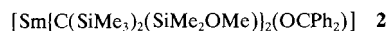


- [5] Bezüglich neuerer Entwicklungen auf diesem Gebiet siehe: a) L. J. Brzezinski, S. A. Rafel, J. W. Leahy, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4317; b) S. Rafel, J. W. Leahy, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1521, zit. Lit.
 [6] N. Nakajima, K. Horita, R. Abe, O. Yonemitsu, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *62*, 4139.
 [7] D. F. Taber, K. You, Y. Song, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1093.
 [8] Zur Rhodium-Carben-Chemie siehe: a) D. F. Taber, Y. Song, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6706; b) H. M. L. Davies in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost), Pergamon, New York, **1991**, S. 1031.
 [9] Die Konfiguration von **1** wurde durch COSY-, NOESY-, ROESY- und HMQC-NMR-Experimente am entsprechenden, durch Reduktion (DIBAL, 2.2 Äquiv.) erhaltenen primären Alkohol ermittelt.
 [10] D. L. Hughes, *Org. React.* **1992**, *42*, 335.
 [11] S. V. Ley, J. Norman, W. P. Griffith, S. P. Marsden, *Synthesis* **1994**, 639.
 [12] R. E. Ireland, M. D. Varney, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 635.
 [13] P. A. Wender, M. P. Filosa, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3490; Übersicht: E. Piers, *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost), Pergamon, New York, **1991**, S. 971.
 [14] J. A. Marshall, D. G. Clearly, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 858.
 [15] a) Y. Ueno, S. Aoki, M. Okawara, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5414; b) G. E. Keck, J. H. Byers, K. A. M. Walker, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5444; c) D. E. Ward, Y. Gai, B. F. Kaller, *ibid.* **1995**, *60*, 7830.
 [16] Die Rechnungen wurden auf einer SGI-Indigo-2-Workstation mit dem Programm Insight II (Biosym Technologies, Inc., San Diego, CA) durchgeführt.

Synthese und Struktur des ersten Samarium(II)-Komplexes mit σ -gebundenen Alkyliliganden und dessen Reaktion mit Benzophenon

William Clegg, Colin Eaborn, Keith Izod,*
 Paul O'Shaughnessy und J. David Smith

Bis vor kurzem waren Komplexe mit Cyclopentadienyl-artigen Liganden die einzigen metallorganischen Verbindungen der drei in der Oxidationsstufe +2 stabilen Lanthanide (Sm, Eu, Yb).^[1] Obwohl bei der Synthese von Ytterbium(II)- und Europium(II)- σ -Alkylverbindungen große Fortschritte erzielt wurden,^[1b] etwa mit den Dialkyliden Yb[C(SiMe₃)₃]₂ und Eu[C(SiMe₃)₃]₂,^[2,3] konnte bisher kein σ -gebundener Organosamarium(II)-Komplex isoliert werden. Wir berichten nun über die Synthese und Struktur der Verbindung **1**, die Sm-C- σ -Bindungen enthält, und deren Reaktion mit Benzophenon zum Ketylradikalanionkomplex **2**. **1** wurde in hoher Ausbeute durch Umsetzen von [SmI₂(thf)₂] mit zwei Äquivalenten K[C(SiMe₃)₂(SiMe₂OMe)] in THF erhalten und in Form luftempfindlicher, tief grünschwarzer Kristalle isoliert.



Einer Röntgenstrukturanalyse^[4] von **1** zufolge ist das Samariumzentrum verzerrt quadratisch-pyramidal umgeben. Jeder Alkyliligand ist sowohl mit seinem carbanionischen Zentrum als auch über das Sauerstoffatom der Methoxygruppe so an das Samariumzentrum gebunden, daß ein viergliedriger Chelatring entsteht. Die Koordinationssphäre des

Samariumzentrums wird durch ein THF-Molekül an der Pyramidenspitze vervollständigt (Abb. 1). Die Abstände Sm-C1 und Sm-C2 sind mit 2.787(5) bzw. 2.845(5) Å die ersten jemals bestimmten Bindungslängen von Sm^{II}-C- σ -Bindungen

