

Chiroptische Effekte von Lanthanoidorganylen mit optisch aktiven Liganden

III¹. Erschließung wohldefinierter chiraler Organosamarium(III)-Verbindungen durch Umsetzung von Tris(cyclopentadienyl)samarium mit (1S,2R,5R)-Isomenthol, (R)-(+)-Isobutyllactat und (R)-(+)-Methyl-*p*-tolylsulfoxid

Annette Steudel, Jens Stehr, Eric Siebel, R. Dieter Fischer *

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg, Germany

Eingegangen den 13. Juli 1995; in revidierter Form den 11. August 1995

Abstract

While each of the three organosamarium(III) title complexes: $[\text{Cp}_2\text{Sm}\{\mu\text{-OC}_{10}\text{H}_{19}\}]_2$ (**5**; $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$, $\text{OC}_{10}\text{H}_{19}$ = isomenthoxide), $[\text{Cp}_2\text{Sm}\{\mu\text{-OCH}(\text{Me})\text{COO}^i\text{Bu}\}]_2$ (**6**) and $[\text{Cp}_3\text{SmOS}(\text{Me})\text{-p-C}_6\text{H}_4\text{Me}]$ (**7**) contains a chiral ligand atom (i.e. C or S) next to the metal-bonded oxygen atoms, only the dinuclear compounds **5** and, even better, **6** display (below ca. 600 nm) significant circular dichroism of discrete f-f-crystal field transitions. According to a successful single-crystal X-ray study of **5**, the cyclohexyl ring of its (1S,2R,5R)-isomenthoxide ligand adopts a conformation with *axial* OSm- and ^iPr -substituents, which is energetically less favourable at least for neat (1S,2R,5R)-isomenthol.

Zusammenfassung

Obwohl jeder der drei neuen Organosamarium(III)-Komplexe: $[\text{Cp}_2\text{Sm}\{\mu\text{-OC}_{10}\text{H}_{19}\}]_2$ (**5**; $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$, $\text{OC}_{10}\text{H}_{19}$ = Isomentholat), $[\text{Cp}_2\text{Sm}\{\mu\text{-OCH}(\text{Me})\text{COO}^i\text{Bu}\}]_2$ (**6**) und $[\text{Cp}_3\text{SmOS}(\text{Me})\text{-p-C}_6\text{H}_4\text{Me}]$ mindestens ein chirales Ligandenatom (C oder S) unmittelbar am metallkoordinierten O-Atom enthält, zeigen nur die dimeren Systeme **5** und noch ausgeprägter **6** (unterhalb von ca. 600 nm) signifikanten Circulardichroismus von f-f-Kristallfeldübergängen des Sm^{3+} -Ions. Auf Grund einer erfolgreichen Kristallstrukturanalyse von **5** liegt der Cyclohexytring des (1S,2R,5R)-Isomentholatliganden ausschließlich in der Konformation mit *axialen* OSm- und ^iPr -Substituenten vor, die für freies (1S,2R,5R)-Isomenthol energetisch deutlich unvorteilhafter ist.

Keywords: Organosamarium complexes; Chirality; Isomenthoxide structure; f-f-Circular dichroism

1. Einleitung

Organolanthanoidkomplexe mit Alkoxidliganden, deren sauerstofftragende C-Atome zugleich Chiralitätszentren sind, bieten u.a. auch wegen der besonderen Festigkeit der Ln–O-Bindung gute Voraussetzungen zur erfolgreichen Beobachtung chiroptischer Effekte von

f-f-Kristallfeldübergängen des Ln^{q+} -Chromophors [1,2]. Die nähere Untersuchung zweier Yb(III)-Komplexe vom Typ: $[\text{Cp}'_2\text{YbOR}]_n$ hat allerdings auch unerwartete Konsequenzen aufgezeigt: Komplex **1** mit $\text{Cp}' = \text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ und $\text{OR} = (\text{R})-(\text{R})\text{-Mentholat}$ reagiert mit Tetrahydrofuran (THF) spontan weiter zu racemischem $[\text{Cp}'_2\text{Yb}(\mu\text{-tetrahydrofuran-2-hydroxylat})]_2$ (**2** [1]), während die Alkoxidkomplexe $[\text{Cp}'_2\text{Yb}(\text{S})-(\text{R})\text{-2-butanolat}]_n$ mit $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5$ (**3**) und $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ (**4**) bislang weder in THF- (**3**) noch in CH_2Cl_2 -Lösung (**4**) f-f-Circulardichroismus (f-f-CD) erkennen ließen [2].

¹ II. Mitteilung: vgl. Ref. [2]. Professor Henri Brunner zum 60. Geburtstag gewidmet.

* Corresponding author.

In der Erwartung, durch eine größere Variation sowohl von Ln als auch von OR zu einem besseren Verständnis des Verhaltens potentiell chiraler Organolanthanoid-Systeme zu gelangen, haben wir nun die zwei neuen Sm(III)-Alkoxide $[\text{Cp}_2\text{Sm}\{\mu-(1S,2R,5R)\text{-isomentholat}\}]_2$ (**5**) und $[\text{Cp}_2\text{Sm}\{\mu-(R)-(+)\text{-isobutyl-lactat}\}]_2$ (**6**) dargestellt und näher untersucht sowie deren Eigenschaften auch mit denen des Addukts: $[\text{Cp}_3\text{SmOS(Me)-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}]$ (**7**) verglichen, dessen zwei Homologe mit Pr (**7a**) und Yb (**7b**) bereits röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt werden konnten [3]. Komplex **5** ist ein Stereoisomer des selbst noch nicht beschriebenen Sm-Homologen von **1**, während **6** sehr wahrscheinlich isostrukturell mit seinen zwei Homologen **6a** (Ln = Pr [3]) und **6b** (Ln = Yb [2]) ist, deren Molekülstrukturen das Baumuster $[\text{Cp}_2\text{Ln}\{\mu-\text{OCH(Me)COO}^i\text{Bu}\}]_2$ zeigen.

2. Darstellung und allgemeine Eigenschaften von **5**, **6c** (Ln = Lu) und **7**

Sämtliche Komplexe wurden durch Umsetzung von $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Sm}$ bzw. $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Lu}$ (**6c**) mit Isomenthol, Isobutyl-lactat oder Methyl-*p*-tolylsulfoxid jeweils im strengen Molverhältnis 1:1 dargestellt. Während die Protonierungsreaktionen (mittels Alkohol) bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden müssen, erfolgte die Sulfoxid-Addition bei Raumtemperatur. Die Ausbeuten lagen bei mindestens 80%. Alle Verbindungen sind gut löslich in Toluol (**5,6**) und Dichlormethan (**5–7**) sowie luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Das Massenspektrum (MS) von **5** ähnelt dem von **6a** [2] dahingehend, daß das Fragment mit dem höchsten *m/z*-Wert wieder dem zweikernigen Molekülion entspricht, das bereits einen C_5H_5 -Liganden verloren hat; somit spricht das MS hier für einen zweikernigen Aufbau. Das Auftreten selbst relativ intensiver Fragmente vom Typ: $\text{Cp}'\text{Ln}^+$ (wie auch im Fall von **5** *m/z* = 347; 10%) ist für Alkoxidkomplexe $[\text{Cp}'\text{Ln}(\mu-\text{OR})]_2$ nicht ungewöhnlich [4]. In den IR-Spektren von **6** und **6c** deuten die gegenüber freiem Isobutyl-lactat stark erniedrigten $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen der Carboxylgruppen (1684 bzw. 1685 cm^{-1} ; freies Lactat: 1735 cm^{-1}) an, daß beide Komplexe wie auch **6a** [3] und **6c** [2] wieder metallkoordinierte Carboxylat-O-Atome enthalten. Im IR-Spektrum von **7** erscheint wie im Fall seiner Homologen **7a** und **7b** [3] die $\nu(\text{SO})$ -Schwingung bei $1025 \pm 3\text{ cm}^{-1}$ (freies Methyl-*p*-tolylsulfoxid: 1048 cm^{-1}), so daß auch in **7** der Sulfoxidligand O-koordiniert sein dürfte.

