

- [3] J. R. A. Dulayymi, M. S. Baird, I. G. Bolesov, V. Tveresovsky, M. Rubin, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 8933–8936; J. T. Groves, K. W. Ma, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6527–6529; C. W. Jefford, D. Kirkpatrick, F. Delay, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 8905–8907.
- [4] B: a) T. Imai, H. Mineta, S. Nishida, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 4986–4988; b) P. Fontani, B. Carboni, M. Vaultier, G. Maas, *Synthesis* **1991**, 605–609; c) X.-Z. Wang, M.-Z. Deng, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 1* **1996**, 2663–2664; d) J. P. Hildebrand, S. P. Marsden, *Synlett* **1996**, 893–894; e) J. Pietruszka, M. Widenmeyer, *Synlett* **1997**, 977–979; f) J. E. A. Luithle, J. Pietruszka, *Liebigs Ann.* **1997**, 2297–2302; Al: G. Zweifel, G. M. Clark, C. C. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1305–1307; Si: K. Hirabayashi, A. Mori, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 461–464; Sn: D. Seyferth, H. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 913–916.
- [5] a) H. E. Simmons, T. L. Cairns, S. A. Vladuchick, C. M. Hoiness, *Org. React.* **1973**, 20, 1–131; b) J. Furukawa, N. Kawabata, J. Nishimura, *Tetrahedron* **1968**, 24, 53–58.
- [6] Mit $ZnCl_2$ statt $iPrZnCl$ wurde (*E*)-**4** in 37% Ausbeute erhalten.
- [7] H. Shinokubo, H. Miki, T. Yokoo, K. Oshima, K. Utimoto, *Tetrahedron* **1995**, 51, 11681–11692.
- [8] A. Sidduri, M. J. Rozema, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 2694–2713; A. Sidduri, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7579–7581.
- [9] P. Knochel, M. C. P. Yeh, S. C. Berk, J. Talbert, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2390–2392; L. Micouin, P. Knochel, *Synlett* **1997**, 327–328; P. Knochel, R. D. Singer, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2117–2188; P. Knochel, *Synlett* **1995**, 393–403.
- [10] (*E*)-**3** reagierte auch mit Acetylchlorid unter Pd^0 -Katalyse (30% Ausbeute).^[14]
- [11] P. Wipf, W. Xu, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 5197–5200.
- [12] A. Vaupel, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 5743–5753.
- [13] J. Schwartz, J. A. Labinger, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 402–409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 333–340; J. A. Labinger in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 8 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 667–702.
- [14] T. Harada, T. Katsuhira, K. Hattori, A. Oku, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 2958–2965.

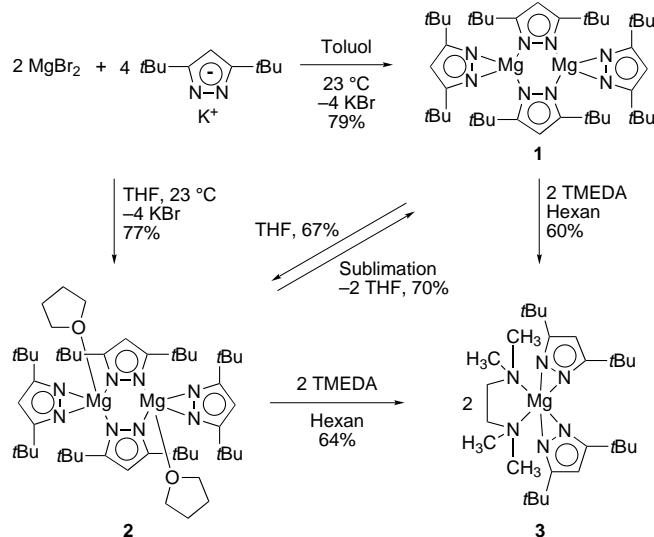
Magnesiumkomplexe mit η^2 -Pyrazolatoliganden**

