

Experimentelles

F-CO-NCO entsteht durch Halogenaustausch von Cl-CO-NCO mit $\text{SF}_3/\text{SbCl}_5$ im Überschuß bei 75 °C in 70 % Ausbeute. Das Produkt muß sofort aus dem Reaktionsgefäß entfernt werden, um eine Zersetzung zu COF_2 und $\text{OC}(\text{NCO})_2$ und dessen nachfolgende Polymerisation zu vermeiden. $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 130.2$ (NCO), 139.5 (COF), $^1J_{\text{CF}} = 300.2$ Hz. Weitere physikalische Daten siehe Lit. [5].

$\text{OCNCO}^+\text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$: In ein 8-mL-Glasröhrchen werden mit einer Glasvakuumpumpe unter Flüssigstickstoffkühlung 60 mg (0.67 mol) F-CO-NCO, 600 mg (7.76 mmol) SbF_5 und 2–3 mL $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ einkondensiert und abgeschmolzen, dann wird auf Raumtemperatur erwärmt, wobei ein farbloser Kristallbrei entsteht. Kurzzeitiges Erwärmen auf 60 °C löst einen großen Teil des Feststoffs, während der ungelöste Teil schmilzt. Langsames Abkühlen auf 10 °C gibt farblose Nadeln, die sich bei Raumtemperatur langsam unter Braunfärbung zersetzen. Raman (Spex Industries 1403, 1064-nm-Erregerlicht, 300 mW, fest, –90 °C): $\tilde{\nu} = 2359(20)$, $2320(5)$, $1512(1)$, $1126(1)$, $1076(1)$, $914(40)$, $697(100)$, $674(60)$, $656(80)$, $610(15)$, $588(8)$, $560(1)$, $514(3)$, $350(5)$, $323(2)$, $298(30)$, $288(20)$, $271(5)$, $271(5)$, $232(10)$, $217(12)$, $190(30)$, $146(10)$, $130(5)$ cm^{-1} ; $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$): $\delta = 122.4$. Kristallstrukturanalyse: Ein geeigneter Kristall wird unter Schutzgas und Kühlung auf ein Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer justiert (MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator). Gitterkonstanten werden durch Feinjustierung von 25 Reflexen mit $20^\circ < \theta < 25^\circ$ bestimmt. Intensitäten werden mit der ω -Scan-Methode mit max. 60 s pro Reflex gemessen, davon 25 % der Meßzeit für die Untergrundmessung, psi-Scan-Absorptionskorrektur. Lösung und Verfeinerung der Struktur erfolgen mit den Shelx-Programmen.^[8] $a = 954.8(1)$, $b = 735.8(1)$, $c = 2093.2(3)$ pm, $\beta = 94.65(1)^\circ$, $V = 1465 \times 10^6$ pm³, Raumgruppe $P2_1/c$, 4688 gemessene, 4264 unabhängige Reflexe, 218 Parameter, $R_1 = 0.021$, $R_w^2 = 0.055$.

$\text{OCN-FCO} \cdot \text{SbF}_5$: Die Herstellung erfolgt wie für $\text{OCNCO}^+\text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$ beschrieben, jedoch unter 1:1-Stöchiometrie von F-CO-NCO und SbF_5 in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ oder $(\text{CF}_2\text{Cl})_2$ als Lösungsmittel. Farblose Nadeln werden erhalten beim Abkühlen auf –40 °C, die im Bereich von 5–18 °C zu einer viskosen Flüssigkeit schmelzen. Raman (fest, –90 °C): $\tilde{\nu} = 2271(5)$, $1662(10)$, $1509(1)$, $1490(2)$, $1273(5)$, $950(15)$, $754(2)$, $708(15)$, $679(45)$, $649(100)$, $594(20)$, $527(25)$, $299(15)$, $284(5)$, $265(5)$, $234(8)$, $196(4)$, $163(4)$, $125(70)$, $114(30)$ cm^{-1} . Kristallstrukturanalyse: $a = 875.36(8)$, $b = 543.21(5)$, $c = 1503.1(1)$ pm, $\beta = 100.96(1)^\circ$, $V = 701.7(1) \times 10^6$ pm³, Raumgruppe $P2_1/c$, 2125 gemessene, 1948 unabhängige Reflexe, 110 Parameter $R_1 = 0.024$, $R_w^2 = 0.073$.

$\text{OCNCO}^+\text{AsF}_6^-$: Reaktion von F-CO-NCO und AsF_5 im Verhältnis 1:1 in $(\text{CF}_3\text{Cl})_2$ wie oben beschrieben, Kristallisation bei –40 °C, farblose Würfel, die oberhalb 0 °C unter Gasentwicklung schmelzen. Raman: $\tilde{\nu} = 2366(10)$, $2287(1)$, $930(20)$, $915(15)$, $701(10)$, $685(100)$, $632(5)$, $613(2)$, $586(8)$, $573(4)$, $559(3)$, $518(4)$, $372(40)$, $205(50)$, $192(30)$, $124(80)$ cm^{-1} . Kristallstrukturanalyse: $a = 1096.0(2)$, $b = 1118.3(3)$, $c = 1118.3(3)$ pm, $V = 1449.5 \times 10^6$ pm³, Raumgruppe vermutlich $Pnma$, pseudo-tetragonal verzwilligt mit –100, 001, 010.

$\text{OCNCO}^+\text{As}_2\text{F}_{11}^-$: Reaktion von F-CO-NCO und AsF_5 im Verhältnis 1:3 in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ wie oben beschrieben, farblose Plättchen, die oberhalb 0 °C unter Gasentwicklung schmelzen. Kristallisation bei –70 °C. Kristallstrukturanalyse: $a = 566.5(2)$, $b = 1173.3(4)$, $c = 1612.9(7)$ pm, $\alpha = 110.60(3)$, $\beta = 90.74(3)$, $\gamma = 89.96(3)^\circ$, $V = 1003.4 \times 10^6$ pm³, Raumgruppe $P\bar{1}$, pseudo-monoklin verzwilligt.