3. Molekülstrukturen von **5**, **6** und **7**

Ein optimaler Einkristall von **5** konnte unschwer aus einer konzentrierten Toluol-Lösung bei ca. 0°C gewon-

Tabelle 1
Relevante Parameter für die Strukturanalyse von **5**

Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{O}_2\text{Sm}_2$
Molmasse (g mol ⁻¹)	871.56
Kristalldimensionen (mm ³)	0.4 × 0.4 × 0.3
Temperatur (K)	293(2)
Wellenlänge (Å)	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P\bar{2}_12_1\bar{2}_1$
Zellparameter (pm)	$a = 1245.3(2)$ $b = 1429.3(5)$ $c = 2096.2(8)$
Volumen ($\times 10^6$ pm ³)	3731(2)
Z	4
Dichte (berechnet) (g cm ⁻³)	1.552
Absorptionskoeffizient μ (mm ⁻¹)	3.148
$F(000)$	1752
Meßbereich Θ (°)	2.25 bis 25.0
Indices	$-1 \leq h \leq 14$, $-1 \leq k \leq 17$, $-1 \leq l \leq 24$
Symmetrisch unabhängige Reflexe	4406 [$R(\text{int}) = 0.0148$]
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3806
Verfeinerte Parameter	404
R -Wert	$R_1 = 0.0312$ $wR_2 = 0.0627$
R -Wert für alle Reflexe	$R_1 = 0.0421$ $wR_2 = 0.0661$
Gewichtung	$w = [\sigma^2(F^2) + (0.0314P)^2]^{-1}$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)^{-1}$
Absoluter Strukturparameter	0.00(3)
Restelektronendichte (max/min) (eÅ ⁻³)	0.904 / -0.555

nen werden. Tabelle 1 enthält einige für die Strukturanalyse relevante (Kristall-) Parameter, und Tabelle 2 eine Auswahl von Atomabständen und Winkeln. In Abb. 1 und 2 sind verschiedene Perspektiven der Molekülstruktur von **5** wiedergegeben. Der Komplex ist erwartungsgemäß [1] zweikernig; allerdings besteht er aus zwei nicht-äquivalenten Molekühlhälften. Das Sauerstoffatom und die Isopropylgruppe besetzen *axiale* Positionen im Cyclohexan-Sessel (und die Methylgruppe entsprechend eine *äquatoriale* Position). Standard-Konformationsanalysen lassen dagegen für freies (1S,2R,5R)-Isomenthol eine Vorzugskonformation mit axialer CH_3 -Gruppe erwarten. Die Röntgenstrukturanalyse von (+)-Isomenthyl-*p*-bromphenylcarbamat (**8**) als dem bislang offenbar einzigen kristallographisch untersuchten Isomenthoxy-Derivat [5] hatte ergeben, daß hier die asymmetrische Einheit je ein Molekül mit axialer und zwei Moleküle mit *äquatorialer* Methylgruppe enthält [6]. Während die Mehrzahl der C–C-Bindungen in den Isomenthylfragmenten von **5** und **8** Abstände in der Nähe des Mittelwerts von 1.54 \AA aufweisen, ist im Molekül von **8** mit einer *äquatorialen* Methylgruppen der C(2)–C(7)-Abstand signifikant nach 1.65 \AA aufgeweitet [6]. In **5** liegt der entsprechende Abstand bei nur $1.59(2)\text{ \AA}$. Andererseits sind die C–O-Abstände in **5** mit $1.443(10)$ bzw. $1.456(10)\text{ \AA}$ geringfügig kürzer als in **8** (1.50 \AA).

Einfachen Strukturmodellen für **5** zufolge sollten Iso-

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) von 5. Cent = Ringzentrum; (C1–H1) \cdots (C11–H11) = Diederwinkel

Sm1 \cdots Sm2	364.8(15)		
Sm1–Cent1	245.7(40)	Sm2–Cent3	247.0(60)
Sm1–Cent2	247.1(50)	Sm2–Cent4	247.6(60)
Sm1–O1	234.5(5)	Sm2–O1	229.0(5)
Sm1–O2	230.7(5)	Sm2–O2	236.5(5)
Sm1–C101	272.6(8)	Sm2–C201	275.5(10)
Sm1–C102	272.7(8)	Sm2–C202	273.0(11)
Sm1–C103	272.3(8)	Sm2–C203	272.4(10)
Sm1–C104	274.5(9)	Sm2–C204	271.6(9)
Sm1–C105	273.9(9)	Sm2–C205	271.9(10)
Sm1–C111	274.6(10)	Sm2–C211	272.3(11)
Sm1–C112	275.9(10)	Sm2–C212	274.5(11)
Sm1–C113	274.8(9)	Sm2–C213	275.2(11)
Sm1–C114	272.8(9)	Sm2–C214	276.2(10)
Sm1–C115	272.9(9)	Sm2–C215	272.4(11)
C1–O2	144.3(10)	C11–O1	145.6(10)
C2–C7	159.0(2)	C12–C17	156.1(12)
O1–Sm1–O2	76.8(2)	(C1–H1) \cdots (C11–H11)	75.9(13)
O1–Sm2–O2	76.7(2)	Cent1–Sm1–Cent2	127.5(2)
Sm1–O1–Sm2	103.8(2)	Cent3–Sm2–Cent4	120.7(2)
Sm1–O2–Sm2	102.7(2)		
O1 \cdots O2–C1	28.6(6)		
O2 \cdots O1–C11	10.7(5)		

mentholat-Liganden mit einer *äquatorial* angeordneten CHMe_2 -Gruppe in beträchtliche sterische Wechselwirkung mit den Cp-Liganden treten. Doch auch in der tatsächlich realisierten Molekülstruktur vermögen die sehr sperrigen Isomenthylbausteine den Cp-Liganden räumlich offenbar nicht optimal auszuweichen. So sind die zwei $\mu\text{-OC}_{10}\text{H}_{19}$ -Liganden eines Dimeren zumindest im Kristall von 5 so ausgerichtet, daß ihre CHMe_2 -Gruppen bezogen auf die Sm_2O_2 -Ebene synfacial zu liegen kommen. Zudem sind beide Cyclohexytringe um ihre C–O-Bindungen signifikant gegeneinander verdreht, so daß die entsprechenden C–H-Vektoren (C1–H1) bzw. (C11–H11) mit der O \cdots O'-Achse ver-

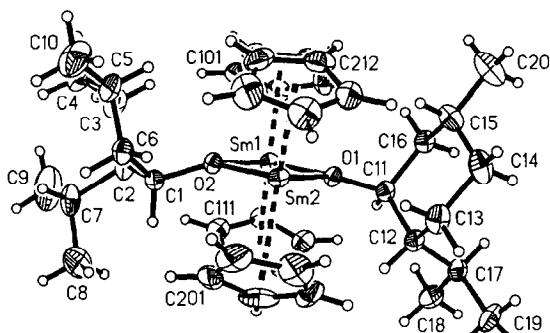


Abb. 2. ORTEP-Zeichnung von 5: Sm_2O_2 -Fragment senkrecht zur Zeichenebene.

schiedene Winkel einschließen (Tabelle 2). Auch verlaufen die O–C-Vektoren nicht streng kolinear mit der O \cdots O'-Achse. Die vier Cp-Liganden des dimeren Moleküls, die paarweise auf Deckung bzw. auf Lücke zueinander stehen (vgl. Abb. 2), bilden deutlich verschiedene cent-Sm-cent'-Winkel aus (Tabelle 2). Gleichwohl weichen die individuellen Sm–C(Cp)-Abstände nur wenig von ihren jeweiligen Mittelwerten ab (2.727, 2.747, 2.721, 2.749 Å), die sich nur unwesentlich von bekannten Sm–C(Cp)-Mittelwerten unterscheiden (z.B. 2.72 Å in $[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{SmC}_2\text{CMe}_3]_2$ [7] bzw. 2.76 in $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Sm}$ [8]).