Dirk Pfeiffer, Mary Jane Heeg und Charles H. Winter*

Pyrazolatoliganden werden in der Regel bei Komplexen der mittleren bis späten d-Übergangsmetalle eingesetzt; sie sind entweder η^1 -artig an ein Metallion gebunden oder bilden eine Brücke zwischen zwei Metallzentren.^[1] Infolge des im Vergleich zu den d-Nebengruppenmetallen stärker ionischen Charakters der Bindung und der größeren räumlichen Ausdehnung der Metallzentren tritt bei Lanthanoid(III)-Komplexen im allgemeinen eine η^2 -Bindung des Pyrazolats auf.^[2] Wir haben einige Titan(IV)- und Tantal(V)-Komplexe mit η^2 -Pyrazolatoliganden beschrieben und gezeigt, daß diese Bindungsart der η^1 -Bindung deutlich vorgezogen wird, falls die Koordinationssphäre nicht sterisch überfüllt ist.^[3–5] Kürzlich berichteten wir über die Kristallstruktur eines hexameren Pyrazolatokaliumkomplexes mit verbrückenden η^2 -Pyrazola-

toliganden.^[6] Da beim Kaliumkomplex die η^2 -Koordination auftritt, schien es sehr wahrscheinlich, daß man diese Koordinationsart auch bei anderen Komplexen der Hauptgruppenmetalle antreffen würde. Mit dem Ziel, bessere Ausgangsverbindungen für die chemische Dampfabscheidung (CVD) zu entwickeln, beschäftigten wir uns mit den Pyrazolatokomplexen. Zur Herstellung flüchtiger Metallkomplexe, die in CVD-Prozessen eingesetzt werden, verwendet man weithin, insbesondere bei den Metallen der 2. Hauptgruppe und den Lanthanoiden, 1,3-Diketonatoliganden.^[7] Das Vorliegen von Sauerstoff macht jedoch Diketonat-Vorstufen für die Abscheidung nichttoxischer Materialien wie Magnesium-dotiertes Galliumnitrid ungeeignet.^[8] Wir berichten hier über die Synthese, Struktur und Reaktivität einiger Pyrazolatomagnesiumkomplexe, die sich hierfür eignen sollten. Überraschenderweise ist der Pyrazolatoligand bei diesen Komplexen trotz der geringen Größe des Magnesiumions η^2 -koordiniert. Die vorliegende Untersuchung liefert die erste Beschreibung endständiger η^2 -Pyrazolatoliganden bei Hauptgruppenmetallen und eröffnet einen neuen Einblick in das Design flüchtiger Verbindungen der 2. Hauptgruppe zur Verwendung als Ausgangsmaterialien für die Abscheidung von Schichten durch CVD-Methoden.

Die Umsetzung von Magnesiumbromid mit Kalium-3,5-di-*tert*-butylpyrazolat^[6] (2 Äquiv.) in Toluol führte zur Bildung von Bis[bis(3,5-di-*tert*-butylpyrazolato)magnesium] **1** (79%; Schema 1), das nach der Aufarbeitung in Form von farblosen



Schema 1. Synthese und Reaktionen der Pyrazolatomagnesiumkomplexe **1–3**.

Kristallen anfiel. Wurde die Reaktion des Magnesiumbromids mit Kalium-3,5-di-*tert*-butylpyrazolat in Tetrahydrofuran (THF) durchgeführt, wurde nach der Aufarbeitung Bis[bis(3,5-di-*tert*-butylpyrazolato)(tetrahydrofuran)magnesium] **2** (77%) in Form von farblosen Kristallen erhalten. Die Reaktionen von **1** sowie von **2** mit TMEDA (1 Äquiv. bezogen auf Mg) führten zur Bildung von Bis(3,5-di-*tert*-butylpyrazolato)(*N,N,N',N'*-tetramethylenthylendiamin)magnesium **3** (60–64%). Löst man **1** in THF, so erhält man nach Aufarbeitung **2** (67%), während die Sublimation von **2** bei 150 °C (0.1 torr) unter Verlust der koordinierten THF-Liganden zu **1**

[*] Prof. Dr. C. H. Winter, D. Pfeiffer, Dr. M. J. Heeg
Department of Chemistry, Wayne State University
Detroit, MI 48202 (USA)
Fax: (+1) 313-577-1377
E-mail: cwinter@sun.science.wayne.edu

[**] Diese Arbeit wurde vom US Army Research Office gefördert.