$\text{OCN-FCO} \cdot \text{AsF}_5$: Reaktion von F-CO-NCO und AsF_5 im Verhältnis 1:1 in $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ wie oben beschrieben, farblose Nadeln nach Abkühlen auf –70 °C. Kristallstrukturanalyse: $a = 855.2(1)$, $b = 525.42(6)$, $c = 1481.5(1)$ pm, $\beta = 100.26(1)^\circ$, $V = 655.1(1) \times 10^6$ pm³, Raumgruppe $P2_1/c$, 3296 gemessene, 2872 unabhängige Reflexe, 110 Parameter, $R_1 = 0.027$, $R_w^2 = 0.076$.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-410736, -410737 und -410738 angefordert werden.

Eingegangen am 16. März 1999 [Z13167]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2232–2233

Stichwörter: Cumulene • Strukturaufklärung

- [1] P. Pyykkö, N. Runeberg, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **1991**, 234, 279–290.
- [2] D. Sülzle, P. E. L'Bannon, H. Schwarz, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 279–283.
- [3] S. S. Yong, G. Chen, S. Ma, R. G. Cooks, F. C. Gozzo, M. N. Eberlin, *J. Mass. Spectr.* **1995**, 30, 807–816.
- [4] H. Hagemann, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 789–796; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 743.
- [5] O. Glemser, U. Biermann, M. Fild, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 1082–1087.
- [6] Gaussian 94, Revision E.2: M. J. Risch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Peterson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, N. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Brinkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1995**.
- [7] K. O. Christe, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boat, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2112–2118; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2004–2010.
- [8] G. M. Sheldrick, Program for crystal structure solution, Universität Göttingen, **1986**; Program for crystal structure refinement, Universität Göttingen, **1997**.

Stabilisierung eines diskreten Lanthanoid(III)-Hydridkomplexes durch einen sperrigen Hydrotris(pyrazolyl)boratliganden**

Gregory M. Ferrence, Robert McDonald und Josef Takats*

Die metallorganische Chemie der f-Metalle hat in den letzten zwanzig Jahren deutlich an Umfang zugenommen; von den meisten Lanthanoiden wurden auch Hydridkomplexe synthetisiert.^[1] Trotz der Bedeutung solcher Verbindungen für viele Katalyseprozesse, bei denen sie häufig viel höhere Aktivitäten als Übergangsmetallhydride aufweisen, sind die meisten dieser Verbindungen Ln^{III} -Komplexe, die den Cyclopentadienylliganden oder dessen substituierte Analoga enthalten. Folgende Lanthanoidhydride mit zweiwertigen Metallzentren sind bekannt: Borhydridkomplexe des Typs $[\text{Ln}(\{\mu\text{-H}\})_3\text{BH}(\text{CH}_3\text{CN})_n]$ ($\text{Ln} = \text{Yb}$, $n = 4$; $\text{Ln} = \text{Eu}$, $n = 2$),^[2] Trialkylboran-stabilisierte Hydride des Typs $[\text{Ln}(\text{Tp}^{\text{BuMe}})(\text{HBet}_3)(\text{thf})_n]$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$, $n = 0$; $\text{Ln} = \text{Yb}$, $n = 1$),^[3] die Hydrid-

[*] Prof. Dr. J. Takats, Dr. G. M. Ferrence, Dr. R. McDonald^[+]
Department of Chemistry
University of Alberta
Edmonton, Alberta, T6G 2G2 (Kanada)
Fax: (+1) 780-492-8231
E-mail: joe.takats@ualberta.ca

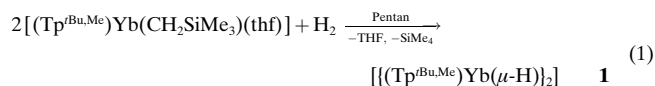
[+] Kristallstrukturanalysen.

[**] Diese Arbeit wurde vom NSERC (Kanada), der University of Alberta sowie durch die NSF/NATO (USA, Postdoktorandenstipendium für G.M.F.) unterstützt.

verbrückten Yb^{II}-Übergangsmetallverbindungen $[(\text{PMe}_3)_3\text{WH}_5]_2\text{YbL}_3$ und $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{NbH}_2]_2\text{YbL}_3$ ($\text{L}_3 = (\text{MeOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$),^[4] $[(\text{YbH}_2(\text{thf}))_n]$,^[5] dessen Struktur unbekannt ist, sowie die nicht vollständig charakterisierten Verbindungen $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{SmH}(\text{thf})_2]$ ^[6a] und $[\text{Yb}(\text{C}\equiv\text{CC}_4\text{H}_9)_{1.5}\text{H}_{0.5}]_n$,^[6b] die durch Cokondensation von Samarium- bzw. Ytterbiummetall-dampf mit $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$ bzw. 1-Hexin erhalten wurden. Unseres Wissens wurden definierte, diskrete Ln^{II}-Komplexe mit Hydridoliganden, die ausschließlich an f-Metallzentren gebunden sind, bislang nicht beschrieben.

Angesichts der Verfügbarkeit von Lanthanoidkomplexen mit sperrigen $\text{Tp}^{\text{R,R'}}$ -Liganden ($\text{Tp}^{\text{R,R'}} = \text{Hydrotris}(3\text{-R-5-R'-pyrazolyl})\text{borat}$), vor allem $\text{Tp}^{\text{Bu,Me}}$,^[3, 7] war es von Interesse herauszufinden, wie der sterische Anspruch dieser Liganden bei der Herstellung eines stabilen Ln^{II}-Hydrids genutzt werden könnte und wie sich Struktur und Reaktivität derartiger Komplexe beeinflussen ließen. Wir berichten hier über die Synthese und Struktur eines definierten Ytterbium(II)-Hydridokomplexes sowie über erste Untersuchungen zu dessen Reaktivität.

