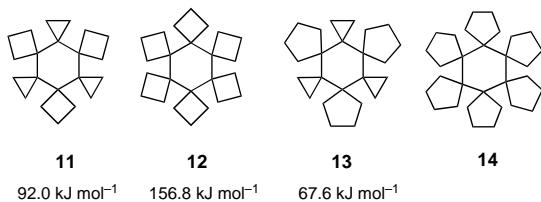
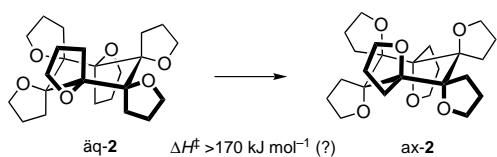


dungsklasse, die für ihre anomalen topologischen Eigenchaften und ungewöhnlich hohen Barrieren bezüglich einer konformativen Isomerisierung bekannt ist.^[9] Im Hinblick auf **2** schienen die Barrieren der Sessel → Sessel-Umwandlung bei **11–13**^[9, 10] von größter Bedeutung zu sein. Diesen Daten zufolge sollte das Gleichgewicht $\text{ax-2} \rightleftharpoons \text{äq-2}$ wegen der



konstanten Spiro-Substitution und der Anwesenheit fünfgliedriger spirocyclischer Ringe durch eine Barriere gekennzeichnet sein, die deutlich höher ist als die bei **13**. Angesichts der Tatsache, daß beim Übergang von **11** zu **12** die Inversionsbarriere sehr deutlich ansteigt, sollte dies auch für den Übergang von **13** zu **14** gelten, einem Modell für **2**. Ergebnisse von MM3-Rechnungen an **12** und **14**^[11] deuten klar in diese Richtung. Demzufolge war es keineswegs sicher, daß eine Inversion von **äq-2** zu **ax-2** (Schema 2), die eine unabdingbare Voraussetzung für eine bifaciale Komplexierung ist, überhaupt stattfinden würde.



Schema 2. Inversion von **äq-2** unter Bildung von **ax-2**.

Eine Vielzahl von Messungen ergab in der Tat, daß **äq-2** selbst unter drastischen Bedingungen (LiBF_4 in Benzol/Acetonitril (1:1) bei 175°C , geschlossenes Reaktionsgefäß) keine meßbare Fähigkeit zur Komplexierung von Lithiumionen aufweist. Daher wurden dynamische NMR-Untersuchungen durchgeführt, um die Möglichkeit einer Äquilibrierung mit **ax-2** bei hoher Temperatur zu prüfen. Überraschenderweise blieben jedoch die ^1H - (500 MHz) und ^{13}C -NMR-Spektren (125 MHz) von **äq-2** in $1,3-(\text{OCD}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ beim Erwärmen auf bis zu 300°C in einem geschlossenen NMR-Röhrchen unverändert. Es bleibt eine offene Frage, ob dies an einer in dieser Höhe unbekannten Energiebarriere für die Inversion von **äq-2** liegt, oder ob die Inversion zwar stattfindet, aber wegen einer unzureichenden Population von **ax-2** im untersuchten Temperaturbereich nicht nachweisbar ist. Bis zur Herstellung von [6.5]- und [6.6]Rotan weist **äq-2** sehr wahrscheinlich die höchste derzeit bekannte Rotationsbarriere auf. Die sterische Überladung in **2** hat sich damit als ungünstig für eine bifaciale Komplexierung erwiesen.

Ein eingegangen am 16. November 1998 [Z12664]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1412–1414

Stichwörter: Ionophore · Kronenverbindungen · Molecular Modeling · O-Liganden · Spiroverbindungen