Die einzelnen Sm–O-Abstände von 5 sind am ehesten mit den Sm–O(P)-Abständen der Verbindung $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}(\text{OPPh}_3)_2](\mu\text{-OCH=CHO})$ (9; 2.37–2.39 Å [9]) bzw. auch mit dem Pr–O-Abstand in 7a (2.41 Å [3]) vergleichbar und nicht mit den sehr kurzen Sm–O(CH)-Abständen von 9 (2.147–2.179 Å [9]) bzw. auch nicht mit dem deutlich längeren Sm–O(THF)-Abstand in $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm}\cdot\text{THF}](\mu\text{-}(\text{OSiMe}_2)_2\text{O})$ (2.465 Å [10]). Der Sm \cdots Sm-Abstand ist mit 3.648 Å sogar noch kürzer als der Yb \cdots Yb-Abstand im Yb-Homologen von 6 (d.h. in 6b: 3.695 Å [2]).

Die Molekülstruktur von 6 dürfte der von 6a ($\text{Ln} = \text{Pr}$; $\text{Pr} \cdots \text{Pr}$ -Abstand: 3.925 Å [3]) bzw. auch der von 6b ($\text{Ln} = \text{Yb}$ [2]) entsprechen [11], so daß für 6 ein etwas kürzerer $\text{Ln} \cdots \text{Ln}$ -Abstand als für 6a zu erwarten ist. Gemeinsamkeiten von 5 und 6 wären somit ihr zweikerniger Aufbau mit den jeweils sauerstofftragenden μ -Alkoxid–C-Atomen als den dem Zentralmetallion nächstgelegenen Chiralitätszentren. Allerdings verleiht die nur in 6 und seinen Homologen zu erwartende zusätzliche (Carboxylat)O \rightarrow Sm-Bindung [2,3] diesem Molekül eine besondere Steifheit. Komplex 5 enthält andererseits noch drei entferntere, wohldefinierte Chiralitätszentren.

Komplex 7 sollte isostrukturell mit seinen bereits röntgenographisch untersuchten Homologen 7a und 7b ($\text{Ln} = \text{Pr}$ bzw. Yb [3]) sein. Diese sind monomere 1:1-Addukte vom Typ $\text{Cp}_3\text{Ln} \cdot \text{L}$, in denen ein jeweils enantiomerenreines Methyl-*p*-tolylsulfoxid-Molekül (L)

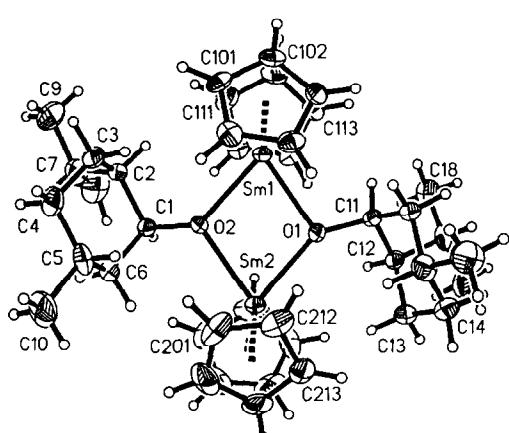


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von 5: Sm_2O_2 -Fragment parallel zur Zeichenebene.

Tabelle 3a

¹H-NMR-Daten von 5 (chemische Verschiebungen δ bezogen auf internes TMS)

5 (CD ₂ Cl ₂)	5 (C ₆ D ₅ CD ₃)	^a
-17,69	-17,05	(s, 1H)
-16,04	-16,58	(d, 1H)
-15,04	-15,47	(m/s, 1H)
-11,13	-11,27	(t, 1H)
-8,77	-8,96	(s, 1H)
-7,05	-7,36	(t, 1H)
-4,06	-4,25	(d, 1H)
-3,82	-3,98	(q/m, 1H)
-3,56	-3,83	(q/d, 1H)
-2,71	-2,88	(d, 1H)
-2,45	-2,44	(m/d, 3H)
-2,15	-2,24	(m, 6H)
12,40	12,58	(s, 10H)

^a Multiplicität und relative Intensitäten für die Spektren in CD₂Cl₂ und C₆D₅CD₃.

nur über sein Sauerstoffatom an das Ln-Zentrum koordiniert ist (Abstände: Pr–O 2.408, Yb–O 2.290 Å; Winkel Pr–O–S 143.0, Yb–O–S 140.6° [3]). Auch in dieser Verbindungsklasse befindet sich das Chiralitätszentrum in einem jeweils festen Abstand vom Ln-Atom (Pr ··· S: 3.722 Å, Yb ··· S: 3.591 Å). Der Pr–O-Abstand von **7a** liegt in der Nähe des Pr–O(Alkoxid)-Werts von **6a** (2.405–2.425 Å [3]).

4. ¹H-NMR-Spektren

Trotz seines üblichen Paramagnetismus von etwa 1.55–1.65 B.M. bewirkt das Sm³⁺-Ion in den ¹H-NMR-Spektren von Organosamarium(III)-Komplexen keine sehr ausgeprägten Signalaufspaltungen [13]. Entgegen dieser Erfahrung, der die Spektren von **6** und **7** folgen, liegen die einzelnen Resonanzen von **5** (gelöst in CD₂Cl₂ oder C₆D₅CD₃) vergleichsweise weit auseinander (Tabelle 3). Die Zahl der Menthylprotonensignale und die relativen Signalintensitäten entsprechen grundsätzlich der Erwartung für Ein- und Zweikernkomplexe mit jeweils äquivalenten, räumlich fixierten bzw. auf der NMR-Zeitskala schnell um ihre C–O-Bindungen rotierenden (bzw. auch nur oszillierenden) OC₁₀H₁₉-Gruppen. Das gefundene Signalmuster (vgl.

weiter unten) spricht für das Vorliegen einer singulären Isomethylgruppe in nur einer Konformation. Auch das Auftreten nur eines C₅H₅-Protonensignals erscheint nicht mit der Annahme merklich behinderter Rotationen um die C–O-Bindungen (vgl. Abschn. 3) vereinbar. Allerdings zeigt auch in den ¹H-NMR-Spektren von **6** keine der grundsätzlich prochiralen Gruppen (CH₂R und CMe₂H) eine hier zu erwartende diastereotope Signalaufspaltung [14]. Im Gegensatz zu den Spektren von **6a** [3] und **6b** [2] erscheint sogar im Spektrum von **6** nur eine C₅H₅-Resonanz. Hier sollten zwei nicht-äquivalente C₅H₅-Liganden vorliegen [2,3]. Bekannt ist jedoch aus der Literatur, daß auch verschiedene (CH₃C₅H₄)₂Sm(III)-Derivate entweder zwei ungewöhnlich eng zusammenliegende, scharfe C₅H₄-Ringprotonensignale oder sogar nur ein Singulett zeigen [13].