Die Spaltung von Ln-C-Bindungen durch Reaktion mit Wasserstoff hat sich als Methode der Wahl zur Synthese von Lanthanoidhydriden erwiesen und wurde erstmals von Evans et al.^[8] und seither von vielen anderen verwendet.^[9] Der Komplex $[(\text{Tp}^{\text{Bu,Me}})\text{Yb}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})]$ ^[3] schien als Vorstufe zur Synthese ähnlicher Yb^{II}-Hydridoderivate geeignet zu sein. Tatsächlich führte die Umsetzung einer orangefarbenen Lösung dieses Komplexes mit Wasserstoff in Pentan zur Bildung eines roten Feststoffs. Nach dem Waschen mit Pentan erhielt man $[(\text{Tp}^{\text{Bu,Me}})\text{YbH}_2]$ **1** in Form roter Kristalle in 69% Ausbeute [Gl. (1)].



Die angegebene Formel der Verbindung basiert auf den Ergebnissen von Elementaranalysen und IR- sowie NMR-Spektren. Dem ¹H-NMR-Spektrum zufolge enthält die Verbindung den $\text{Tp}^{\text{Bu,Me}}$ -Liganden, und die CH_2SiMe_3 -Gruppe sowie bemerkenswerterweise auch das THF-Molekül lassen sich nicht nachweisen. Ein Signal bei $\delta = 10.5$, das ¹⁷¹Yb-Satellitensignale aufweist und dessen Integration auf ein Wasserstoffatom pro $\text{Tp}^{\text{Bu,Me}}$ -Ligand hinweist, wurde dem Hydridoliganden zugeordnet. Die Gegenwart eines Triplets bei $\delta = 772$ ($^1J_{\text{Yb,H}} = 369$ Hz) im ¹⁷¹Yb-NMR-Spektrum weist darauf hin, daß jedes Ytterbiumzentrum mit zwei äquivalenten Hydridoliganden koppelt. Im Protonen-entkoppelten ¹⁷¹Yb-NMR-Spektrum ist das Signal ein Singulett. Demnach kann **1** als Dimer formuliert werden: $[(\text{Tp}^{\text{Bu,Me}})\text{Yb}(\mu\text{-H})_2]_2$.

Auch das Deuteriumanalogon von **1**, $[(\text{Tp}^{\text{Bu,Me}})\text{Yb}(\mu\text{-D})_2]$ **1D**, wurde synthetisiert. Sein ²H-NMR-Spektrum enthält ein Signal bei $\delta = 10.5$, das die anhand des ¹H-NMR-Spektrens von **1** getroffene Zuordnung bestätigt. Das ¹⁷¹Yb-NMR-Spektrum des Deuteridokomplexes läßt eine ¹⁷¹Yb-Kopplung ($^1J_{\text{Yb,D}} = 56.8$ Hz) erkennen, die mit der erwarteten Abnahme der Kopplungskonstante wegen des anderen gyromagnetischen Verhältnisses in Einklang ist.^[10]

Obschon diese Daten keine Zweifel an der Zusammensetzung der Verbindung ließen, konnte doch nicht zwischen einer dimeren Struktur und oligomeren Strukturen unterschieden werden. Die dimere Struktur von **1** ließ sich aber durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigen (Abbildung 1). Das Yb²⁺-

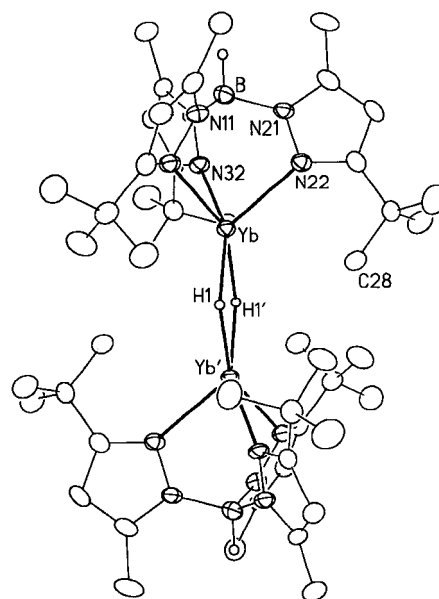
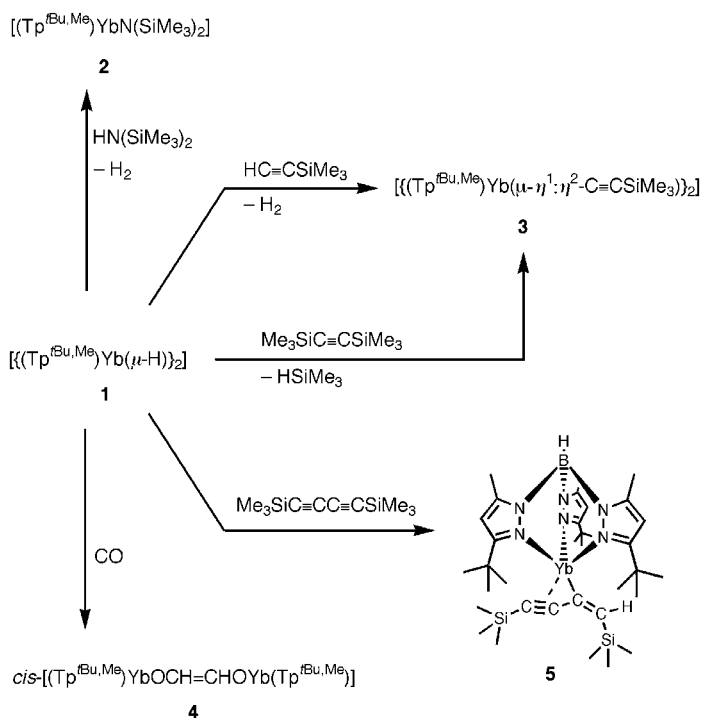


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **1** im Kristall. Atome X' stehen mit Atomen X über ein kristallographisches Inversionszentrum in Beziehung. Nur eines der beiden unabhängigen Moleküle ist gezeigt (Näheres siehe Experimentelles). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Yb-N (Ø) 2.50, Yb-Yb' 3.6593(10), Yb-H 2.26(3).