- [1] L. A. Paquette, J. Tae, E. R. Hickey, R. D. Rogers, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1502; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1409.
- [2] W. Y. Lee, C. H. Park, S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1184.
- [3] L. A. Paquette, M. Stepanian, B. M. Branan, S. C. Edmondson, C. B. Bauer, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4504.
- [4] L. A. Paquette, B. M. Branan, M. Stepanian, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1721.
- [5] L. A. Paquette, M. Stepanian, U. V. Mallavadhani, T. D. Cutarelli, T. B. Lowinger, H. J. Klemeyer, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7492.
- [6] a) W. P. Griffith, S. V. Ley, *Aldrichimica Acta* **1990**, *23*, 13; b) S. V. Ley, J. Norman, W. P. Griffith, S. P. Marsden, *Synthesis* **1994**, 639.
- [7] a) L. A. Paquette, J. T. Negri, R. D. Rogers, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3947; b) S. Fukuzawa, A. Nakanishi, T. Fujinami, S. Sakai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1988**, 1669; c) B. M. Trost, M. J. Bogdanowicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5321.
- [8] Kristallstrukturdaten von **2**: $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_6$, $M_r = 420.53$, monoklin, Raumgruppe $P2(1)/c$, $a = 8.4842(5)$, $b = 16.0451(9)$, $c = 14.9716(8) \text{ \AA}$, $\beta = 93.964(1)^\circ$, $V = 2035.2(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.372 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 912$, $\mu(\text{Mo}_\text{Ka}) = 0.097 \text{ mm}^{-1}$, $T = 173(2) \text{ K}$. Insgesamt wurden 12601 Reflexe gesammelt, von denen 4732 unabhängig waren ($R_{\text{int}} = 0.0370$). Die Verfeinerung konvergierte gegen $R1 = 0.0641$, $wR2 = 0.1248$ und $S = 1.072$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-111933“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] B. Rissom, L. Fitjer, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 7529.
- [10] a) D. Wehle, H.-J. Scheuermann, L. Fitjer, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3127; b) L. Fitjer, M. Giersig, D. Wehle, M. Dittmer, G.-W. Koltermann, N. Schormann, E. Egert, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 393; c) L. Fitjer, K. Justus, P. Puder, M. Dittmer, C. Hassler, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 436; d) L. Fitjer, U. Klages, W. Kühn, D. S. Stephenson, G. Binsch, M. Noltemeyer, E. Egert, G. M. Sheldrick, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 4337.
- [11] L. Fitjer, C. Steenek, S. Gaini-Rahimi, U. Schröder, K. Justus, P. Puder, M. Dittmer, C. Hassler, J. Weiser, M. Noltemeyer, M. Teichert, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 317.

Reversible Fixierung von Ethylen an einem Calixpyrrol-Samarium(II)-Komplex**

Tiffany Dubé, Sandro Gambarotta* und Glenn P. A. Yap

Die Chemie der Lanthanoide ist seit den 80er Jahren zu einem sehr bedeutenden Gebiet der Anorganischen Chemie geworden, da in dieser Zeit durch mehrere Berichte über die einzigartig vielfältigen Reaktivitäten von Sm^{II} -Verbindungen^[1] das Interesse an diesen wiederbelebt wurde.^[2] Bei der Entwicklung der Sm^{II} -Chemie wurden zumeist Cyclopentadienyl(Cp)- und weitere ähnliche Liganden verwendet.^[3] Angesichts der vielen Umsetzungen, die mit $[\text{Cp}_2^*\text{Sm}]$

[*] Prof. S. Gambarotta, T. Dubé, Dr. G. P. A. Yap
Department of Chemistry, University of Ottawa
Ottawa, ON, K1N 6N5 (Kanada)
Fax: (+1) 613-562-5170
E-mail: sgambaro@oreo.chem.uottawa.ca

[**] Diese Arbeit wurde vom kanadischen Natural Sciences and Engineering Council (NSERC) und von der NATO (Reisemittel) gefördert.

($Cp^* = C_5Me_5$) durchgeführt werden können, überrascht es nicht, daß viele Versuche zur Herstellung von Komplexen mit zweiwertigem Samarium in unterschiedlichen Ligandenumgebungen unternommen wurden.^[4] Obschon diesbezüglich Fortschritte erzielt wurden,^[5] hat bisher kein anderes Ligandensystem Komplexe mit derart vielfältigen Reaktivitäten ergeben wie das von Decamethylsamarocen.

Bei Versuchen, einen Sm^{II} -Komplex eines Calixpyrrol-Liganden zu isolieren,^[6] erhielten wir eine Verbindung, bei der Distickstoff in einem Sm_2Li_4 -Käfig eingeschlossen war.^[7] Die Seltenheit dieser Umsetzung sowie die beträchtliche Reduktion von N_2 waren Hinweise darauf, daß dieses Ligandensystem eine Alternative zu Cp -Systemen sein könnte. Wir berichten hier über die Isolierung und die Charakterisierung von Sm^{II} -Komplexen zweier Calixpyrrol-Liganden sowie deren Reaktionen mit Ethylen, bei denen es sich um die ersten reversiblen Ethylenfixierungen in der Chemie der Lanthanoiden handelt.^[8]