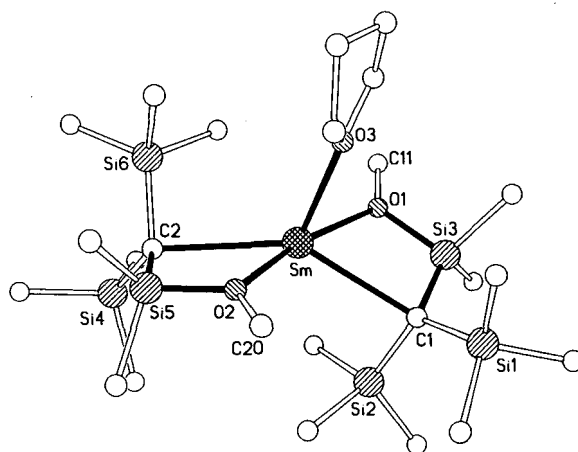


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Sm-C1 2.787(5), Sm-C2 2.845(5), Sm-O1 2.570(3), Sm-O2 2.520(3), Sm-O3 2.545(4); C1-Sm-O1 62.11(12), C1-Sm-C2 144.67(12), C1-Sm-O3 101.06(13), O3-Sm-O1 90.40(13), C2-Sm-O3 110.43(13), O2-Sm-O3 84.55(12).

und etwa 0.3–0.5 Å länger als die Sm^{III}-C(sp³)-Bindungen in Sm[CH(SiMe₃)₂]₃ (2.33(2) Å)^[5] und die zu der terminalen Alkylgruppe in [(thf)Li(μ -CH₂SiMe₃)(μ -OAr)Sm(CH₂-SiMe₃)(μ -OAr)₂Li(thf)] (2.451(10) Å, Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃).^[6] Den Radien von Sm^{II}- und Sm^{III}-Ionen zufolge erwartet man einen geringeren Unterschied von 0.19 Å zwischen der Sm^{II}- und der Sm^{III}-C- σ -Bindungslänge.^[7] Die Sm-O1-, Sm-O2- und Sm-O(thf)-Abstände in **1** ähneln denen einiger früher beschriebener Sm^{II}-O(thf)-Verbindungen.^[8,9]

Samariumdiodid ist ein häufig eingesetztes Reagens in der organischen Synthese. Man nimmt an, daß bei SmI₂-vermittelten Barbier-artigen Additionen von Alkylhalogeniden an Ketone Organosamariumintermediate auftreten.^[10,11] Uns interessierte, ob Ketone mit **1** eine Grignard-artige Reaktion eingehen oder ob Ketylradikalanionkomplexe entstehen, die der kürzlich beschriebenen Verbindung [Sm^{III}(OC₆H₃-2,6-*t*Bu-4-Me)₂(OC₁₃H₈)(thf)₂] **3** ähneln, die als Intermediat bei der Pinakolkupplung von Fluorenol isoliert wurde.^[12]

Beim Umsetzen von **1** mit Benzophenon (1 Äquiv.) in Petrolether wurde die dunkelgrüne Lösung sofort dunkel-purpurfarben. Kristallisierte man die entstandene Verbindung **2** aus Methylcyclohexan, wurden dunkelpurpurfarbene Kristalle erhalten. ¹H-NMR-Spektren von Lösungen der Kristalle enthielten breite Signale, die den Alkyliliganden zugeordnet werden konnten; Benzophenon-Signale waren nicht vorhanden.

Die Struktur von **2** ähnelt einer Röntgenstrukturanalyse^[13] zufolge der von **1** stark. Allerdings koordiniert anstatt des Sauerstoffzentrums von THF in **2** das von Benzophenon (Abb. 2). Da **1** und **2** nahezu isostrukturell sind und gleiche Koordinationszahlen aufweisen, sind Vergleiche der Bindungslängen und -winkel beider Moleküle möglich, so daß sich feststellen läßt, ob Benzophenon als neutrales Keton oder als Ketylradikalanion gebunden ist. Die Bindungslängen Sm-C1 und Sm-C2 betragen in **2** 2.625(5) bzw. 2.631(5) Å und sind um etwa 0.19 Å kürzer als die in **1**, was mit einer Änderung der Oxidationsstufe von Sm^{II} zu Sm^{III} in Einklang

[*] Dr. K. Izod, Prof. W. Clegg, P. O'Shaughnessy
 Department of Chemistry, University of Newcastle upon Tyne
 Newcastle upon Tyne, NE1 7RU (Großbritannien)
 Telefax: Int. + 191/2226929
 E-mail: k.j.izod@ncl.ac.uk
 Prof. C. Eaborn, Dr. J. D. Smith
 School of Chemistry, Physics and Environmental Science
 University of Sussex
 Falmer, Brighton, BN1 9QJ (Großbritannien)