Zentrum ist demnach fünffach von einem $\kappa^3\text{-Tp}^{\text{Bu,Me}}$ -Liganden und zwei verbrückenden Hydridoliganden koordiniert. Das Molekül befindet sich auf einem Inversionszentrum, und die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Dimerhälften. Die durchschnittliche Yb-N-Bindungslänge von 2.50(2) Å ist für $(\text{Tp}^{\text{Bu,Me}})\text{YbL}_2$ -Komplexe typisch. Die verbrückenden Hydridoliganden wurden lokalisiert und ihre Versetzungsparameter isotrop und unabhängig voneinander verfeinert. Allerdings wurden Geometriebeschränkungen verwendet, die eine symmetrische Verbrückung sowie gleiche Abstände in jedem Molekül bedingten. Der so erhaltene Yb-H-Abstand betrug 2.26(3) Å. Dieser Wert ähnelt der durchschnittlichen, um die unterschiedlichen Ionenradien korrigierten Yb-H-Bindungslänge von 2.16 Å in $[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Yb}(\text{thf})(\mu\text{-H})_2]$,^[8] ist aber etwas kleiner als der Yb-H-Abstand von 2.32–2.33 Å in $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{NbH}_2]_2\text{Yb}\{(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}\}$,^[4] Die Yb-Yb'-Abstände von 3.659(1) und 3.641(1) Å in den beiden unabhängigen Dimeren von **1** sind kürzer als die Metall-Metall-Abstände der ähnlichen Ln^{III}-Komplexe^[11] $[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ln}(\text{thf})(\mu\text{-H})_2]$ (Ln = Y: 3.664(1) Å; Ln = Er: 3.616(5) Å),^[8] $[(\text{C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2)_2\text{Sm}(\mu\text{-H})_2]$ (3.771(2) Å)^[12] und $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_3\text{Sm}(\mu\text{-H})_2]$ (3.905(3) Å).^[13] Der große Abstand im letztgenannten Komplex ist wahrscheinlich eine Folge der durch den sperrigen C_5Me_5 -Liganden bedingten sterischen Spannung. Obwohl der Metall-Metall-Abstand in **1** recht klein ist, ist eine kovalente Yb-Yb-Bindung unwahrscheinlich. Der kleine Abstand spiegelt eher eine starke Yb-($\mu\text{-H}$)-Yb-Bindung wider.^[14]

Es ist bemerkenswert, daß ein $\text{Tp}^{\text{Bu,Me}}$ -Ligand pro Yb^{II} -Zentrum ausreicht, um dimeres, solvensfreies **1** isolieren zu können, wohingegen zwei C_5Me_5 -Liganden für Sm^{III} - und ähnliche dimere Ln^{III} -Hydridokomplexe erforderlich sind – ein Beleg für die Fähigkeit des sperrigen $\text{Tp}^{\text{Bu,Me}}$ -Liganden, reaktive Lanthanoidkomplexe sterisch abschirmen und stabilisieren zu können. Die $\text{Tp}^{\text{Bu,Me}}$ -Liganden umschließen die Metallzentren und die Hydridoliganden effizient. Trotz der offensichtlichen, durch diese Art der sterischen Abschirmung bedingten Einschränkungen ergaben erste Untersuchungen zur Reaktivität, daß **1** vielfältige Reaktionen eingehen kann (Schema 1).



Schema 1. Reaktionen von **1**.

Der Komplex **1** geht mit Protonendonoren LH glatt Säure-Base-Reaktionen ein, wobei H_2 eliminiert und $[(\text{Tp}^{\text{Bu,Me}})\text{Yb-L}]$ -Derivate gebildet werden. Umsetzungen mit $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ und mit dem terminalen Alkin $\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3$ in Benzol lieferten die schon zuvor vollständig charakterisierten Komplexe $[(\text{Tp}^{\text{Bu,Me}})\text{YbN}(\text{SiMe}_3)_2]$ **2** bzw. $[(\text{Tp}^{\text{Bu,Me}})\text{YbC}\equiv\text{CSiMe}_3]_2$ **3**.^[3, 15] Analog zu Ln^{III} -Hydridokomplexen^[1] können in **1** ungesättigte funktionelle Gruppen eingeschoben werden. Setzt man z. B. in Pentan suspendiertes **1** einer CO-Atmosphäre aus, so verändert sich die Farbe des Feststoffs von Rot nach Gelborange. NMR-Spektren zufolge ist das Produkt das Endiolat **4**. Die Berechnung der Kopplungskonstanten aus NMR-Daten des ^{13}C -markierten Analogons $[(\text{Tp}^{\text{Bu,Me}})\text{YbO}^{13}\text{CH}=\text{CHOYb}(\text{Tp}^{\text{Bu,Me}})]$ ergab Werte, die gut mit denen von $\text{cis}-[(\text{tBu}_3\text{SiHN})_3\text{ZrOCH}=\text{CHOZr}(\text{NH-Si}^t\text{Bu}_3)_3]$ übereinstimmen;^[16a] daher nahmen wir für **4** die *cis*-Konfiguration an. Die ähnliche Verbindung $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{SmH}]_2$ reagiert ebenfalls mit CO unter Bildung des *cis*-Endiolats.^[16b] Es ist bemerkenswert, daß der Yb^{II} -Hydridokomplex mit CO auch unter reduktiver Kupplung reagiert.

Die Insertionen, die **1** leicht eingeht, können zur Herstellung von Komplexen genutzt werden, deren Strukturen in der Chemie der Lanthanoide beispiellos sind. So liefert etwa die Reaktion mit dem Diin $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$ den rotvioletten Komplex **5** in hohen Ausbeuten. Die Abwesenheit des Hydridsignals bei $\delta = 10.5$ im ^1H -NMR-Spektrum belegte, daß **1** vollständig umgesetzt worden war. Zusätzlich zum charakteristischen $\text{Tp}^{\text{Bu,Me}}$ -Signal enthielt das Spektrum ein Signal bei $\delta = 7.65$, und das Vorhandensein von zwei SiMe_3 -Signalen weist auf eine Olefinsdoppelbindung hin, die durch die Addition der Yb-H-Einheit an eine der Dreifachbindungen entstanden ist.