Die Lage der C₅H₅-Resonanz von **5** entspricht der schon früher beschriebener (C₅H₅)₂Sm(III)-Derivate [7,15]. Die Multiplett-Aufspaltung der meisten Resonanzen des Isomethylliganden erlaubt eine in sich schlüssige Zuordnung (vgl. Experimenteller Teil): Sechs der Resonanzen sind paramagnetisch signifikant verschoben (δ : -7 bis -18 ppm), so daß sie den fünf zum O-Atom cisoiden H-Atomen sowie den ebenfalls besonders metallnahen H-Atomen von C(1) bzw. C(11) zugeordnet werden können. Den zum O-Atom transoid orientierten vier Cyclohexyl-H-Atomen und den insgesamt drei CH₃-Gruppen sollten dann die sechs paramagnetisch schwächer verschobenen (δ : -2.24 bis -4.25 ppm) Resonanzen (mit den relativen Intensitäten 1:1:1:1:3:6) zuzuschreiben sein.

Das ¹H-NMR-Spektrum einer Lösung von **5** in THF-*d*₈ zeigte zwei Singulets im Bereich der Cp-Protonenresonanz (12–13 ppm; *I*_{rel} ca. 3:1) und etwa 13 weitere Signale von unterschiedlicher, teilweise auffälliger Breite im üblichen Resonanzbereich diamagnetischer Proben (1–7 ppm). Möglicherweise hat somit auch **5** (wie bereits für **1** nachgewiesen [1]) mit dem Tetrahydrofuran reagiert [16].

Ein schlüssige Zuordnung der Resonanzen von **6** gelingt auf der Grundlage von Vergleichen mit den Spektren von paramagnetischem **6b** [2] und des diamagnetischen Homologen **6c** (Ln = Lu) (vgl. Experimenteller Teil). Entsprechendes gilt für das ¹H-NMR-

Tabelle 3b

¹H-NMR-Daten von **6**, im Vergleich mit denen von **6c** (diamagnetisch) sowie von **7**, verglichen mit Daten des freien Liganden MTSO = Methyltolyl-sulfoxid

6 (CD ₂ Cl ₂)	6c (CD ₂ Cl ₂)	^a	7 (CD ₂ Cl ₂)	MTSO (CDCl ₃)	^b
-1,42	1,63	(d, 3H)			
0,49	1,07	(d, 6H)	-0,16	2,42	(3H)
0,66	4,77	(q, 1H)	2,21	2,70	(3H)
1,10	2,10	(m, 1H)	5,11	7,32	(2H)
2,77	4,18	(d,dd/2H)	6,89	7,55	(2H)
8,69	5,92	(s, 10H)	11,41		(15H)

^a Multiplicität und *I*_{rel} für **6** und **6c**; ^b *I*_{rel} für **7** und MTSO.

Spektrum von **6**, dessen chemische Verschiebungen auch gut mit denen des neuen Porphorylid-Komplexes $(C_5H_5)_3SmCH_2PMePh_2$ (CH_2 : 0.8; CH_3 : 2.08; C_6H_5 : 7.17–7.60; C_5H_5 : 10.36 ppm [17]).

5. f-f-Ligandenfeldübergänge: chiroptische Effekte (f-f-CD)

Während KF-theoretisch untermauerte Untersuchungen relativ langwelliger f-f-Anregungen ($\nu < 20.000 \text{ cm}^{-1}$) von Sm(III)-Organylen des Typs $[Cp_3Sm \cdot L_n]$ ($n = 1$ bzw. 2; KF-Symmetrie C_{3v} bzw. D_{3h}) bereits erfolgt sind [18], stehen entsprechende Studien der weniger symmetrischen $[Cp'_2SmX]_n$ -Systeme noch aus. Die reinen Absorptionsspektren der Komplexe **5**, **6** und **7** zeigen unterhalb von ca. 21.000 cm^{-1} durchweg schwache ($\varepsilon_m < 1.5$) f-f-Banden in den grundsätzlich zu erwartenden [19] Frequenzbereichen (vgl. Tabelle 4). In allen drei Fällen bewirkt die breite langwellige Flanke einer sehr intensiven Charge-Transfer (CT)-Bande, daß oberhalb von ca. 24.000 , 28.500 bzw. 26.000 cm^{-1} sämtliche f-f-Absorptionsbanden vollständig unter den breiten CT-Signalen verschwinden (für **5**: vgl. Abbildung 3). Komplex **7** zeigt eine zusätzliche sehr breite, doch nur mäßig intensive (ε_m ca. 10^2) CT-Bande bei 23.530 cm^{-1} . Die Absorptionsmaxima sechs weiterer, sehr schwacher f-f-Banden von **7** zwischen 10300 und 11500 cm^{-1} (in Tabelle 5 nicht mit aufgeführt) sind gut mit den f-f-Banden der KF-theoretisch schon näher untersuchten Verbindung $Cp_3SmCNC_6H_{11}$ [20] korrelierbar. Komplex **5** zeigt unterhalb von 19400 cm^{-1} (sowie auch zwischen 22700 und 23800 cm^{-1}) nur extrem schwache f-f-Banden ($\varepsilon_m < 0.1$).

Obwohl die 4f-Elektronen eines Sm^{3+} -Ions eventuelle Asymmetriezentren in dessen Ligandensphäre nur durch relativ schwache chiroptische Effekte widerspiegeln sollten [21], bildet eine kombinierte Studie der Absorptionsspektren und des Circulardichroismus (CD) eines enantiomerenreinen kristallinen Sm(III)-Komplexes [19] eine der bis heute erfolgreichsten chiroptischen Untersuchungen von Lanthanoid(III)-Komplexen.

Das chiroptische Verhalten der drei eindeutig chiralen, jeweils in Lösung vermessenen Komplexe **5**, **6** und **7** äußert sich unterschiedlich. Der einkernige Komplex **7** erweist sich—wie auch seine Homologen **7a** ($Ln = Pr$) und **7b** ($Ln = Yb$) [3]—als CD-inaktiv. Auch dem schwachen CT-Übergang von **7** bei 23530 cm^{-1} kann höchstens ein $\Delta\varepsilon_m$ -Wert < 0.05 zukommen. Ein denkbarer Grund für die CD-Inaktivität der drei Sulfoxid-Addukte [22] könnte sein, daß hier—in Sinne eines reinen Vicinaleffekts [23]—nur ein einziges disymmetrisches Atom in der Ligandensphäre des Sm(III)-Chromophors vorliegt. Hinzukommen mag, daß das hier allein chirale Sulfoxid ein Neutralligand ist und als solcher die 4f-“Leucht” elektronen des Sm^{3+} -Ions noch