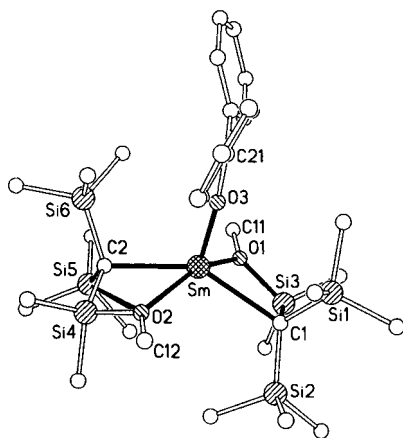


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Sm–C1 2.625(5), Sm–C2 2.631(5), Sm–O1 2.367(3), Sm–O2 2.387(3), Sm–O3 2.093(3), C21–O3 1.346(6); C1–Sm–O1 66.10(13), C1–Sm–C2 142.33(15), C1–Sm–O3 105.81(14), O3–Sm–O1 107.93(13), C2–Sm–O3 111.67(14), O2–Sm–O3 99.12(12).

ist.^[7] Ähnlich verkürzt, um etwa 0.17 Å, sind in **2** auch der Sm–O1- und der Sm–O2-Abstand (2.367(3) bzw. 2.387(3) Å). Dies weist deutlich darauf hin, daß **2** ein Sm^{III}-Komplex eines Ketylradikalanions ist. Auch die Bindungslängen und -winkel des Benzophenon-Liganden, die denen des Fluorenonis in **3** sehr ähnlich sind,^[12] stützen dies. Das Fehlen von Benzophenon-Signalen im ¹H-NMR-Spektrum von **2** ist ebenfalls in Einklang mit dem Vorliegen eines Ketylradikalanions mit delokalisierte Ladung.

Im Unterschied zu **3** wurden keine Veränderungen von **2** beim Lösen in nichtkoordinierenden Solventien wie Petroläther oder Methylcyclohexan beobachtet. Möglicherweise verhindern die sterisch anspruchsvollen Liganden in **2** weitere Reaktionen.

Experimentelles

1: In 30 mL THF gelöstes K[C(SiMe₃)₂(SiMe₂OMe)] (0.99 g, 3.45 mmol) wurde zu einer Lösung aus [SmI₂(thf)₂] (0.97 g, 1.77 mmol) und 20 mL THF gegeben. Die Mischung wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt, dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 40 mL Methylcyclohexan extrahiert. Der Extrakt wurde filtriert, das Filtrat auf 10 mL eingeeengt und dann 12 h bei –30 °C aufbewahrt; dabei bildeten sich dunkelgrüne Kristalle von **1**. Ausbeute 0.90 g (71 %). Schmp. 120 °C (Zers.); Elementaranalyse ber. für C₂₄H₄₀O₃Si₆Sm: C 40.14, H 8.71; gef. C 39.23, H 8.81; ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = –9.22 (s, 6H, SiMe₃), –7.06 (s, 3H, MeO), 4.28 (s, 18H, SiMe₃), 6.94 (br. s, 2H, THF), 19.29 (br. s, 2H, THF); EI-MS (70 eV): *m/z* (%): 648(18) [M⁺ – THF], 249(20) [C(SiMe₃)₂(SiMe₂OMe) (R)], 233(100) [RH – Me], 217(30) [RH – MeO], 73(90) [Me₃Si].

2: Eine Lösung aus Benzophenon (0.01 g, 0.2 mmol) und 5 mL Petroläther (Siedebereich 40–60 °C) wurde zu einer Lösung von **1** (0.15 g, 0.21 mmol) im gleichen Lösungsmittel (15 mL) gegeben. Die Mischung wurde 1 h gerührt, dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde aus 2 mL kaltem (–30 °C) Methylcyclohexan umkristallisiert; dabei fiel **2** in Form tiefpurpurfarbener Kristalle an. Ausbeute 0.08 g (69 %). Schmp. 105 °C (Zers.); ¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = –1.81 (s, 3H, OMe), –0.12 (br. s, 18H, SiMe₃), 3.25 (br. s, 6H, SiMe₂).

Eingegangen am 9. Juni 1997 [Z10525]

Stichwörter: Alkylverbindungen • Ketone • Radikalanionen • Samarium • Silicium

[1] a) W. J. Evans, *Polyhedron* **1987**, 6, 803–835; b) F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2647–2669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2466–2488.

[2] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, J. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12071–12072.