Da anhand dieser Daten nicht zwischen der Addition des Hydrids an das terminale oder das innere Kohlenstoffatom unterschieden werden konnte, wurde die Struktur von **5** kristallstrukturanalytisch ermittelt (Abbildung 2). **5** ist ein

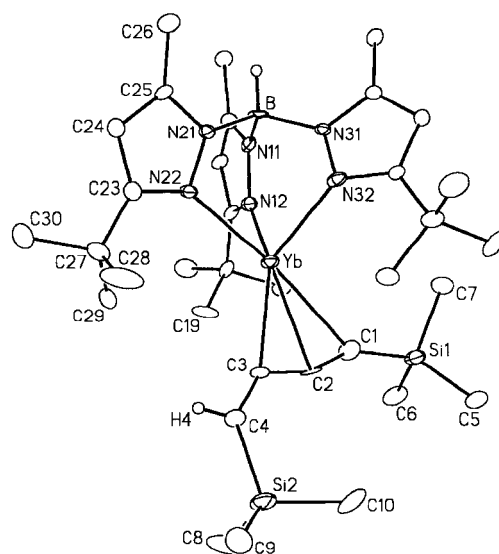


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung der Struktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Yb-N (Ø) 2.44, Yb-C1 2.81(2), Yb-C2 2.623(13), Yb-C3 2.556(14), C1-C2 1.24(2), C2-C3 1.39(2), C3-C4 1.31(2); Si1-C1-C2 150.9(14), C1-C2-C3 157.3(15).

monomerer Komplex, in dem das Hydridion an das terminale Kohlenstoffatom einer der beiden C-C-Dreifachbindungen addiert wurde. Das Yb^{2+} -Zentrum ist an einen κ^3 - $\text{Tp}^{\text{Bu,Me}}$ -Liganden und an drei Kohlenstoffatome (C1 – C3) der aus vier Kohlenstoffatomen bestehenden Cumuleneinheit gebunden. Da keine Wechselwirkungen mit dem Kohlenstoffatom C4 vorliegen, ist die C3-C4-Doppelbindung als frei anzusehen (C-C 1.31(2) Å). Die anderen C-C-Bindungslängen (C2-C3 1.39(2) Å, C1-C2 1.24(2) Å) und die Yb-C-Abstände legen das Vorliegen einer η^3 -Propargylgruppe nahe, wie sie in Schema 1 gezeigt ist. Diese Koordinationsweise tritt in der Übergangsmetallchemie in neuerer Zeit häufiger auf.^[17] Lanthanoidpropargylkomplexe hingegen sind selten. Es gibt NMR-spektroskopische Belege für die Bildung von $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{LnCH}_2\text{C}\equiv\text{CMe}]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) bei der katalytischen Dimerisierung von 2-Butin, und dies wird durch die Synthese und Charakterisierung von $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{YCH}_2\text{C}\equiv\text{CMe}]$ gestützt,^[18] allerdings ist die Struktur dieser Verbindung nicht bekannt.

Die Yb^{II}-Cumulen-Bindung in **5** läßt sich am besten mit den Zirkonium-Kohlenstoff-Bindungen im d⁰-konfigurierten Übergangsmetallkomplex [(C₅H₅)₂Zr(Me)(η^3 -CH₂CCPh)] vergleichen.^[19] Die Längen der R₂C–C– (1.39(2) Å) und der C≡C-Bindung (1.24(2) Å) sowie der C–C≡C-Bindungswinkel (157.3(15)°) von **5** ähneln denen des Zirkoniumkomplexes (1.344(5) Å, 1.259(4) Å bzw. 155.4(3)°). Der Gang der C–C-Abstände und der C2–C3–C4-Winkel (130.9(15)°) stützen jedoch eine größere Bedeutung der η^3 -Propargyl-Resonanzstruktur in **5** als im η^3 -Allyl-Form zu formulierenden Zr-Komplex. Obwohl die M–D- und M–C(R)-Abstände in **5** mit 2.62(1) Å bzw. 2.81(1) Å signifikant länger als die entsprechenden Abstände im Zirkoniumkomplex sind (2.438(4) Å bzw. 2.361(3) Å), liegt dies am größeren Ionenradius des Yb²⁺-Zentrums sowie der schwächeren Wechselwirkung zwischen dem Yb²⁺-Zentrum und dem η^3 -Propargylliganden. Die Struktur von **5** ist der erste Hinweis darauf, daß der η^3 -Propargylbindungsmodus auch bei Lanthanoidverbindungen möglich ist.

Bemerkenswert ist, daß die in Benzol durchgeführte Reaktion von **1** mit dem Silylalkin Me₃SiC≡CSiMe₃ (1 Äquiv. Alkin pro Yb-Zentrum) nicht über eine Insertion in die Yb–H-Bindung verlief, sondern zu einer Spaltung der C–Si-Bindung führte, die nahezu quantitativ **3** und HSiMe₃ ergab. Da bei der Bildung von **5** keine Spaltungen nachgewiesen wurden, gehen wir nicht davon aus, daß diese C–Si-Metathese allgemein abläuft. Dennoch untersuchen wir derzeit andere Silansubstrate und Alkine mit innenliegenden Dreifachbindungen.