Die Reduktionen von $[(R_8\text{-calixpyrrol})ClSm\{Li(thf)\}_2\{\{Li(thf)\}_2(\mu_3\text{-Cl})]$ ($R = Et$ (**1a**), $\{-(CH_2)_5\}_{0.5}$ (**1b**))^[7] mit Lithium in thf unter Argon lieferten dunkelgrüne Lösungen (Schema 1). Das Ergebnis der Reduktionen hing von den am Makrocyclus befindlichen aliphatischen Ketten ab. Die Verbindungen $[(R_8\text{-calixpyrrol})(L)Sm\{Li(thf)\}_2\{Li(thf)\}_2(\mu_3\text{-X})(Et_2O)_{1.5}]$ ($R = \{-(CH_2)_5\}_{0.5}$, $X = Cl$, $L = thf$ (**2b**); $R = Et$, $X = OCHCH_2$, $L = Et_2O$ (**3a**)) wurden in guten Ausbeuten isoliert und konnten charakterisiert werden. Im Fall des Octaethyllderivats wurde die Enolatgruppe durch ein Cl^- -Ion ersetzt, was wahrscheinlich durch die Abspaltung von thf bedingt wurde.^[9] Die Umsetzungen der Tetralithiumsalze beider Liganden^[9g, 10] mit $[SmI_2(thf)_2]$ führten zu den isomorphen Enolatderivaten **3a** und **3b** in geringen Ausbeuten. Beide Komplexe sind paramagnetisch, informative NMR-Spektren konnten nur von **3a** erhalten werden.

Das Samariumatom von **3a** ist im Kristall von einem Calixpyrrol-Liganden korbförmig umgeben (Abbildung 1). Das

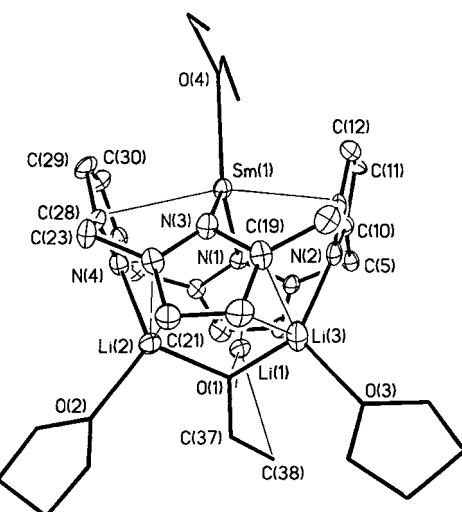
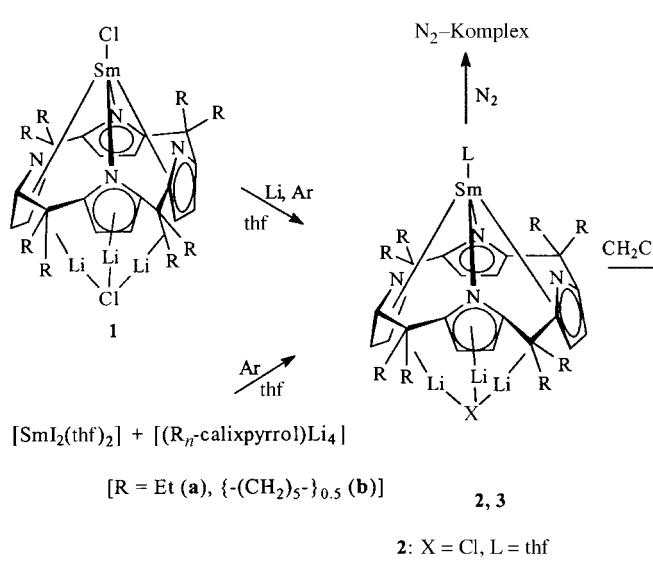