(70 %) führte. Die Sublimation von **3** (ca. 150 °C, 0.1 torr) führte zu Mischungen aus **1** und **3** (3:1–4:1). Die Strukturen von **1**–**3** wurden mit spektroskopischen und analytischen Methoden sowie durch Röntgenstrukturanalysen aufgeklärt. In den ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren von **1** in [D₈]Toluol wurden zwischen –80 und 20 °C nur Signale für eine Art von Pyrazolatoligand beobachtet, was vermuten läßt, daß in diesem Temperaturbereich ein schneller Austausch zwischen endständigen und verbrückenden Pyrazolatoliganden stattfindet.

Um die Festkörperstrukturen aufzuklären, wurden die Kristallstrukturen von **1**–**3** ermittelt.^[9] Die Struktur von **2** war infolge der Fehlordnung der THF-Liganden und der *tert*-Butylgruppen von geringerer Genauigkeit als die von **1** und **3** (siehe Abb. 1 bzw. 2). Die Gesamtstruktur von **2** wurde jedoch durch die Röntgenstrukturdaten unzweifelhaft bewiesen.

Der Komplex **1** liegt als dimerer Komplex mit zwei η^2 - und zwei verbrückenden Pyrazolatoliganden vor (Abb. 1). Jedes zweikernige Molekül besetzt ein kristallographisches Inversionszentrum. Die Ebene, die die η^2 -Pyrazolatoliganden

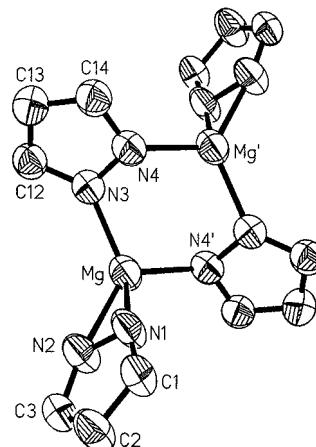


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Die *tert*-Butylgruppen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Mg-N1 1.987(4), Mg-N2 2.050(4), Mg-N3 2.001(3), Mg-N4' 2.047(3), Mg-N4 2.690(4), Mg-Mg' 3.322(2), N1-N2 1.397(4), N3-N4 1.397(4); N1-Mg-N2 40.47(11), Mg-N1-N2 72.2(2), Mg-N2-N1 67.3(2), N1-Mg-N3 124.04(13), N1-Mg-N4' 112.03(13), N2-Mg-N3 125.10(14), N2-Mg-N4' 128.31(14), Mg-N3-N4 103.3(2), N3-Mg-N4' 106.56(13).

enthält, ist nahezu senkrecht zu der Ebene, in der die verbrückenden Liganden liegen. Die Mg-N-Bindungslängen der η^2 -Pyrazolatoliganden betragen 1.987(4) und 2.050(4) Å und die der verbrückenden Pyrazolatoliganden 2.001(3) und 2.047(3) Å. Der η^2 -Pyrazolatoligand ist unsymmetrisch gebunden, wobei der Unterschied der Mg-N-Bindungslängen 0.06 Å beträgt. Wir haben bereits eine ähnliche „verrutschte“ Koordination eines η^2 -Pyrazolatoliganden in einem Tantal-Komplex beschrieben.^[4] Die Koordinationsgeometrie um jedes Magnesiumatom kann als verzerrt trigonal-planar angesehen werden, wenn man das Zentrum des η^2 -Pyrazolatoliganden als einzähnigen Donor betrachtet (N1-Mg-N3 124.04(13), N1-Mg-N4' 112.03(13), N2-Mg-N3 125.10(14), N2-Mg-N4' 128.31(14), N3-Mg-N4' 106.56°). Der Diederwinkel zwischen den Ebenen N1-Mg-N2 und Mg-N3-N4 betrug 52.95°.