Tabelle 4
Fraktionelle Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^3$) von **5**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Sm(1)	7972(1)	913(1)	463(1)	33(1)
Sm(2)	6653(1)	1048(1)	2014(1)	34(1)
O(1)	8044(5)	1687(4)	1449(2)	35(1)
O(2)	6576(5)	248(4)	1028(2)	35(1)
C(101)	6954(8)	1363(7)	−646(4)	49(2)
C(102)	7985(9)	1763(7)	−701(4)	52(2)
C(103)	8051(9)	2493(6)	−261(4)	54(3)
C(104)	7068(9)	2563(7)	64(4)	52(2)
C(105)	6396(8)	1863(7)	−177(4)	52(3)
C(111)	9003(9)	−647(8)	8(5)	59(3)
C(112)	9681(8)	100(9)	−165(5)	59(3)
C(113)	10114(7)	461(8)	396(5)	54(3)
C(114)	9709(8)	−47(7)	911(4)	50(3)
C(115)	9021(7)	−738(6)	662(5)	48(2)
C(201)	6783(12)	−685(8)	2584(5)	73(4)
C(202)	7838(12)	−358(10)	2544(6)	81(4)
C(203)	7937(11)	368(10)	2958(7)	83(4)
C(204)	6976(15)	501(10)	3240(5)	88(5)
C(205)	6259(11)	−117(11)	3013(6)	85(4)
C(211)	4804(11)	1943(10)	1683(7)	78(4)
C(212)	5529(10)	2660(9)	1767(5)	66(3)
C(213)	5759(9)	2708(8)	2417(6)	61(3)
C(214)	5158(10)	2028(9)	2722(6)	74(4)
C(215)	4583(10)	1539(10)	2271(9)	91(5)
C(1)	6114(7)	−674(6)	980(4)	37(2)
C(2)	6127(8)	−1035(8)	288(4)	54(2)
C(3)	5287(9)	−534(9)	−119(4)	66(3)
C(4)	4174(9)	−616(10)	147(5)	75(4)
C(5)	4145(8)	−235(9)	823(6)	69(3)
C(6)	4968(7)	−686(7)	1233(4)	47(2)
C(7)	6021(10)	−2142(8)	260(5)	65(3)
C(8)	6793(12)	−2674(8)	686(7)	100(5)
C(9)	6122(13)	−2490(11)	−417(7)	127(6)
C(10)	3031(9)	−298(11)	1108(7)	103(5)
C(11)	9034(7)	2225(6)	1495(4)	38(2)
C(12)	9509(7)	2117(7)	2171(4)	44(2)
C(13)	8824(9)	2645(8)	2639(4)	58(3)
C(14)	8720(11)	3692(7)	2461(5)	69(3)
C(15)	8240(10)	3807(6)	1810(5)	64(3)
C(16)	8884(8)	3263(6)	1326(4)	44(2)
C(17)	10723(8)	2386(7)	2197(5)	52(3)
C(18)	11410(8)	1737(8)	1791(5)	69(3)
C(19)	11109(10)	2344(9)	2902(6)	87(4)
C(20)	8153(13)	4817(7)	1602(7)	97(5)

schwächer beeinflussen könnte als ein formal anionischer Ligand.

Die Komplexe **5** und **6** zeigen oberhalb von ca. 17000 cm^{-1} deutlich wahrnehmbare Cotton-Effekte (vgl. hierzu Abb. 4). Wegen des vergleichsweise schwächeren “Störeinflusses” der CT-Bande von **6** ist dessen CD fast bis 27000 cm^{-1} hin erkennbar, während das kurzwelligste noch wahrnehmbare Signal von **5** bei 23832 cm^{-1} liegt. Das f-f-Spektrum von **6**, das zugleich reicher an reinen f-f-Übergängen als die Spektren von **5** und **7** ist, enthält etwa dreimal soviele CD-Signale wie das Spektrum von **5**. Hervorzuheben

Tabelle 5
UV/VIS-Absorptions- und CD-Daten von **5** (Lsgsm. CH_2Cl_2 , C: 8.33×10^{-2} mol l), **6** (Lsgsm. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, c: 3.89×10^{-2} mol l) und **7** (Lsgsm. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, c: 2.1×10^{-2} mol l)

Angeregter Sm^{3+} - Term ^a	$[\text{Cp}_2\text{Sm}(\mu\text{-OC}_{10}\text{H}_{19})_2]$ (5)			$[\text{Cp}_2\text{Sm}(\mu\text{-OCH}(\text{Me})\text{COO}^{\text{t}}\text{Bu})_2]$ (6)			$[\text{Cp}_3\text{SmOS}(\text{Me})\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}]$ (7)			
	$\nu(\text{E})$ ^b	ε_m ^c	$\nu(\text{CD})$ ^d	$10^4 \times$ $\Delta \varepsilon_m$ ^e	$\nu(\text{E})$ ^b	ε_m ^c	$\nu(\text{CD})$ ^d	$10^4 \times$ $\Delta \varepsilon_m$ ^e	$\nu(\text{E})$ ^b	
⁴ $\text{G}_{5/2}$					16750	0,5	17542	-0,9	17365	0,15
⁴ $\text{F}_{3/2}$	19478	0,3			17544	+0,6	17668	-1,6	17571	0,6
⁴ $\text{G}_{7/2}$	19887	0,4			17793	+0,5	18622	-0,6	18963	0,7
	19998	0,8			19685	0,8	19724	+1,2		
					19920	0,8	19861	-0,9		
					20040	0,7	20080	+0,6		
⁴ $\text{I}_{9/2}$	20302	0,4			20202	0,8	20315	+1,1	20482	2,3
⁴ $\text{M}_{15/2}$	20489	0,5			20325	0,8	20429	-0,6		
	20648	0,2			20576	0,6	20704	-0,5		
					20768	0,2	20704	0,5	20964	1,3
					20807	-2,7	20921	0,6	+1,2	
⁴ $\text{I}_{11/2}$	21191	1,0			21187	0,5	21164	+2,2	21276	1,5
					21617	-2,7	21367	0,5	21930	3,7
⁴ $\text{I}_{13/2}$	21846	4,3			21882	0,2	21739	+1,6		
	22044	5,1			21949	-1,85	21978	0,5	-2,2	
					22193	-0,8	22472	0,8	22124	7,4
⁴ $\text{F}_{5/2}$	22187	5,1			22453	-5,9	22624	-4,4		
	22663	0,5			22676	-5,0	22779	1,3		
⁴ $\text{G}_{9/2}$					23041	2,4	22903	-5,6		
⁴ $\text{I}_{15/2}$					23364	-1,1	23202	-4,1		
					23552	+1,8	23530	+1,9	23529	102,3 ^f
⁶ $\text{P}_{5/2}$	23864	1,4	23832	+3,6	23923	3,4	23952	+5,9		
⁴ $\text{L}_{13/2}$					24390	3,5	24301	-6,2	24096	0,9
⁶ $\text{P}_{3/2}$					24570	3,6	24600	-1,2	24630	4,3
⁴ $\text{F}_{7/2}$					24876	5,9	24752	+1,9	24752	1,8
⁴ $\text{K}_{11/2}$					25078	-3,1	25510	-9,4	25253	2,2
⁴ $\text{G}_{11/2}$					25893	25,2	25694	-19,3	25641	1,8
							25840	+46,8	25840	1,8
⁴ $\text{D}_{3/2}$							26315	-4,4	25974	0,9
							26525	+8,1		
							26810	+7,5		

^a Zuordnung in Anlehnung an Ref. [19]; ^b $\nu(\text{E})$ = Absorptionsmaximum (cm^{-1}); ^c Extinktionskoeffizient ($\text{mol l}^{-1} \text{cm}^{-1}$); ^d CD-Maximum (cm^{-1}); ^e differentielle molare Extinktion (mol l^{-1}); ^f kein f-f-Übergang. Leere Felder unterhalb von 21000 cm^{-1} : zu intensiv C-T-Absorption.