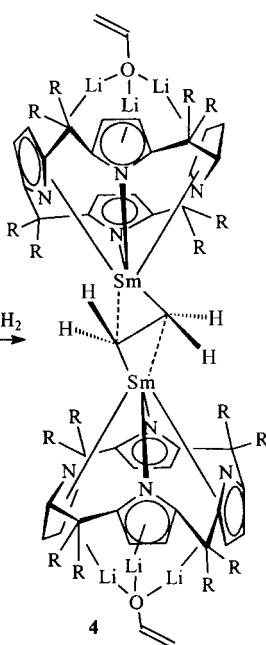
Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **3a** im Kristall (Schwingungsellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Bindungsängen [Å] und Winkel [°]: Sm(1)-N(1) 2.597(7), Sm(1)-N(3) 2.602(7), Sm(1)-N(2) 2.853(6), Sm(1)-C(10) 2.913(8), Sm(1)-C(11) 2.986(8), Sm(1)-C(12) 2.976(9), Sm(1)-C(13) 2.901(8), Li(2)-N(4) 2.09(2), Li(1)-N(1) 2.16(2), Li(1)-C(1) 2.18(2), Li(1)-C(2) 2.22(2), Li(1)-C(3) 2.24(2), Li(1)-C(4) 2.17(2), Li(1)-O(1) 1.84(2), Li(2)-O(1) 1.93(2), Li(3)-O(1) 1.90(2), O(1)-C(37) 1.330(11), C(37)-C(38) 1.303(13), Li(1)-C(37) 2.37(2), Li(1)-C(38) 2.67(2); N(1)-Sm(1)-N(3) 123.2(2), N(1)-Sm(1)-O(4) 114.6(3), N(3)-Sm(1)-O(4) 122.2(3), Zentroid-Sm(1)-Zentroid 161.6(3), O(1)-C(37)-C(38) 125.1(10), Li(1)-O(1)-Li(2) 104.5(7), Li(1)-O(1)-Li(3) 102.1(7), Li(2)-O(1)-Li(3) 110.0(8).



Schema 1.

Samariumatom ist verzerrt pseudo-trigonal-bipyramidal von zwei Stickstoffatomen zweier Pyrrolringe (σ -gebunden), den Zentren der beiden anderen Pyrrolringe (π -gebunden) sowie dem Sauerstoffatom eines koordinierten Solvensmoleküls (Diethylether oder thf) umgeben. Auf der anderen Seite des Makrocyclus sind drei Lithiumatome an die Pyrrolringe entweder σ - oder π -gebunden, und auch diese wechselwirken

mit dem Sauerstoffatom der Enolatgruppe (oder wie bei **2b** mit einem Chloratom).^[11]



Die Komplexe **3a** und **3b** reagieren schnell und reversibel mit Ethylen, und es hängt von den Resten R ab, zu welchem Ausmaß die Reaktion abläuft. Setzt man gelöstes **3a** und **3b** Ethylen aus, verändert sich die dunkelgrüne Farbe der Lösung von **3a** nicht, während die der **3b**-Lösung zu Hellgrün umschlägt. Es lassen sich paramagnetische, hellgrüne Kristalle von $[(R_8\text{-calixpyrrol})[(CH_2=CHO)Li][Li(thf)]_2Sm_2^-(\mu\text{-CH}_2\text{CH}_2)]$ **4a, b** in guten Ausbeuten isolieren. Das bei Raumtemperatur bestimmte magnetische Moment von **4b** ($\mu_{eff} = 1.40 \mu_B$ pro Metallzentrum) ist ein Beleg für die erwartete vollständige Oxidation der Samarium(II)- zu Samarium(III)-Atomen. Von beiden Verbindungen wur-

den zur Röntgenstrukturanalyse taugliche Einkristalle erhalten.

Die Struktur von **4a** besteht aus einem auf einem Inversionszentrum liegenden Dimer, wobei jedes Samariumatom von einem Calixpyrrol-Liganden umgeben ist (Abbildung 2). Zwischen den beiden Metallatomen befindet sich eine C_2 -Einheit, die diese zwar verzerrt side-on koordiniert ($Sm-C(37)$ 2.427(5), $Sm-C(37A)$ 2.711(5) Å), dennoch aber einen

Weiterhin waren ebenfalls eindeutig die charakteristischen Signale von **2** vorhanden, auch wenn diese teilweise mit denen von **4** überlappten. Umgekehrt ließ sich im Fall von **4a** durch Sättigen derselben Lösung mit Ethylen im NMR-Röhrchen die charakteristisch hellgrüne Lösung wieder erhalten, wobei die Signale des Enolatreaktanten verschwanden. Im Fall von **4b** blieben die Lösungen allerdings dunkelgrün, und die NMR-Spektren enthielten unverändert die Signale von **3b**. Die Signale von koordiniertem Ethylen ließen sich durch Verwenden von C_2D_4 eindeutig identifizieren, sie liegen im 2H -NMR-Spektrum in Form zweier Signale gleicher Intensität bei $\delta = 19.08$ und 18.97 vor.