Die Verbindung **3** ist ein sechsfach koordinierter monomerer Komplex mit zwei η^2 -Pyrazolato- und einem TMEDA-Liganden (Abb. 2). Die Bindung des Pyrazolatoliganden an

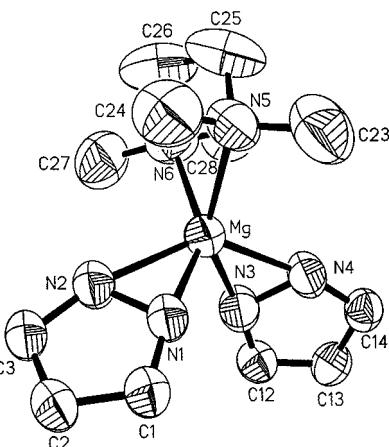


Abb. 2. Perspektivische Ansicht eines unabhängigen Moleküls von **3**. Die *tert*-Butylgruppen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Mg-N1 2.047(3), Mg-N2 2.140(3), Mg-N3 2.054(3), Mg-N4 2.144(3), Mg-N5 2.235(3), Mg-N6 2.221(3), N1-N2 1.390(4), N3-N4 1.397(4); N1-Mg-N2 38.70(10), N3-Mg-N4 38.78(11), N5-Mg-N6 80.65(14), N1-Mg-N3 103.55(13), N1-Mg-N4 112.76(12), N2-Mg-N3 110.05(13), N2-Mg-N4 140.75(12), N1-Mg-N5 95.06(12), N1-Mg-N6 146.75(13), N2-Mg-N5 99.76(12), N2-Mg-N6 109.14(13), N3-Mg-N5 149.32(14), N3-Mg-N6 95.81(13), N4-Mg-N5 111.32(13), N4-Mg-N6 99.31(13).

Magnesium ist unsymmetrisch, es liegen eine kurze und eine lange Mg-N-Bindung vor (Mg-N1 2.047(3), Mg-N2 2.140(3), Mg-N3 2.054(3), Mg-N4 2.144(3) Å). Die Mg-N-Bindungen des Pyrazolats in **3** sind länger als die in **1**, vermutlich eine Folge der höheren Mg-Koordinationszahl. Die Asymmetrie der Koordination des Pyrazolatoliganden tritt bei **3** deutlicher hervor als bei **1**; dies ist wahrscheinlich ebenfalls eine Folge der bei **3** vorhandenen größeren sterischen Hinderungen. Die Bindungen zwischen den Mg-Ionen und den N-Atomen des TMEDA-Liganden sind 2.235(3) und 2.221(3) Å lang. Die Mg-Koordinationsgeometrie kann man als verzerrt tetraedrisch beschreiben, wenn das Zentrum jedes Pyrazolatoliganden als einzähniger Donor betrachtet wird.

Die Komplexe **1**–**3** sind die ersten Hauptgruppenmetallkomplexe mit endständigenen η^2 -Pyrazolatoliganden. Die Koordination des η^2 -Pyrazolats ist bei **1** und **3** merklich asymmetrisch, wobei bei allen Pyrazolatoliganden interne Unterschiede zwischen den Mg-N-Bindungslängen von 0.06–0.09 Å auftreten. Die „verrutschte“ η^2 -Bindung wird vermutlich durch sterische Wechselwirkungen zwischen den sperrigen 3,5-Di-*tert*-butylpyrazolatoliganden verursacht, da die Unterschiede beim sechsfach koordinierten Metallzentrum in **3** größer waren als beim vierfach koordinierten in **1**. Angesichts der geringen Größe des Mg²⁺-Ions (Ionenradius bei sechsfach koordiniertem Mg²⁺ 0.72 Å^[10]) und der Seltenheit dieser Koordinationsart unter Metallen im allgemeinen ist es überraschend, daß das Pyrazolat in **1**–**3** η^2 -gebunden vorliegt.^[3–5] Kürzlich berichteten wir, daß (3,5-Diphenylpyrazolato)(tetrahydrofuran)kalium als Hexamer auftritt, bei dem jedes Kaliumatom η^2 -artig an die Stickstoffatome eines

