

Lanthanoiden-Komplexe, II<sup>[1]</sup>**Tris(*tert*-butylcyclopentadienyl)neodym, -dysprosium und -thulium. Kristall- und Molekülstruktur von Bis(*tert*-butylcyclopentadienyl)-hydroxidoneodym und -dysprosium**

Wolfgang A. Herrmann\*, Reiner Anwander, Matthias Kleine, Karl Öfele, Jürgen Riede und Wolfgang Scherer

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität,  
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching bei München

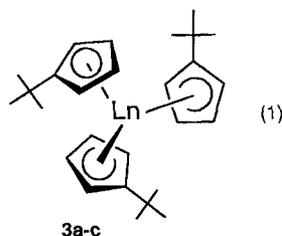
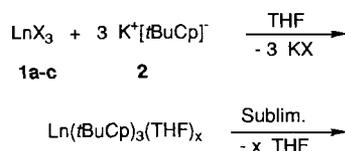
Eingegangen am 22. Februar 1992

**Key Words:** Lanthanides / Cyclopentadienyl ligand / Neodymium complexes / Dysprosium complexes / Thulium complexes / Thermochemistry**Complexes of the Lanthanides, II<sup>[1]</sup>. – Tris(*tert*-butylcyclopentadienyl)neodymium, -dysprosium, and -thulium. Crystal and Molecular Structure of Bis(*tert*-butylcyclopentadienyl)hydroxidoneodymium and -dysprosium**NdCl<sub>3</sub>, DyCl<sub>3</sub>, and TmI<sub>3</sub> (**1a–c**) react with the potassium salt K(*t*BuCp) (**2**) of *tert*-butylcyclopentadiene in THF to yield the sublimable homoleptic tris(*tert*-butylcyclopentadienyl) com-plexes of formula Ln(*t*BuCp)<sub>3</sub> (**3a–c**). The thermal behavior makes these compounds potential precursors for chemical vapour deposition techniques (MOCVD).

Lanthanoid-Komplexe Ln(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> des unsubstituierten Cyclopentadienyl-Liganden sind seit 1956 bekannt<sup>[2]</sup>. Bereits damals fiel ihre Flüchtigkeit auf, und in der Folge wurden Dampfdruckkurven ermittelt<sup>[3–6]</sup>. Die Verbindungsklasse kennt zwei Strukturtypen (A: [(η<sup>5</sup>-Cp)<sub>2</sub>Ln(μ-η<sup>5</sup>:η<sup>x</sup>-Cp)]<sub>∞</sub> mit 1 ≤ x ≤ 2; B: [(η<sup>5</sup>-Cp)<sub>2</sub>Ln(μ-η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>-Cp)]<sub>∞</sub>), die mit dem thermischen Verhalten konform sind<sup>[7]</sup>. Neuerdings zieht man solche Verbindungen für Gasphasenabscheidungen zur Erzeugung dünner Schichten in Betracht: LnCp<sub>3</sub>-Systeme werden auf die Eignung zum Dotieren von III/V-Halbleitern mit Ln-Metall (Nd, Er, Yb) erprobt (Lasermaterialien, optische Kommunikation)<sup>[8–14]</sup>, doch ist die Flüchtigkeit der unsubstituierten Komplexe LnCp<sub>3</sub> für MOCVD-Zwecke nicht ausreichend. Durch Einführen von Alkyl-Resten R an den Cyclopentadienyl-Ring werden die Ligandensphäre am Metallzentrum, die Anordnung der Moleküle im Kristall zueinander und folglich die physikalischen Eigenschaften (Dampfdruck, Schmelzpunkt, ...) beeinflusst. Homoleptische Ln(RCp)<sub>3</sub>-Systeme sind in der Literatur bisher für R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub> beschrieben<sup>[5–7,15–26]</sup>. Durch Röntgenstruktur-Analysen belegt sind davon Lanthanoid-Komplexe des Typs Ln(R<sub>x</sub>Cp)<sub>3</sub> mit x = 1 (La/CH<sub>3</sub><sup>[18]</sup>; Ce/CH<sub>3</sub><sup>[15]</sup>; Nd/CH<sub>3</sub><sup>[17]</sup>; Yb/CH<sub>3</sub><sup>[7]</sup>); x = 2 [Ce/(SiMe<sub>3</sub>)<sup>[15]</sup>; Sm/(SiMe<sub>3</sub>)<sup>[20]</sup>] und x = 5 (Sm/CH<sub>3</sub><sup>[21]</sup>). Wenig ist bisher bekannt über das thermische Verhalten von Tris(*tert*-butylcyclopentadienyl)-lanthanoid-Komplexen. Die vorliegende Arbeit nimmt Bezug zu der Fragestellung: Sind Ln(*t*BuCp)<sub>3</sub>-Komplexe potentielle MOCVD-Vorstufen?

Sublimation der Rohprodukte zu den neuen Lanthanoid-Komplexen **3a–c** [Gl. (1)].