Trotz des starken σ -Charakters der $Sm-C_{\text{Ethylen}}$ -Bindung kann unter gewöhnlichen Reaktionsbedingungen kein weiteres Ethylen in den Komplex inseriert werden. Auch läßt sich keine Polymerisation durchführen, worin sich dieser Komplex deutlich von Decamethylsamarocen unterscheidet, das ein Initiator für Ethylenpolymerisationen ist.^[12]

Experimentelles

2b: Eine Suspension aus $[SmCl_3(\text{thf})_3]$ (3.20 g, 6.80 mmol) in thf (150 mL) wurde mit farblosem $[(R_8\text{-calixpyrrol})\text{Li}(\text{thf})_4]$ [$R = \{-(\text{CH}_2)_5\}_{0,5}$] (6.80 mmol) versetzt. Die entstehende goldgelbe Suspension wurde vorsichtig 10 min erwärmt und dann bei Raumtemperatur 2 h gerührt. Lithiumfolie (70 mg, 10 mmol) wurde unter Argon zur Reaktionslösung gegeben, und die Farbe änderte sich in 30 min von Gelb zu Dunkelgrün. Man rührte 18 h, verdampfte das Solvens im Vakuum und extrahierte den erhaltenen grünen, festen Rückstand mit Diethylether (75 mL). Der Extrakt wurde auf 50 mL eingeeignet und bei -30°C ca. 12 h stehengelassen, wobei sich große, dunkelgrüne Kristalle von **2b** bildeten (75 % Ausbeute). Zur Röntgenstrukturanalyse^[10] taugliche Kristalle wurden bei Raumtemperatur aus thf erhalten (Abkühlen einer konzentrierten Lösung von **2b**). IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3090(\text{w}), 2730(\text{w}), 2662(\text{w}), 1550(\text{w}), 1355(\text{m}), 1315(\text{w}), 1286(\text{s}), 1270(\text{s}), 1256(\text{s}), 1191(\text{s}), 1140(\text{m}), 1074(\text{s}), 970(\text{m}), 845(\text{m}), 780(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$; Elementaranalyse (%): ber. für $SmLi_3ClC_{56}H_{80}N_4$: C 62.28, H 7.47, N 5.19; gef.: C 63.22, H 8.31, N 5.88; $\mu_{\text{eff}} = 3.70 \mu_B$.

3a: Die Verbindung wurde analog zu **2b** hergestellt (Ausbeute 79 %). IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3090(\text{w}), 2723(\text{w}), 1625(\text{m}), 1585(\text{m}), 1322(\text{s}), 1260(\text{s}), 1195(\text{s}), 1156(\text{w}), 1104(\text{w}), 1046(\text{s}), 975(\text{s}), 925(\text{w}), 888(\text{s}), 799(\text{s}), 756(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$; Elementaranalyse (%): ber. für $Sm_2Li_6C_{104}H_{166}N_8O_6$: C 62.06, H 8.21, N 5.56; gef.: C 61.94, H 7.91, N 5.57; $\mu_{\text{eff}} = 3.62 \mu_B$; 1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 23°C): $\delta = 14.53$ (s, 4H, Pyrrol-CH), 14.22 (br. s, 4H, Ether- CH_2), 8.73 (s, 4H, Pyrrol-CH), 5.35 (t, 6H, Ether- CH_3), 3.85 (br. s, 8H, thf), 3.75 (s, 4H, Ethyl- CH_2), 1.20 (s, 4H, Ethyl- CH_2), 0.97 (s, 8H, thf), -2.98 (s, 12H, Ethyl- CH_3), -4.67 (br. s, 1H, Enolat), -5.01 (s, 12H, Ethyl- CH_3), -6.95 (br. s, 1H, Enolat), -7.03 (s, 8H, Ethyl- CH_2), -15.62 (br. s, 1H, Enolat).