Diphenylpyrazolatliganden und über η^1 -Wechselwirkungen an die Stickstoffatome zweier angrenzender Diphenylpyrazolatliganden gebunden ist.^[6] Dieser Befund läßt in Verbindung mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit darauf schließen, daß die η^2 -Koordination des Pyrazolatliganden bei vielen Komplexen der Hauptgruppenmetalle üblich sein sollte. Eine solche Voraussage ist wegen der strukturellen Ähnlichkeiten zwischen η^2 -Pyrazolato- und 1,3-Diketonatokomplexen von Wichtigkeit. Da 1,3-Diketonatokomplexe als Ausgangsverbindungen für die Abscheidung von Schichten durch CVD-Methoden eingesetzt werden,^[8] ist es wahrscheinlich, daß Pyrazolatkomplexe bei Anwendungen eingesetzt werden können, wo eine Kontamination durch Sauerstoff von Nachteil ist. Zu diesem Zweck untersuchen wir den Einsatz von **1** (das ohne Zersetzung bei 150 °C/0.1 torr sublimiert) als CVD-Ausgangsprodukt zur Herstellung Magnesium-dotierter Halbleiter der Gruppe 13.^[11]

Experimentelles

1: Ein 200 mL Schlenk-Kolben wurde mit Magnesiumbromid (0.500 g, 2.71 mmol), Kalium-3,5-di-*tert*-butylpyrazolat (1.18 g, 5.42 mmol) und Toluol (50 mL) beschickt. Die resultierende Mischung wurde 72 h bei Raumtemperatur gerührt; in dieser Zeit bildete sich ein feiner weißer Niederschlag. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter verminderter Druck entfernt. Es blieb ein farbloser, zäher Feststoff zurück, der mit Hexan (60 mL) extrahiert wurde. Die resultierende Lösung wurde durch Celite filtriert. Die resultierende klare, farblose Lösung wurde im Vakuum auf ein Volumen von ca. 20 mL eingeengt und dann 18 h bei –20 °C aufbewahrt, wobei **1** in Form von farblosen Kristallen erhalten wurde (0.82 g, 79 %); Schmp. 148–152 °C; IR (Nujol): $\bar{\nu}$ = 1531 (m), 1508 (s), 1412 (m), 1360 (s), 1317 (s), 1254 (vs), 1226 (m), 1202 (m), 1059 (m), 1040 (s), 1016 (s), 987 (s), 786 cm^{–1} (s); ¹H-NMR ([D₆]Benzol, 23 °C): δ = 6.09 (s, 2H, Pyrazolat-CH), 1.26 (s, 36H, C(CH₃)₃); ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol, 23 °C): δ = 165.66 (s, CC(CH₃)₃), 100.34 (s, Pyrazolat-CH), 31.91 (s, C(CH₃)₃), 30.75 (s, C(CH₃)₃); Elementaranalyse: ber. für C₄₄H₇₆Mg₂N₈: C 69.02, H 10.00, N 14.63; gef.: C 69.05, H 10.17, N 14.65.