Zu den anderen bekannten Eigenschaften von Ln^{III}-Hydridokomplexen, die bei **1** kurz untersucht wurden, zählen die Fähigkeit zur Katalyse der Polymerisation von Alkenen^[1] und die Metallierung aromatischer Solventien.^[20] Es überrascht sicher nicht, daß wegen der verglichen mit der von Ln^{III}-Ionen geringen Lewis-Acidität von Yb^{II}-Ionen die Umsetzung von **1** mit Ethylen zwar Polyethylen lieferte, aber langsam. Propen konnte nicht polymerisiert werden. In Benzol gelöstes **1** ist mehrere Stunden stabil. Nach einigen Tagen zersetzt sich die Verbindung langsam, die Produkte wurden bis jetzt aber nicht identifiziert.^[21] Auch die Zugabe von THF (bis zu 40 Äquiv. pro Yb-Zentrum) zu Benzollösungen von **1** hat keinen Einfluß; löst man **1** allerdings in THF, so zersetzt sich die Verbindung schnell zu [(Yb(Tp^{Bu,Me}))₂]^[22] und weiteren, uncharakterisierten Produkten.

Wir haben hier gezeigt, daß unter Verwendung des sperrigen Tp^{Bu,Me}-Liganden mit [(Tp^{Bu,Me})Yb(μ -H)]₂ erstmals ein diskreter Ln^{II}-Hydridokomplex hergestellt werden konnte, der strukturell charakterisiert wurde und dessen Chemie interessant und facettenreich ist.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff im Handschuhkasten oder mit der Schlenk-Technik durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden in [D₆]Benzol bei 25 °C aufgenommen; ¹⁷¹Yb-NMR-Verschiebungen beziehen sich auf die Verschiebung von [Cp^{*}Yb(thf)₂] in THF bei 298 K.^[23]

1: In ca. 30 mL Pentan gelöstes [(Tp^{Bu,Me})Yb(CH₂SiMe₃)(thf)] (5.75 g, 7.61 mmol) wurde in den Glaseinsatz eines für mittleren Druck ausgelegten Autoklaven gefüllt. Nach dem Verschließen wurde H₂ mit einem Druck von 1200 psi aufgepreßt und der Druck 8 h gehalten. Nach dem Entspannen wurde der Inhalt des Autoklavens filtriert und mit Pentan gewaschen (3 × 10 mL), wobei **1** in Form roter Kristalle erhalten wurde (3.13 g, 68.8%). Zur Röntgenstrukturanalyse taugliche Kristalle wurden ohne

weitere Reinigung ausgewählt. IR (in Benzol): $\tilde{\nu}$ = 2511 cm^{−1} (br, ν (BH)); ¹H{¹B}-NMR (400 MHz): δ = 10.50 (s, 2 H, YbH, ¹⁷¹Yb-Satelliten, *J*_{Yb,H} = 369 Hz), 5.82 (s, 6 H, 4-pz-H), 4.85 (s, 2 H, BH), 2.19 (s, 18 H, pz-CH₃), 1.58 (s, 54 H, pz-C(CH₃)₃); ¹¹B{¹H}-NMR (128 MHz): δ = −7.6 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 360 Hz); ¹⁷¹Yb-NMR (70 MHz): δ = 772 (t, ¹*J*_{Yb,H} = 369 Hz); ¹⁷¹Yb{¹H}-NMR: δ = 772 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 28 Hz); ¹³C{¹H}apt-NMR (100 MHz): δ = 13.49 (pz-CH₃), 31.77 (pz-C(CH₃)₃), 32.65 (pz-C(CH₃)₃), 103.25 (4-pz-C), 145.50 (5-pz-C), 164.24 (3-pz-C); C,H,N-Analyse: ber. für C₄₈H₈₂B₂N₁₂Yb₂: C 48.25, H 6.92, N 14.07; gef.: C 48.18, H 7.12, N 14.06.

1D wurde analog zu **1** unter D₂ hergestellt (700 psi). IR (in Benzol): $\tilde{\nu}$ = 2545 cm^{−1} (br, ν (BH)); ¹H-NMR: δ = 5.81 (s, 6 H, 4-pz-H), 4.9 (s, 2 H, BH), 2.19 (s, 18 H, pz-CH₃), 1.57 (s, 54 H, pz-C(CH₃)₃); ²H-NMR (61 MHz): δ = 10.5 (s, YbD, ¹⁷¹Yb-Satelliten, *J*_{Yb,D} = 56.8 Hz).

4: In 3 mL Pentan aufgeschlammtes **1** (150 mg, 0.126 mmol) wurde in flüssigem Stickstoff eingefroren. Dann evakuierte man den Kolben und befüllte ihn mit CO (10 psi). Beim Erwärmen auf Raumtemperatur änderte sich in 15 min die Farbe der Suspension von Rotorange nach Gelborange. Nach kurzem Evakuieren zum Entfernen des restlichen Kohlenmonoxids wurde der Kolben samt Inhalt in einen Handschuhkasten überführt. Nach Zugabe von 3 mL Pentan wurde zentrifugiert und der isolierte Feststoff im Vakuum getrocknet. Man erhielt 68 mg **4** (43.3%). ¹H{¹B}-NMR (400 MHz): δ = 7.03 (s, 2 H, OCH), 5.77 (s, 6 H, 4-pz-H), 4.78 (s, 2 H, BH), 2.17 (s, 18 H, pz-CH₃), 1.43 (s, 54 H, pz-C(CH₃)₃); ¹¹B{¹H}-NMR (128 MHz): δ = −7.0 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 360 Hz); ¹⁷¹Yb{¹H}-NMR: δ = 482 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 19 Hz); ¹³C{¹H}apt-NMR (100 MHz): δ = 13.4 (pz-CH₃), 31.0 (pz-C(CH₃)₃), 32.2 (pz-C(CH₃)₃), 103.4 (4-pz-C), 145.6 (5-pz-C), 163.8 (3-pz-C); C,H,N-Analyse: ber. für C₅₀H₈₂B₂N₁₂O₂Yb₂: C 48.01, H 6.61, N 13.43; gef.: C 47.91, H 6.60, N 13.03. Substitution von CO durch ¹³CO ergab *cis*-[(Tp^{Bu,Me})YbO¹³CH=CH¹³CHOYb(Tp^{Bu,Me})]. ¹H-NMR (400 MHz): δ = 6.6–7.2 (6-Linien-AA'XX'-Muster, 2 H, O¹³CH), 5.77 (s, 6 H, 4-pz-H), 4.78 (s, 2 H, BH), 2.17 (s, 18 H, pz-CH₃), 1.49 (s, 54 H, pz-C(CH₃)₃); ¹¹B{¹H}-NMR (128 MHz): δ = −7.0 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 389 Hz); ¹⁷¹Yb{¹H}-NMR (70 MHz): δ = 481 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 20 Hz); ¹³C{¹H}apt-NMR (100 MHz): δ = 133.2 (6-Linien-AA'XX'-Muster, OCH, ¹*J*_{C,H} = 177.4, ²*J*_{C,H} = 19.8, ¹*J*_{C,C} = 64.1, ³*J*_{H,H} = 0.0 Hz).