sind die relativ hohen "CD-Signaldichten" von **6** um ca. 17500 bzw. 25500 cm^{-1} , aber auch von **5** um 23500 cm^{-1} . Während **5** und **6** unterhalb von 22000 cm^{-1} Cotton-Effekte mit $|\Delta\epsilon_m|$ -Werten $< 5.0 \times 10^{-4}$ zeigen, werden bei höheren Frequenzen deutlich größere $|\Delta\epsilon_m|$ -Werte beobachtet. Ein Maximum erreicht **6** mit $|\Delta\epsilon_m| = 46.8 \times 10^{-4}$ bei 25840 cm^{-1} ; es liegt nahe, hier an einen angeregten Zustand zu denken, der nicht mehr aus einer reinen $[\text{Xe}]4f^5$ -Konfiguration des Sm^{3+} -Ions hervorgeht. Formal lässt sich feststellen, daß in den hier untersuchten Zweikernkomplexen jedes $\{(\mu\text{-OR})_2\text{SmCp}_2\}$ -Fragment als ein Chelatligand der zweiten Cp_2Sm -Einheit angesehen werden kann, so daß in den Komplexen **5** und **6** jedes Samariumion für sich formal einen Chelatliganden mit jeweils *zwei* optisch aktiven Zentren trägt. Eine allgemein akzeptierte Regel [23]

besagt, daß die Beeinflussung der Leuchtelektronen eines Zentralmetalls auf Grund von Dissymmetrien in der Ligandensphäre gemäß der folgenden Abstufung zunimmt: "Vicinaleffekt" (ein singuläres Asymmetriezentrum im Liganden) < "Chelatisierungseffekt" (mindestens ein dissymmetrischer Chelatligand) < "konfigurativer Effekt" (das Zentralmetallion selbst wird zu einem Asymmetriezentrum).

In THF gelöstes **5** (von etwa gleicher Konzentration wie in CH_2Cl_2) zeigt signifikant veränderte Absorptions- und CD-Spektren. In Absorption dominiert ein nicht CD-sensitiver, scharfer $f-f$ -Übergang bei 24166 cm^{-1} , und der bei 25975 cm^{-1} beginnende CT-Bereich hat nur zwei schwächere "Vorbanden" (20450 und 22730 cm^{-1}). Im CD-Spektrum (20805–24095 cm^{-1}) zeigen sich (mit Ausnahme zweier CD-Signale bei

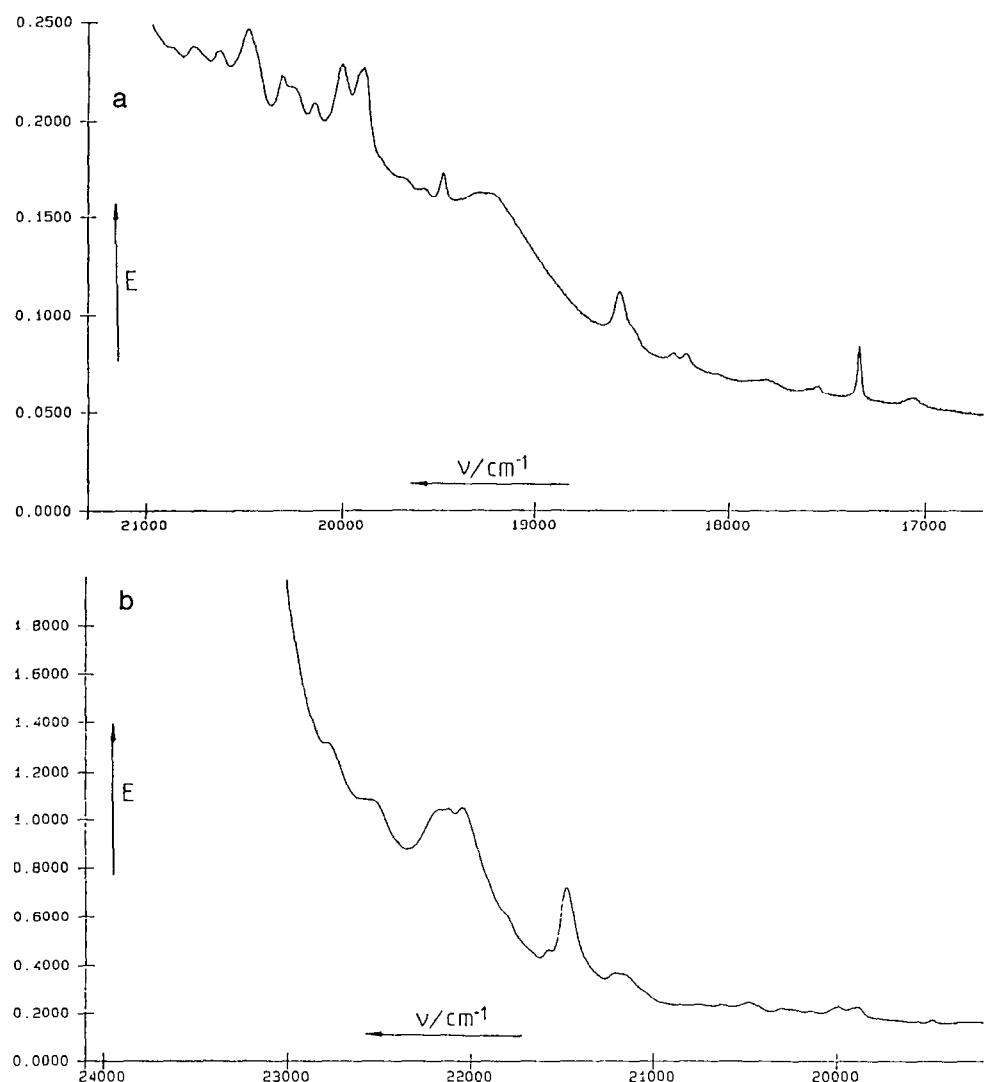


Abb. 3. (a) Absorptionsspektrum von **5** zwischen 17000 und 21000 cm^{-1} ; (b) Absorptionsspektrum von **5** zwischen 20000 und 24000 cm^{-1} (gleicher Wellenzahl-Maßstab wie in Abb. 4).

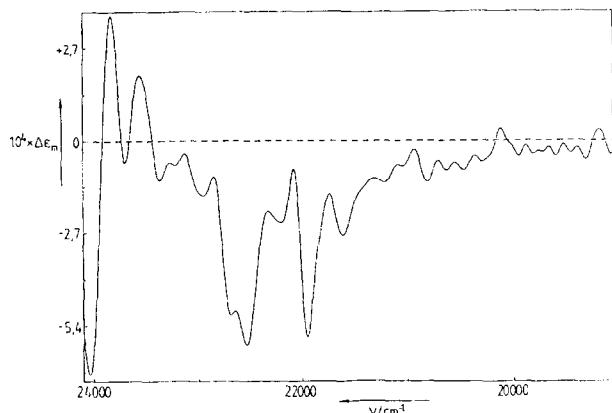


Abb. 4. CD-Spektrum (f-f-Übergänge) von 5 (vgl. auch Tabelle 5).

23552 und 23832 cm^{-1}) mehrere weitere, sehr schwache Cotton-Effekte, die nicht mit denen von 5 in CH_2Cl_2 -Lösung zusammenfallen.