2: Analog zur Herstellung von **1** ließ man Magnesiumbromid (0.500 g, 2.71 mmol) und Kalium-3,5-di-*tert*-butylpyrazolat (1.18 g, 5.42 mmol) in THF (40 mL) zu **2** reagieren, das in Form von farblosen Kristallen anfiel (0.95 g, 77 %); Schmp. 114–122 °C (Zersetzung); IR (Nujol): $\bar{\nu}$ = 1501 (s), 1410 (m), 1359 (vs), 1308 (s), 1249 (s), 1225 (s), 1205 (s), 1052 (s), 1034 (s), 1015 (s), 997 (s), 896 (m), 784 cm^{–1} (s); ¹H-NMR ([D₆]Benzol, 23 °C): δ = 6.04 (s, 2H, Pyrazolat-CH), 3.48 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.40 (s, 36H, C(CH₃)₃), 1.31 (m, 4H, OCH₂CH₂); ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol, 23 °C): δ = 161.88 (s, CC(CH₃)₃), 97.08 (s, Pyrazolat-CH), 67.99 (s, OCH₂CH₂), 31.91 (s, C(CH₃)₃), 30.38 (s, C(CH₃)₃), 25.18 (s, OCH₂CH₂); Elementaranalyse: ber. für C₅₂H₉₂Mg₂N₈O₂: C 68.64, H 10.19, N 12.31; gef.: C 68.78, H 10.21, N 12.54.

3: Ein 200-mL-Schlenk-Kolben wurde mit **1** (0.500 g, 0.654 mmol), Tetramethylethyldiamin (0.152 g, 1.31 mmol) und Hexan (40 mL) beschickt. Die Reaktionslösung wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Lösung durch Celite filtriert. Die klare, farblose Lösung wurde auf ca. 20 mL eingeengt und 18 h bei –20 °C gelagert, wobei **3** in Form von farblosen Kristallen ausfiel (0.39 g, 60 %); Schmp. 163–165 °C; IR (Nujol): $\bar{\nu}$ = 3110 (m), 2799 (s), 1514 (vs), 1494 (vs), 1413 (m), 1355 (vs), 1325 (s), 1287 (s), 1248 (vs), 1226 (s), 1205 (s), 1189 (m), 1163 (m), 1123 (m), 1058 (m), 1014 (vs), 996 (vs), 949 (s), 797 (s), 770 cm^{–1} (vs); ¹H-NMR ([D₆]Benzol, 23 °C): δ = 6.07 (s, 2H, Pyrazolat-CH), 2.03 (s, 12H, NCH₃), 1.86 (s, 4H, NCH₂), 1.39 (s, 36H, C(CH₃)₃); ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol, 23 °C): δ = 159.65 (s, CC(CH₃)₃), 96.05 (s, Pyrazolat-CH), 55.84 (s, NCH₂), 46.31 (s, NCH₃), 31.79 (s, C(CH₃)₃), 31.54 (s, C(CH₃)₃); Elementaranalyse: ber. für C₂₈H₅₄MgN₆: C 67.39, H 10.91, N 16.84; gef.: C 66.77, H 10.62, N 16.52.

Eingegangen am 30. März 1998 [Z11654]