4b: Unter Rühren wurde eine Lösung von $[SmI_3(\text{thf})_2]$ (2.0 g, 3.65 mmol) in thf (75 mL) mit $[(R_8\text{-calixpyrrol})\text{Li}_2]$ (2.23 g, 3.66 mmol) versetzt. Die erhaltene rotbraune Lösung wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt und dann ca. 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Solvens wurde im Vakuum verdampft und der erhaltene tiefgrüne Rückstand mit 100 mL Hexan extrahiert. Setzte man diese tiefgrüne Lösung Ethylen aus (1 atm), wechselte ihre Farbe zu einem helleren Grün. Nach 2 d Stehen bei Raumtemperatur hatten sich hellgrüne Kristalle gebildet (1.5 g, 0.78 mmol, 43 %). IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3088(\text{w}), 2731(\text{w}), 2664(\text{w}), 1564(\text{w}), 1350(\text{m}), 1309(\text{s}), 1267(\text{s}), 1240(\text{s}), 1185(\text{s}), 1140(\text{m}), 1070(\text{s}), 1040(\text{s}), 978(\text{m}), 898(\text{s}), 877(\text{s}), 830(\text{m}), 777(\text{s}), 740(\text{s}), 690(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$; Elementaranalyse (%): ber. für $Sm_2Li_6C_{102}H_{138}O_6N_8$: C 62.08, H 7.65, N 6.16; gef.: C 61.30, H 7.00, N 5.45; $\mu_{\text{eff}} = 1.40 \mu_B$. Auf ähnliche Weise wurde **4a** hergestellt (Ausbeute 39 %). Die extreme Lufempfindlichkeit sowie der spontane Verlust von Ethylen machten eine befriedigende Elementaranalyse unmöglich. 1H -NMR (500 MHz, C_6D_6 , 23°C): $\delta = 19.08$ (br. s, 2H, Ethylen), 18.97 (br. s, 2H, Ethylen), 8.60 (br. s, 8H, thf), 7.17 (s, 16H, Pyrrol-CH), 4.01 (br. s, 8H, Ethyl- CH_2), 3.47 (br. s, 8H, thf), 2.13 (br. s, 8H, Ethyl- CH_2), 1.25 (br. s, 8H, Ethyl- CH_2), 1.22 (br. s, 8H, Ethyl- CH_2), -0.66

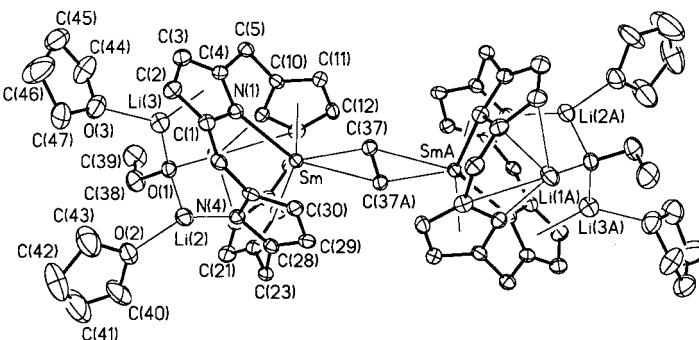


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung der Struktur von **4a** im Kristall (Schwingungsellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C(37)-C(37A) 1.493(15), Sm-C(37) 2.427(5), Sm-C(37A) 2.711(5), Sm-N(2) 2.738(4), Sm-N(4) 2.720(3), Sm-N(1) 2.549(4), Sm-C(10) 2.855(4), Sm-C(11) 2.899(9), Sm-C(12) 2.892(9), Sm-C(13) 2.853(4), N(2)-Li(1) 2.014(9), N(4)-Li(2) 2.024(9), Li(3)-N(1) 2.512(10), Li(3)-C(1) 2.434(10), Li(3)-C(2) 2.318(10), Li(3)-C(3) 2.312(10), Li(3)-C(4) 2.433(10), O(1)-Li(1) 1.860(9), O(1)-Li(2) 1.886(9), O(1)-Li(3) 1.859(9), O(1)-C(38) 1.399(6), C(38)-C(39) 1.427(8); C(37)-Sm-C(37A) 33.0(2), Zentroid-Sm-Zentroid 165.1(3), N(2)-Sm-N(4) 122.4(2), O(1)-C(38)-C(39) 114.6(5).