- [3] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, K. Izod, Z.-R. Lu, J. D. Smith, *Organometallics* **1996**, 15, 4783–4790.
- [4] Kristallstrukturanalyse von C₂₄H₄₀O₃Si₆Sm **1**: *M_r* = 717.6, Kristallabmessungen 0.28 × 0.16 × 0.12 mm³, monoklin, Raumgruppe *P*₂/c, *a* = 9.4931(9), *b* = 16.5417(16), *c* = 12.3227(12) Å, β = 106.773(3)°, *V* = 1852.7(3) Å³, *Z* = 2, ρ_{ber.} = 1.286 g cm^{–3}, MoKα-Strahlung (λ = 0.71073 Å), μ = 1.80 mm^{–1}, *T* = 160 K. 11 830 Reflexe (davon 6524 unabhängig, *R_{int}* = 0.0267, 2θ < 56.8°) wurden mit einem Siemens-SMART-CCD-Flächendetektor-Diffraktometer in 0.3°-Schritten von ω gemessen; semiempirische Absorptionskorrektur (Durchlässigkeit 0.621–0.789). Strukturlösung mit Schweratommethoden, Verfeinerung gegen *F*² für alle Daten (G. M. Sheldrick, SHELXTL-Handbuch, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, USA, **1994**) bis zu *R_w* = {Σ[w(*F_o*² – *F_c*²)]/Σ[w(*F_o*²)]}^{1/2} = 0.0707, konventioneller *R*-Wert *R* = 0.0312 für *F*-Werte aus 5928 Reflexen mit *F_o*² > 2σ(*F_o*²), *S* = 1.007 für 336 Parameter. Alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert, H-Atome wurden nach dem riding-model verfeinert. Eine zweifache Fehlordnung wurde für eine CH₂-Gruppe des THF-Moleküls aufgelöst. Max./min. Restelektronendichte +0.93/–0.67 e Å^{–3} [13 b].
- [5] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1007–1009.
- [6] D. L. Clark, J. C. Gordon, J. C. Huffman, J. G. Watkin, B. D. Zwick, *Organometallics* **1994**, 13, 4266–4270.
- [7] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751–767.
- [8] W. J. Evans, D. K. Drummond, H. Zhang, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 575–579.
- [9] W. J. Evans, T. S. Gummshier, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8999–9002.
- [10] a) G. A. Molander, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 29–68; b) *ibid.* **1996**, 96, 307–338; c) T. Imamoto, *Lanthanides in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1994**.
- [11] a) D. P. Curran, T. L. Fevig, M. J. Tottleben, *Synlett* **1990**, 773–774; b) J. L. Namy, J. Collin, C. Bied, H. B. Kagan, *ibid.* **1992**, 733–734.
- [12] Z. Hou, T. Miyano, H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4421–4422.
- [13] a) Kristallstrukturanalyse von C₃₃H₆₄O₄Si₄Sm **2**: *M_r* = 827.7, Kristallabmessungen 0.20 × 0.10 × 0.08 mm³, monoklin, *P*₂/c, *a* = 14.8555(2), *b* = 12.5108(2), *c* = 23.9352(3) Å, β = 105.960(2)°, *V* = 4276.99(10) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 1.285 g cm^{–3}, μ(MoKα) = 1.57 mm^{–1}, 25 355 Reflexe (9695 unabhängig, *R_{int}* = 0.0826, 2θ < 56.7°), Durchlässigkeit 0.584–0.890. Strukturlösung und -verfeinerung wie bei **1**. *R_w* = 0.0951, *R* = 0.0551 (5710 *F*-Werte), *S* = 0.984 für 403 Parameter, max./min. Restelektronendichte +1.02/–1.56 e Å^{–3}. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100466“ beim Cambridge Crystallographic Data Center hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

Strukturelle Reorganisation von Stilben-analogen Verbindungen mit ausgedehnten π-Elektronensystemen durch Oxidation und Reduktion**

Andreas Knorr und Jörg Daub*

Verbindungen mit ausgedehnten konjugierten π-Elektronensystemen sind vielversprechend für das Design von neuartigen optoelektronischen Materialien sowie als Modelle für Energie- und Elektronentransfer, an denen Ladungstrennungsphänomene untersucht werden können. Darüber hinaus sind Anwendungen in der Display-Technologie und in der optischen Informationsspeicherung denkbar. Auch Verwen-

[*] Prof. J. Daub, Dr. A. Knorr
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-93040 Regensburg
Telefax: Int. + 941/943-4984
E-mail: joerg.daub@chemie.uni-regensburg.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMBF, Projekt 03N1004C6) gefördert. A. K. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Forschungstipendium.