6. Schlußbemerkung

Unsere röntgenographischen und ^1H -NMR-spektroskopischen Ergebnisse zeigen übereinstimmend, daß sich der Isomenthylbaustein während der Synthese von 5 unter bemerkenswert milden Bedingungen ($-80^\circ\text{C} < \text{Temp.} < 20^\circ\text{C}$) aus der Vorzugskonformation des freien Alkohols (CH_3 -Gruppe äquatorial) in die alternative Konformation mit einem axialen $\text{OSm}_2 \cdots$ -Substituenten umlagert. Eine vergleichende ^1H -NMR-Studie (360 MHz, Lsgsm. CDCl_3 , Raumtemp.) von Isomenthol und zwei Stereoisomeren ergab, daß die stets ideal beobachtbare Resonanz des Protons von C(1): (–)-Menthol, δ 3.415 (1H, ddd, $^3J = 5.0$ Hz); (+)-Isomenthol, δ 3.800 (1H, dt, $^3J = 3.8$ Hz); (+)-Neomenthol, δ 4.110 (1H, q, $^3J = 2.5$ Hz) für das Vorliegen jeweils nur *einer* Konformation (d.h. für Isomenthol und Menthol der Konformation mit einer äquatorialen OH-Gruppe) erwarten läßt [24].

Die ^1H -NMR-Spektren von 5 (Lsgsm.: CD_2Cl_2 und $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$) spiegeln die relativ komplizierte Molekülstruktur von 5 im Kristallverband nicht mehr wider. Das Erscheinungsbild der Elementarzelle [27] spricht eher für signifikante intermolekulare Wechselwirkungen im Gitter als für intramolekulares sterisches Gedränge im freien Molekül. Die überraschend unterschiedliche CD-Sensitivität der Zweikernkomplexe 5 und 6 könnte somit darauf beruhen, daß 6 erwartungsgemäß isostrukturrell mit seinen ungewöhnlich starr aufgebauten Homologen 6a [3] und 6b [2] ist, während in 5 u.a. wohl praktisch freie Drehbarkeit um die C(1)-O-Bindung gewährleistet ist. Hinzu kommt, daß das UV-VIS-Spektrum von 6 weniger von langwelligen CT-Übergängen "belastet" ist, als das von 5.

Komplex 5 reagiert—im Gegensatz zu 6—offenbar mit Tetrahydrofuran und möglicherweise auch mit anderen Lewis-Basen. Inwieweit hier Parallelen zum Verhalten von 1 vorliegen, läßt sich erst nach der vollständigen Untersuchung der Reaktionsprodukte angeben.

7. Experimenteller Teil

Sämtliche Operationen wurden unter strikter Schutzgasatmosphäre (N_2 , Schlenk-Technik; Meßprobenvorbereitung in Glove Box von M. Braun) durchgeführt. FT-IR-Spektrometer: Perkin-Elmer Mod. 1720 (KBr-Pellets bzw. Nujol-Anreibungen); NMR-Spektrometer: Bruker Mod. WP 80 und AM 360 sowie Varian Gemini 200; NIR/VIS-Spektralphotometer: Cary Mod. 17 und SE; CD: Jasco Mod. J200-D mit DP-500 N-Datenprozessor; MS: V.G. Mod. ZAB 2F.

7.1. $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sm}\{\mu-(1S,2R,5R)-(+)-\text{OC}_{10}\text{H}_{19}\}]_2$ (5)

705.2 mg (2.0 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sm}$, gelöst in 50 ml Toluol, werden auf -80°C gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 313.2 mg (2.0 mmol) (1S,2R,5R)-(+)-Isomenthol (Merck-Schuchardt; sublimiert, Kontrolle von $[\alpha]_D^{20}$) in 30 ml Toluol versetzt: Farbumschlag von orange nach gelb. Nach 1 h Röhren bei Raumtemp. wird die gelbe Lösung filtriert und auf ca. 5 ml eingeengt. Alles nach ca. 2 Tagen bei 0°C auskristallisierte Produkt wird nach Abdekantieren der Mutterlauge mit wenig kaltem *n*-Hexan gewaschen und 8 h lang am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 348.6 mg (80% d. Th.), Fp. 168°C (unter Zersetzung). (Gef.: C, 54.29; H, 6.66. $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{OSm}$ ber.: C, 55.12; H, 6.71%). ^1H -NMR (200 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$): -17.05 s, 1H, H(1)_{eq}; -16.60 d, 1H, $^3J = 12.0$ Hz, H(6)_{eq}; -15.47 s, 1H, H(2)_{eq}; -11.27 t, 1H, $^3J = 12.0$ Hz, H(5)_{ax}; -8.96 s, 1H, H(3)_{ax}; -7.36 t, 1H, $^3J = 10.0$ Hz, H(4)_{eq}; -4.28 d, 1H, $^3J = 12.0$ Hz, H(6)_{ax}; -3.98 m, 1H, H(3)_{eq}; -3.79 m, 1H, H(4)_{ax}; -2.89 d, 1H, $^3J = 12.7$ Hz, H(7); -2.45 d, 3H, $^3J = 6.0$ Hz, C(5)H₃; -2.24 m, 6H, C(8,9)H₃; $+12.58$ s, 10H, C_5H_5 . MS (für ^{152}Sm): m/z 806 ($\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_5$; 1%), 437 (M^{2+} , $\text{M}/2^+$, 2%), 347 (Cp_3Sm^+ , 10%), 282 (Cp_2Sm^+ , 85%), 217 (CpSm^+ , 80.5%), 66 (CpH^+ , 100%), 65 (Cp^+ , 78%), sieben weitere Isomenthylfragmente, m/z 138, 123, 95, 82, 71, 69, 55 (9, 19, 69, 30, 97, 47, 59%).

7.2. $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Sm}\{\mu-(R)-(+)-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}]_2$ (6)

Darstellung in Anlehnung an die für 6a ($\text{Ln} = \text{Yb}$ [2]) beschriebene Vorschrift. Einsatz von 681 mg (1.97

mmol) $(C_5H_5)_3Sm$ und 288 mg (1.97 mmol) (R)-(+)-Isobutyllactat (Aldrich), gelöst in insgesamt 50 ml CH_2Cl_2 . Zwischen -30 und $-20^\circ C$ Farbumschlag von orange nach blaßgelb; Ausbeute: 762 mg (90.8% d.Th.); Zersetzung ab $185^\circ C$. 1H -NMR (80 MHz, CD_2Cl_2): -1.42 d, 3H, $^3J = 7.1$ Hz, CH_3 ; 0.49 d, 6H, $^3J = 6.4$ Hz, CH_3 (Isobutyl); 0.66 q, 1H, $^3J = 7.1$ Hz, α -CH; 1.10 m, 1H, Signalbreite insges. 44 Hz, β -CH (Isobutyl); 2.77 d, 2H, $^3J = 6.0$ Hz, CH_2 ; 8.6 s, 10H, C_5H_5 .

7.3. $\{ (C_5H_5)_2Lu\{\mu\text{-(R)-(+)-}OCH(CH_3)COOCH_2CH_2(CH_3)_2\}\}_2$ (6c)

Darstellung analog zu der von **6**. Einsatz von 365.2 mg (0.986 mmol) $(C_5H_5)_3Lu$, 0.148 ml (144 mg = 0.986 mmol) (R)-(+)-Isobutyllactat und insgesamt 50 ml CH_2Cl_2 . Ausbeute: 436 mg (98.2% d. Th.). (Gef.: C, 41.36; H, 5.17; O, 7.82. $C_{17}H_{23}O_3Lu$ ber.: C, 45.34; H, 5.15; O, 10.66%). 1H -NMR (80 MHz, CD_2Cl_2): 1.07 d, 6H, $^3J = 6.8$ Hz, CH_3 (Isobutyl); 1.63 d, 3H, $^3J = 7.3$ Hz, CH_3 ; 2.10 m, 1H, Signalbreite insges. 42.2 Hz, CH (Isobutyl); 4.18 dd, 2H, $\Delta\delta = 0.08$ ppm, $^3J = 6.2$ Hz, CH_2 ; 4.77 q, 1H, $^3J = 7.3$ Hz, α -C; 5.92 s, 10H, C_5H_5 .