Stichwörter: CVD • Halbleiter • Magnesium • Pyrazole

- [1] Übersichtsartikel: G. La Monica, G. A. Ardizzoia, *Progr. Inorg. Chem.* **1997**, *46*, 151–238; A. P. Sadimenko, S. S. Basson, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 247–297.
- [2] J. E. Cosgriff, G. B. Deacon, B. M. Gatehouse, H. Hemling, H. Schumann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 906–907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 874–875; G. B. Deacon, B. M. Gatehouse, S. Nickel, S. M. Platts, *Aust. J. Chem.* **1991**, *44*, 613–621.; J. E. Cosgriff, G. B. Deacon, B. M. Gatehouse, *Aust. J. Chem.* **1993**, *46*, 1881–1896; J. E. Cosgriff, G. B. Deacon, B. M. Gatehouse, H. Hemling, H. Schumann, *Aust. J. Chem.* **1994**, *47*, 1223–1235.
- [3] I. A. Guzei, A. G. Baboul, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, H. B. Schlegel, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3387–3388.
- [4] I. A. Guzei, G. P. A. Yap, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1738–1739.
- [5] Siehe auch: J. E. Cosgriff, G. B. Deacon, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 298–299; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 286–287.
- [6] C. Yéamos, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3892–3894.
- [7] Ausgewählte neuere Übersichtsartikel W. A. Wojtczak, P. F. Fleig, M. J. Hampden-Smith, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, *40*, 215–340; B. W. Wessels, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1995**, *25*, 525–546. T. J. Marks, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 313–318; D. L. Schulz, T. J. Marks, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 719–730; C. H. Winter, *Strem Chem.* **1994**, *15*, 1–9; A. R. Barron, W. S. Rees, Jr., *Adv. Mater. Opt. Elec.* **1993**, *2*, 271–288; M. Schieber, *J. Cryst. Growth* **1991**, *109*, 401–417.
- [8] Neuere Übersichtsartikel: S. N. Mohamad, A. A. Salvador, H. Morkoc, *Proc. IEEE* **1995**, *83*, 1306–1355; H. Morkoc, S. N. Mohamad, *Science* **1995**, *267*, 51–55; R. L. Gunshor, A. V. Nurmiikkko, *MRS Bulletin* **1995**, *20*, 15–19.
- [9] Kristallstrukturdaten von **1**: C₄₄H₇₆Mg₂N₈, *M*_r = 765.75, monoklin, Raumgruppe *P*₂/*c*, *a* = 12.0348(14), *b* = 11.7684(12), *c* = 18.159(2) Å, β = 101.661(2)°, *V* = 2518.8(5) Å³, *Z* = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.010 g cm^{–3}, μ = 0.083 mm^{–1}, 5278 unabhängige Reflexe aus 1390 Datenrahmen mit 13076 integrierten Intensitäten, *R*_{int} = 0.12. Alle Daten wurden in die Verfeinerung einbezogen. Für $I \geq 2\sigma(I)$, *R*₁ = 0.0721, *wR*₂ = 0.1507. Einschließlich schwacher Daten *R*₁ = 0.2709, *wR*₂ = 0.2114. Siemens/Bruker-P4-CCD, Mo_{Kα}-Strahlung (λ = 0.71073 Å), Graphitmonochromator, $2\theta_{\text{max}}$ = 56.6°, *T* = 295(2) K. – Kristallstrukturdaten von **3**: C₂₈H₅₄MgN₆, *M*_r = 499.08, triklin, Raumgruppe *P*1, *a* = 9.5463(7), *b* = 10.3431(9), *c* = 19.471(2) Å, α = 98.200(2), β = 97.488(2), γ = 116.013(2)°, *V* = 1669.5(2) Å³, *Z* = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 0.993 g cm^{–3}, μ = 0.076 mm^{–1}, 6418 unabhängige Reflexe aus 1470 Datenrahmen mit 9490 integrierten Intensitäten, *R*_{int} = 0.035. Alle Daten wurden in die Verfeinerung einbezogen. Für $I \geq 2\sigma(I)$: *R*₁ = 0.082, *wR*₂ = 0.242; einschließlich schwacher Reflexe: *R*₁ = 0.165, *wR*₂ = 0.287. Siemens/Bruker-P4-CCD, Mo_{Kα}-Strahlung (λ = 0.71073 Å), Graphitmonochromator, $2\theta_{\text{max}}$ = 56.5°, *T* = 295(2) K. – Für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden unter Stickstoff im Innern dünnwandiger Kapillaren befestigt. Zur Datensammlung und -integration wurden die Bruker-Programme SMART und SAINT eingesetzt. Empirische Absorptionskorrekturen wurden mit dem Program SADABS berechnet.^[12] Zur Lösung und Verfeinerung wurden die Programme SHELSX^[12] und SHELLXL-93 verwendet.^[12] Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop beschrieben. Die Wasserstoffatome wurden in die berechneten Positionen gesetzt. Die 3,5-Di-*tert*-butylpyrazolatliganden weisen typischerweise eine starke Fehlordnung bei den *tert*-Butylgruppen auf, die zu Modellierungsschwierigkeiten und hohen *R*-Werten führen. Aus chemischen und kristallographischen Gründen handelt es sich hierbei allerdings um akzeptable Strukturmodelle. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101335“ 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).
- [10] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, **1984**, S. 122.
- [11] J. G. Cederberg, D. Pfeiffer, C. H. Winter, T. F. Kuech, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] G. Sheldrick, Universität Göttingen.