln = Y, Gd, Er, Lu, Sm) in 50 mL Toluol gibt man bei –60 °C unter Rühren  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  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)  $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Y}(\mu\text{-Cl})(\text{thf})_2]_2$ , 0.54 g (2.94 mmol)  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ ; Ausbeute 0.58 g (47%) farblose Kristalle; Schmp. 119 °C (Zers.); korrekte C,H,N-Analyse;  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 6.59 (s, 4H,  $\text{C}_8\text{H}_8$ ), 3.12 (m, 2H, THF), 0.94 (m, 2H, THF), 0.06 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (67.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 94.9 (d,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{89}\text{Y})$  = 2.5 Hz,  $\text{C}_8\text{H}_8$ ), 71.2 (THF), 25.0 (THF), 3.9 ( $\text{SiMe}_3$ ); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 353 (19) [ $M^+ - \text{THF}$ ], 338 (41) [ $M^+ - \text{THF} - \text{Me}$ ], 193 (26) [ $(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Y}^+$ ], 146 (100) [ $\text{Si}_2\text{Me}_6^+$ ].

**1b:** Ansatz: 0.66 g (0.89 mmol)  $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Gd}(\mu\text{-Cl})(\text{thf})_2]_2$ , 0.33 g (1.80 mmol)  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ ; Ausbeute 0.45 g (51%) farblose Kristalle; Schmp. 112 °C (Zers.); korrekte C,H,N-Analyse; MS (70 eV,  $^{157}\text{Gd}$ ):  $m/z$  (%): 422 (3) [ $M^+ - \text{THF}$ ], 407 (9) [ $M^+ - \text{THF} - \text{Me}$ ], 262 (9) [ $(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Gd}^+$ ], 146 (100) [ $\text{Si}_2\text{Me}_6^+$ ].

**1c:** Ansatz: 0.54 g (0.71 mmol)  $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Er}(\mu\text{-Cl})(\text{thf})_2]_2$ , 0.26 g (1.42 mmol)  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ ; Ausbeute 0.30 g (42%) rosa Kristalle; Schmp. 116 °C (Zers.); korrekte C,H,N-Analyse; MS (70 eV,  $^{167}\text{Er}$ ):  $m/z$  (%): 430 (1) [ $M^+ - \text{THF}$ ], 415 (5) [ $M^+ - \text{THF} - \text{Me}$ ], 270 (2) [ $(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Er}^+$ ], 146 (100) [ $\text{Si}_2\text{Me}_6^+$ ].

**1d:** Ansatz: 0.64 g (0.83 mmol)  $[(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Lu}(\mu\text{-Cl})(\text{thf})_2]_2$ , 0.30 g (1.64 mmol)  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ ; Ausbeute 0.49 g (58%) farblose Kristalle; Schmp. 143 °C (Zers.); korrekte C,H,N-Analyse;  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 6.55 (s, 4H,  $\text{C}_8\text{H}_8$ ), 3.08 (m, 2H, THF), 0.91 (m, 2H, THF), 0.07 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (67.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 94.0 ( $\text{C}_8\text{H}_8$ ), 71.8 (THF), 25.0 (THF), 4.2 ( $\text{SiMe}_3$ ); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 439 (13) [ $M^+ - \text{THF}$ ], 424 (36) [ $M^+ - \text{THF} - \text{Me}$ ], 279 (14) [ $(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Lu}^+$ ], 146 (100) [ $\text{Si}_2\text{Me}_6^+$ ].

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

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. Görlitz, 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 ( $0.24 \times 0.15 \times 0.42 \text{ mm}^3$ ), monokline Raumgruppe  $P2_1/c$  (14) mit  $a$  = 2392.8(6),  $b$  = 2115.0(2),  $c$  = 1320.4(4) pm,  $\beta$  = 104.68(3)°,  $V$  = 6464(3)  $\times 10^{-30} \text{ m}^3$  bestimmt aus 96 Reflexen mit  $2\theta < 27.4^\circ$ ,  $Z$  = 12,  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.58 g cm $^{-3}$ ,  $\lambda$  = 71.069 pm,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 47.0 cm $^{-1}$ . Absorptionskorrektur durch  $\psi$ -Scans. Es wurden 10448 unabhängige Reflexe im Bereich  $1^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  mit  $\omega$ -2 $\theta$ -Scans bei einer Kristalltemperatur von –155 °C auf einem Enraf-Nonius-Diffraktometer gemessen. Die Struktur wurde mit Patterson- (SHELXS-86) und Differenz-Fourier-Methoden (SHELXL-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 symmetrieunabhängigen 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  $\text{C}_8\text{H}_8$ -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**:  $\text{C}_{32}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{Si}_8\text{Sm}_2$ ,  $M_r$  = 1046.41, orange, quaderförmige Kristalle ( $0.42 \times 0.24 \times 0.06 \text{ mm}^3$ ), triklinische 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)°,  $V$  = 1234.3(6)  $\times 10^{-30} \text{ m}^3$ ,  $Z$  = 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  $\psi$ -Scans. Es wurden 4289 Reflexe im Bereich  $1 \leq 2\theta \leq 49^\circ$  mit  $\omega$ -2 $\theta$ -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. Ghotra, 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<sup>[1]</sup>. 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**<sup>[2]</sup> 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