5: Me₃SiC≡C–C≡CSiMe₃ (65 mg, 0.334 mmol) wurde zu einer Lösung von **1** (200 mg, 0.168 mmol) in 5 mL Benzol gegeben. Nach etwa 15 min war die Lösung tief rotviolett. Das Solvens wurde im Vakuum verdampft, und man erhielt **5** (211 mg, 79.6%). Zur Röntgenstrukturanalyse taugliche Kristalle wurden durch Abkühlen einer mit **5** gesättigten Benzollösung auf etwa 5 °C gezüchtet. ¹H-NMR (400 MHz): δ = 7.65 (s, 1 H, C=CH), 5.67 (s, 3 H, 4-pz-H), 4.8 (br. s, 1 H, BH), 2.16 (s, 9 H, pz-CH₃), 1.40 (s, 27 H, pz-C(CH₃)₃), 0.46 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 0.16 (s, 9 H, Si(CH₃)₃); ¹¹B{¹H}-NMR (128 MHz): δ = −7.9 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 160 Hz); ¹⁷¹Yb{¹H}-NMR (70 MHz): δ = −50 (s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 45 Hz); ¹³C{¹H}apt-NMR (100 MHz): δ = −0.40 (SiCH₃), 0.86 (SiCH₃), 13.3 (pz-CH₃), 31.0 (pz-C(CH₃)₃), 32.4 (pz-C(CH₃)₃), 102.7 (4-pz-C), 145.8 (5-pz-C), 163.6 (3-pz-C), 152.5 (R₂C=CHR), 136.9, 154.5, 217.1 (Propargyl-C); C,H,N-Analyse: ber. für C₃₄H₅₉BN₆Si₂Yb: C 51.57, H 7.51, N 10.61; gef.: C 51.17, H 7.27, N 10.12.

Kristallstrukturanalyse von **1**: C₄₈H₈₂B₂N₁₂Yb₂, *M*_r = 1194.96, triklin, Raumgruppe *P*1̄, *a* = 12.454(2), *b* = 12.659(2), *c* = 21.021(3) Å, α = 90.015(9), β = 103.632(10), γ = 119.333(8)°, *V* = 2781.6(7) Å³, *Z* = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.427 g cm^{−3}, CuK α -Strahlung (λ = 1.54178 Å), *T* = −60 °C, μ (CuK α) = 6.365 mm^{−1}, *R*₁ = 0.0495, *wR*₂ = 0.1108 für 5571 beobachtete von 7428 unabhängigen Reflexen; GOF 1.070.

Kristallstrukturanalyse von **5**: C₃₄H₅₉BN₆Si₂Yb, *M*_r = 791.90, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*n*, *a* = 12.1188(6), *b* = 30.4075(15), *c* = 12.3534(8) Å, β = 115.251(4)°, *V* = 4117.3(4) Å³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.278 g cm^{−3}, CuK α -Strahlung (λ = 1.54178 Å), *T* = −60 °C, μ (CuK α) = 4.966 mm^{−1}, *R*₁ = 0.0723, *wR*₂ = 0.1455 für 3220 beobachtete Reflexe von 5527 unabhängigen Reflexen; GOF 1.022.

Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-86 bei **1**, DIRDIF-96 bei **5**) und mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfahren gegen *F*² verfeinert (SHELXL-93). Semiempirische und Flächen-indizierte-Gauß-Integrations-Absorptionskorrekturen wurden in die Datensätze von **1** bzw. **5** eingeführt. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Versetzungsparametern verfeinert. Die asymmetrische Einheit der Verbindung **1** besteht aus zwei kristallographisch unabhängigen, aber chemisch gleichen Molekülen. Beim Vergleich der Strukturparameter (Bindungslängen, Bindungswinkel, Torsionswinkel) der beiden Moleküle fallen keine signifikanten Unterschiede auf (innerhalb des experimentellen

Fehlerbereichs). Jedes Molekül liegt auf einem unabhängigen Inversionszentrum; demzufolge basiert die Strukturlösung auf zwei unabhängigen Molekülhälften. Die verbrückenden Hydridoliganden von **1** wurden durch Untersuchen der Restelextronendichten zwischen den beiden unabhängigen Molekülen lokalisiert. Diese Atome wurden unabhängig voneinander mit isotropen Versetzungsparametern verfeinert. Die Lösung wurde insofern eingeschränkt, als alle Yb-H-Abstände gleich waren. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-112689 und CCDC-125990 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).