planaren Sm-C-C-Sm-Kern bildet. Auf den gegenüberliegenden Seiten der von den Calixpyrrol-Liganden aufgespannten Hohlräume sind drei Lithiumatome an die Pyrrolytringe gebunden. Die C-C-Bindung der koordinierten Ethylengruppe ist recht lang (C(37)-C(37A) 1.487(10) Å), was auf das Vorliegen einer C-C-Einfachbindung hinweist. Dies und die hellgrüne Farbe der Lösung deuten darauf hin, daß das Ethylenmolekül vollständig reduziert worden ist und die beiden Metallatome oxidiert worden sind. Die Röntgenstrukturdaten waren hochwertig genug, um die Wasserstoffatome des koordinierten Ethylenmoleküls lokalisieren und verfeinern zu können. Den Positionen der Wasserstoffatome zufolge steht das Ethylenmolekül senkrecht auf der Sm-Sm-Verbindungslinie. Die Wasserstoffatome liegen nicht in der idealen Ethylenebene und weisen bezogen auf die benachbarten Samariumatome in entgegengesetzte Richtungen, so daß die Kohlenstoffatome des Ethylen verzerrt tetraedrisch umgeben sind (Sm-C(37)-H(37A) 112.9°, Sm-C(37)-H(37B) 115.4°, H(37A)-C(37)-H(37B) 107.2°). Dies sind Hinweise dafür, daß das Ethylenmolekül eher σ - als π -gebunden ist, was mit der bemerkenswert langen C-C-Bindung und der Zick-zack-Konformation des Sm_2C_2 -Kerns übereinstimmt. Trotz des signifikanten σ -Charakters der Sm-C_{Ethylen}-Bindungen ist die Fixierung des Ethylenmoleküls reversibel, wie durch Experimente mit gelöstem **4a** und **4b** festgestellt wurde. Gab man blaßgrüne Kristalle von **4** zu C_6D_6 , erhielt man eine dunkelgrüne Lösung, deren 1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 5.23$ eindeutig das Signal nichtgebundenen Ethylen enthielt.

(br. s, 24 H, Ethyl-CH₃), –2.68 (br. s, 24 H, Ethyl-CH₃), –4.53 (br. s, 2 H, Enolat), –6.75 (br. s, 2 H, Enolat), –15.60 (br. s, 2 H, Enolat).

Kristallstrukturanalyse von **3a**: C₁₀₄H₁₆₆Li₆N₈O₉Sm₂, $M_r = 2014.79$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 13.6634(2)$, $b = 15.7346(2)$, $c = 27.7960(5)$ Å, $\alpha = 100.779(1)$, $\beta = 91.537(1)$, $\gamma = 91.893(1)$ °, $V = 5863.9(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.141$ Mg m⁻³. Absorptionskoeffizient 10.42 cm⁻¹, $F(000) = 2120$. Es wurden 38577 Reflexe gesammelt, von denen 16227 unabhängig waren. GOF = 1.011, $R = 0.0715$, $wR2 = 0.1560$. Alle Nichtwasserstoffatome wurden lokalisiert und anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Lagen eingeführt und nach einem Reitermodell verfeinert. Es wurde eine Absorptionskorrektur durchgeführt (SADABS). Die Elementarzelle enthielt zwei kristallographisch unabhängige Moleküle sowie ein Molekül Diethylether.

4a: C₉₄H₁₃₈Li₆N₈O₆Sm₂, $M_r = 1818.46$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$, $a = 20.926(2)$, $b = 20.614(2)$, $c = 21.577(2)$ Å, $V = 9308(1)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.298$ Mg m⁻³, Absorptionskoeffizient 13.04 cm⁻¹, $F(000) = 3792$. Es wurden 73045 Reflexe aufgenommen, von denen 6089 unabhängig waren. GOF = 1.024, $R = 0.0318$, $wR2 = 0.0869$. Alle Nichtwasserstoffatome wurden lokalisiert und anisotrop verfeinert. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden mehreren Fourier-Karten entnommen und nach einem Reitermodell verfeinert.

Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-101917 und CCDC-101918 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 21. August 1998 [Z12313]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1432–1435