7.4. $\{ (C_5H_5)_3Sm\{\text{(R)-(+)-}OS(CH_3)_2-p-C_6H_4CH_3\}\}$ (7)

670 mg (1.93 mmol) $(C_5H_5)_3Sm$, gelöst in 40 ml THF, werden bei Raumtemp. mit einer 0.15 molaren Lösung von 298.8 mg (1.93 mmol) (R)-(+)-Methyl-*p*-tolylsulfoxid (dargest. n. Refs. [3] u. [26]) in Toluol versetzt. Nach Röhren (1 h), Filtrieren und Einengen zur Trockene (Vac.) und zweimaligem Waschen mit je 5 ml *n*-Hexan wird der orangefarbene Feststoff 8 h lang am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 954 mg (98.5% d. Th.). 1H -NMR (80 MHz, CD_2Cl_2): -0.16 s, 3H; 2.21 s, 3H; 5.11 d, 2H, $^3J = 7.9$ Hz; 6.89 d, 2H, $^3J = 7.9$ Hz; 11.41 s, 15H. (R)-(+)-Methyl-*p*-toluolsulfoxid: Fp.: 74 – $75^\circ C$; $[\alpha]_D^{20}$: $(+)$ 144.1°, $c = 2.12$ mol l^{-1} , Aceton (Lit.: $(+)$ 145°, $c = 2$ mol l^{-1} , Aceton); IR: $\nu(SO)$, 1048 cm^{-1} ; 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$) 2.42 s, 3H, (*S*) CH_3 ; 2.70 s, 3H, (*p*-Tolyl)- CH_3 ; 7.32 d, 2H, $^3J = 8.8$ Hz, *o*-Tolyl-H's; 7.55 d, 2H, $^3J = 8.1$ Hz, *m*-Tolyl-H's.

7.5. Röntgenstrukturanalyse von 5

Ein für röntgenographische Untersuchungen geeigneter Einkristall von **5** wurde nach der Lindemann-Technik für die Röntgenstrukturanalyse präpapiert und bei 293 K an einem Hilger und Watts (Y290) Vierkreisdiffraktometer mit Mo K α -Strahlung und Graphit-Monochromator nach der $\Theta/2\Theta$ -Scan-Technik vermessen. Die angewendete dreidimensionale Patterson-Methode lieferte die Schweratomepositionen. Die Sauerstoff- und Kohlenstoffatomlagen wurden mit Differenz-Fourier-

und Least-Squares-Rechnungszyklen bestimmt [27]. Alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert, die H-Atome wurden berechnet und mit einem vorgegebenen Bindungsabstand (C–H: 96 pm) und einem gemeinsamen Temperaturfaktor isotrop verfeinert. Tabelle 4 enthält die fraktionellen Atomkoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren von **5** [25].

Dank

Wir danken Herrn Dr. J. Kopf, Hamburg, für strukturanalytische Ratschläge sowie dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/M., und dem BMBF, Bonn, für finanzielle Unterstützung (insbesondere im Hinblick auf eine Modernisierung des JASCO-Dichrographen).

Literatur und Bemerkungen

- [1] G. Massarweh und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **444** (1993) 67.
- [2] J. Stehr und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **459** (1993) 79.
- [3] J. Stehr, *Dissertation*, Universität Hamburg, 1993, S. 80 bzw. 15.
- [4] S.D. Stults, R.A. Andersen und A. Zalkin, *Organometallics*, **9** (1990) 1623.
- [5] Basierend auf einer entsprechenden Recherche anhand des Cambridge Structural Database System.
- [6] G. Karta, K.T. Go, A.K. Bose und M.S. Tibbetts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1976) 717.
- [7] J.W. Evans, I. Bloom, W.E. Hunter und J.L. Altwood, *Organometallics*, **2** (1983) 1671.
- [8] V.K. Bel'skij, Y.K. Gun'ko, G.D. Solveichik und B.M. Bulychev, *Metalloorg. Khim.*, **4** (1991) 577; *Engl. Übers., Organomet. Chem., USSR*, **4** (1991) 281.
- [9] W.J. Evans, J.W. Grate und R.J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 1671.
- [10] W.J. Evans, T.A. Ulibarri und J.W. Ziller, *Organometallics*, **10** (1991) 134.
- [11] Eine, weniger wahrscheinliche, Strukturalternative wäre ein zwölfgliedriger Ring mit zwei terminal Alkoxid-O-Atomen; vgl. hierzu Ref. [12].
- [12] G. Erker, S. Dehnicke, M. Rump, C. Krüger, S. Werner und M. Nolte, *Angew. Chem.*, **103** (1991) 1371, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30** (1991) 1349.
- [13] vgl. R.D. Fischer, in T.J. Marks und I.L. Fraga (Herausg.), *Fundamental and Technological Aspects of Organo-*f*-Element Chemistry*, D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, 1985, S. 293.
- [14] Zum Vergleich: Komplex **6a** zeigt bei 280 K zwei $C_5H_5^-$, CH_2 - und CH_3 -Resonanzen, die jeweils 4.8, 1.2 und 0.09 ppm auseinanderliegen [2].
- [15] H. Schumann und G. Jeske, *Z. Naturforsch.*, **40b** (1985) 1490.
- [16] Untersuchungen mit dem Ziel der Isolierung der Reaktionsprodukte sind im Gange.
- [17] W.K. Wong, J.W. Guan, J.S. Ren, Q. Shen und W.T. Wong, *Polyhedron*, **12** (1993) 2749.
- [18] H. Schulz, H. Reddmann und H.-D. Amberger, *J. Organomet. Chem.*, **461** (1993) 69 u. dort angeg. Lit.
- [19] S. May, M.F. Reid und F.S. Richardson, *Mol. Phys.*, **62** (1987) 341.
- [20] H. Reddmann, H. Schultze, H.-D. Amberger, G.V. Shalimoff und N.M. Edelstein, *J. Alloy. Comp.*, **180** (1992) 337.

- [21] F.S. Richardson, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2806.
- [22] **7a** zeigt andeutungsweise zwei CD-Signale bei 20120 (positiv) und 20746 cm^{-1} (negativ).
- [23] vgl. M. Nakamura, H. Okawa, S. Kida und S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57 (1984) 3147; H. Okawa, M. Nakamura, Y. Shuin und S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59 (1986) 3657; W. Kuhn, in K. Freudenberg (Hrsg.), *Stereochemie*, Deuticke, Leipzig, 1933, S. 397.
- [24] Vgl. H. Feltkamp und N.C. Franklin, *Tetrahedron*, 21 (1965) 1541, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 798.
- [25] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD404237, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [26] K.K. Andersen, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 1953.
- [27] (a) G.M. Sheldrick, *SHELXS-86 Program for crystal structure solution*, Universität Göttingen; G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A46* (1990) 467. (b) G.M. Sheldrick, *SHELXL-93*, *Acta Crystallogr.*, in Vorbereitung. (c) Molekülgrafik; *SHELXTL-Plus Release 4.21/V*, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison/Wisconsin, USA.