Eingegangen am 10. Dezember 1998 [Z12770]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2233–2237

Stichwörter: Alkinkomplexe • Hydridokomplexe • Lanthanoide • N-Liganden

- [1] a) M. Ephritikhine, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2193–2242; b) F. T. Edelmann in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 4 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, M. F. Lappert), Elsevier, Tarrytown, NY, **1995**, S. 11–212; c) H. Schumann, J. A. Messe-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 865–985.
- [2] J. P. White III, H. Deng, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2337–2342.
- [3] L. Hasinoff, J. Takats, X. W. Zhang, A. H. Bond, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8833–8834.
- [4] M. L. H. Green, A. K. Hughes, D. M. Michaelidou, P. Mountford, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 591–593.
- [5] M. N. Bochkarev, I. M. Penyagina, L. N. Zakharov, Y. F. Rad'kov, E. A. Fedorova, S. Y. Khorshev, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 378, 363–373.
- [6] a) W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Organometallics* **1985**, 4, 112–119; b) W. J. Evans, S. L. Engerer, K. M. Coleson, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6672–6677.
- [7] J. Takats, *J. Alloys Compd.* **1997**, 249, 52–55.
- [8] W. J. Evans, J. H. Meadows, A. L. Wayda, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2008–2014.
- [9] a) G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8091–8103; b) H. Schumann, G. Jeske, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 40, 1490–1494; c) K. H. den Haan, Y. Wielstra, J. H. Teuben, *Organometallics* **1987**, 6, 2053–2060; d) C. J. Schaverien, *Organometallics* **1994**, 13, 69–82.
- [10] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4. Aufl., Wiley, New York, **1981**, S. 199.
- [11] Unter Berücksichtigung des größeren Ionenradius von Yb²⁺-Ionen verglichen mit anderen Ln²⁺-Ionen. Obwohl die Koordinationszahl in dieser Reihe nicht konstant ist, lassen sich die Größen der Lanthanoidionen verlässlich folgendermaßen vorhersagen: Yb²⁺ > Sm³⁺ > Y³⁺ > Er³⁺; R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751–767.
- [12] Y. K. Gun'ko, B. M. Bulychev, G. L. Soloveichik, V. K. Belsky, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 424, 289–300.
- [13] W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1401–1403.
- [14] Tatsächlich ist die ¹J_{Yb,H}-Kopplungskonstante von 369 Hz bei **1** wesentlich größer als die von [(Tp^{Bu,Me})Yb(*μ*-HBET₃)(thf)] (200 Hz)^[3] und [(C₅H₅)₂NbH₂Yb{(MeOCH₂CH₂)₂O}] (170 Hz).^[4]
- [15] G. M. Ferrence, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] a) C. Cummins, G. D. Van Duyne, C. P. Schaller, P. T. Wolczanski, *Organometallics* **1991**, 10, 164–170; b) W. J. Evans, J. W. Grate, R. J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1671–1679.
- [17] Übersichten: a) A. Wojcicki, *New. J. Chem.* **1994**, 18, 61–68; b) S. Doherty, J. F. Corrigan, A. J. Carty, E. Sappa in *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 37 (Hrsg.: F. G. A. Stone, R. West), Academic Press, New York, **1995**, S. 39–130.

- [18] H. J. Heeres, A. Heeres, J. H. Teuben, *Organometallics* **1990**, 9, 1508–1510.
- [19] P. W. Blosser, J. C. Gallucci, A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2994–2995.
- [20] a) M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 203–219; b) M. Booi, B. J. Deelman, R. Duchateau, D. S. Postman, A. Meetsma, J. H. Teuben *Organometallics* **1993**, 12, 3531; c) P. L. Watson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 276–277; d) W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *Organometallics* **1991**, 10, 134–142.
- [21] In Benzol geht der Deuteridokomplex **1D** unter Bildung von **1** H/D-Austauschreaktionen ein, wenn die Lösung unter H₂ bei Raumtemperatur gerührt wird. Während **1** ¹H-NMR-spektroskopisch bereits wenige Minuten, nachdem die **1D**-Lösung der H₂-Atmosphäre ausgesetzt worden ist, nachweisbar ist, vergehen 12 h für 50% Umsatz. Qualitativ läuft der H/D-Austausch leichter ab als die Metallierung des Solvens, die wahrscheinlich nach demselben Mechanismus verläuft wie die langsame Zersetzung von in Benzol gelöstem **1**.
- [22] X. Zhang, R. McDonald, J. Takats, *New. J. Chem.* **1995**, 19, 573–585.
- [23] A. G. Avent, M. A. Edelman, M. F. Lappert, G. A. Lawless, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3423–3425.

Selbstorganisierte dreidimensionale Koordinationspolymere mit ungewöhnlichen Ag-Ag-Bindungen ohne Ligandenunterstützung: Synthesen, Strukturen und Lumineszenzeigenschaften**

Ming-Liang Tong, Xiao-Ming Chen,* Bao-Hui Ye und Liang-Nian Ji

Selbstorganisierte supramolekulare Architekturen sind wegen ihrer faszinierenden Netzwerktopologien und ihres Potentials beim Einsatz in der Mikroelektronik, in der nichtlinearen Optik und in porösen Materialien sowie für andere Anwendungen derzeit von hohem Interesse.^[1–10] Da die Selbstorganisation dieser Architekturen in hohem Maße durch Faktoren wie Lösungsmittel,^[11] Template^[12a,b] und Gegenionen^[12c,13] beeinflusst wird, ist die Erforschung von Synthesewegen eine längerfristige Herausforderung.

Neutrale einzählige Phenolgruppen sind grundsätzlich schlechte Donoren für Übergangsmetallionen. Unseres Wissens wurde bislang noch kein supramolekulares, selbstorganisiertes Koordinationsaggregat mit neutralen, zweifach einzähligen Phenolgruppen beschrieben, obwohl eine Reihe deprotonierter Dibenzocatechinliganden bereits erfolgreich bei der Selbstorganisation helicaler Koordinationspolymere eingesetzt wurde.^[14] Wir berichten hier über die Synthese, Röntgenstrukturanalyse und Lumineszenzeigenschaften neu-

[*] Prof. Dr. X.-M. Chen, M.-L. Tong, Dr. B.-H. Ye, Prof. L.-N. Ji
School of Chemistry and Chemical Engineering
Zhongshan University
Guangzhou 510275 (China)
Fax: (+86)20-8411-2245
E-mail: cedc03@zsu.edu.cn

[**] Diese Arbeit wurde durch die staatliche Gesellschaft für Naturwissenschaften von China gefördert (Förder-Nr. 29625102). Wir danken dem Institut für Chemie der Chinese University of Hong Kong für das R3m-Diffraktometer und den Gutachtern für ihre hilfreichen Vorschläge.