Stichwörter: Alkenkomplexe • Lanthanoide • Makrocyclische Liganden • Samarium

- [1] a) W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1986**, *5*, 1285; b) W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4270; c) W. J. Evans, D. K. Drummond, S. G. Bott, J. L. Atwood, *Organometallics* **1986**, *5*, 2389; d) W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6877; e) W. J. Evans, R. K. Keyer, H. Zhang, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 837; f) W. J. Evans, D. K. Drummond, J. W. Grate, H. Zhang, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3928; g) W. J. Evans, D. K. Drummond, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3329; h) W. J. Evans, R. A. Keyer, G. W. Rabe, D. K. Drummond, J. W. Ziller, *Organometallics* **1993**, *12*, 4664; i) W. J. Evans, J. W. Grate, R. J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1671; j) W. J. Evans, T. A. Ulibarri, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4292; k) W. J. Evans, J. W. Grate, L. A. Hughes, H. Zhang, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3728; l) W. J. Evans, D. K. Drummond, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2772; m) W. J. Evans, D. K. Drummond, *Organometallics* **1988**, *7*, 797; n) W. J. Evans, D. K. Drummond, L. R. Chamberlain, R. J. Doedens, S. G. Bott, H. Zhang, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4983; o) W. J. Evans, D. K. Drummond, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7440; p) W. J. Evans, J. T. Leman, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4283.
- [2] a) W. J. Evans, M. A. Hozbor, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, 299, zit. Lit.; b) C. J. Schaverien, *Adv. Organomet. Chem.* **1994**, *36*, 283, zit. Lit.; c) T. J. Marks, R. D. Ernst in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford, **1982**, Kap. 21; d) W. Evans, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 131; e) M. Ephritikhine, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2193; f) L. G. Hubert-Pfalzgraf, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 727.
- [3] a) R. D. Ernst, T. J. Marks, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *318*, 29; b) R. D. Ernst, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *392*, 51; c) J. A. Meesemarkt-schefel, L. Esser, H. Schumann, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 865.
- [4] Siehe etwa: a) F. Nief, L. Ricard, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 357; b) Z. Hou, A. Fujita, T. Yoshimura, A. Jesorka, Y. Zhang, H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7190; c) G. W. Rabe, J. Riede, A. Schier, *Organometallics* **1996**, *15*, 439; d) R. Minhas, Y. Ma, S. Gambarotta, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1866; e) J.-I. Song, S.

Gambarotta, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2319; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2141; f) K. Mashima, Y. Nakayama, T. Shibahara, H. Fukumoto, A. Nakamura, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 93; g) A. Sen, V. Chebolu, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1821; h) G. Rabe, A. Schier, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2680.

- [5] a) J. Takats, X. W. Zhang, *Organometallics* **1993**, *12*, 4286; b) Z. Xie, K. Chiu, B. Wu, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5957; c) J. Takats, X. Zhang, G. R. Lopnow, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7828; d) W. J. Evans, D. K. Drummond, H. Zhang, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 575; e) D. L. Reger, S. J. Knox, J. A. Lindeman, L. Leboda, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 416; f) A. Recknagel, A. Steiner, M. Noltemeyer, S. Brooker, D. Stalke, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 327; g) H. Schumann, M. R. Keitsch, J. Winterfeld, J. Demtschuk, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *525*, 279; h) S. J. Swamy, J. Leobel, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *379*, 51.
- [6] P. A. Gale, J. L. Sessler, V. Král, V. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5140.
- [7] J. Jubb, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4477.
- [8] a) W. J. Evans, K. M. Coleson, S. C. Engerer, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4320; b) W. J. Evans, S. C. Engerer, A. C. Neville, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 331; c) P. H. Kasai, D. McLeod, Jr., T. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3521; d) C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 915; e) W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 219; f) W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2314.
- [9] a) J. Jubb, S. Gambarotta, R. Duchateau, J. Teuben, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2641; b) H. C. Aspinall, M. R. Tillotson, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2163; c) W. J. Evans, R. Dominguez, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1986**, *5*, 1291; d) J. Jubb, S. Gambarotta, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2503; e) J. Jubb, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10410; f) T. Dube, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 3967; g) S. De Angelis, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2467.
- [10] a) C. Floriani, E. Solari, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2367; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2245, zit. Lit.; b) G. Solari, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1997**, *16*, 508.
- [11] Kristallstruktur: T. Dube, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] W. J. Evans, D. M. DeCoster, J. Greaves, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7929, zit. Lit.

Ein neuartiges Schichtsilicat mit helicaler Morphologie

Yoshikatsu Akiyama, Fujio Mizukami,* Yoshimichi Kiyozumi, Kazuyuki Maeda, Hiroyuki Izutsu und Kengo Sakaguchi

Einige Schichtsilicate wie Kanemit und Magadiit (ein Mineralton) bilden sich aus Siliciumdioxid unter hydrothermalen Bedingungen.^[1] Viele Silicatphasen lassen sich bereits allein durch Calcinieren herstellen.^[2] Gibt man Aluminiumhydroxid in kleinen Mengen und Tetramethylammoniumhydroxid (TMA-OH) zu einer Siliciumdioxidquelle und setzt

[*] Dr. F. Mizukami, Y. Akiyama, Dr. Y. Kiyozumi, Dr. K. Maeda, Dr. H. Izutsu
National Institute of Material and Chemical Research
1-1, Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565 (Japan)
Fax: (+81) 298-54-4487
E-mail: mizukami@home.nimc.go.jp
Prof. Dr. K. Sakaguchi
Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo
2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-0022 (Japan)