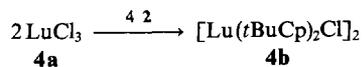
Diese Umsetzungen müssen bei Raumtemperatur durchgeführt werden, denn bei Siedetemperatur bilden sich größere Mengen an Bis(*tert*-butyl)dicyclopentadien (Schmp. 69°C). Bei diesen Reaktionsbedingungen erhält man aus LuCl<sub>3</sub> (**4a**) und K(*t*BuCp) (**2**) die bekannte dimere Verbindung [Lu(*t*BuCp)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> (**4b**)<sup>[19]</sup> (in dieser Arbeit massenspektrometrisch bestätigt). Die Komplexe **3a–c** werden durch Sublimation in Reinsubstanz und in ihren typischen intensiven Farben erhalten (Nd: grünviolett; Dy: postgelb; Tm: hellgrün). Auch hier wird die Abnahme der Schmelz- und Sublimationstemperaturen vom leichteren zum schwereren Homologen hin beobachtet. Die IR-Spektren (Tab. 1) stehen in guter Übereinstimmung mit den Daten der bekannten

**Ergebnisse und Diskussion**

Die Halogenide NdCl<sub>3</sub>, DyCl<sub>3</sub> und TmI<sub>3</sub> (**1a–c**) reagieren mit drei Äquiv. K(*t*BuCp) (**2**) in THF und anschließender

1,3	a	b	c
Ln	Nd	Dy	Tm
X	Cl	Cl	I

$\text{Ln}(\text{tBuCp})_3$ -Komplexe von Lanthan, Cer und Samarium. Auffallend ist die Verschiebung der  $\gamma(\text{CH})$ -Bande zu höherer Wellenzahl von  $\tilde{\nu} = 746 \text{ cm}^{-1}$  (La)<sup>[19]</sup> zu  $764 \text{ cm}^{-1}$  (Tm). Diese Beobachtung macht man auch bei den Stammverbindungen  $\text{LnCp}_3$ <sup>[27]</sup>.



Tab. 1. IR-Daten [ $\text{cm}^{-1}$ ] für die Komplexe des Typs  $\text{Ln}(\text{tBuCp})_3$

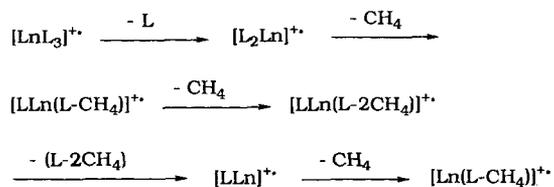
La [a] [19]	Ce [15]	Nd	Sm [19]	Dy	Tm
		3a		3b	3c
		3097 m		3101 m	3093 m
		3077 m		3057 m	3053 m
1359 s	1360 s	1362 s	1359 s	1361 vs	1363 s
1278 m	1267 s	1277 s	1278 m	1278 s	1277 s
1200 w	1200 m	1201 m	1200 w	1201 m	1201 m
	1189 w	1189 w		1191 m	1191 w
1156 m	1155 s	1156 s	1156 m	1157 s	1155 s
1040 s	1045 s	1047 s	1043 m	1046 s	1048 s
	1040 s	1042 s			
1025 s	1017 m	1019 w	1018 w	1020 m	1019 w
	975 w	973 w	971 w	981 w	975 w
915 m	912 m	914 m	915 m	915 m	919 m
868 m	880 w	850 w			
		841 m		835 m	837 s
818 s	818 s	829 s	828 s	831 m	829 s
746 s		758 vs	759 vs	762 vs	764 vs
	710 m				
668 m	670 s	673 s	671 m	672 s	673 s
	610 w				
	587 w				
	448 m	452 m		452 m	454 m
	370 m				360 w
		335 w			340 w
	257 m	245 m		240 m	240 m

[a] 1:1-Addukt mit THF.

Schema 1 zeigt das massenspektrometrische Fragmentierungsmuster wie es unter EI-Bedingungen für die Komplexe **3a–c** erhalten wird (siehe auch Tab. 2). Der Basis-Peak aller Organometall-Fragmente entsteht durch Abspaltung eines Liganden. Das FI-Massenspektrum von **3a** zeigt nur die Peaks des Molekülions (505) und des Liganden (122), das CI-Massenspektrum dagegen neben den Peaks 505, 384, 368, 246, 122 zusätzlich den Massenpeak 889, der dem Ion  $[\text{Nd}_2(\text{tBuCp})_5\text{H}]^+$  zuzuordnen ist.

Das Verhalten der Substanzen **3a** und **3b** beim Erwärmen wurde durch Thermogravimetrie mit simultaner Mas-

Schema 1. Massenspektrometrisches Fragmentierungsmuster von **3a–c** ( $\text{L} = \text{tBuCp}$ )



senspektrometrie der freiwerdenden Gase (TG/MS) untersucht. Die TG-Kurven sind gut reproduzierbar, wie die Darstellung von je zwei TG- und DTG-Kurven für jede der Substanzen **3a** und **3b** zeigt (Abb. 1). Bei beiden Substanzen erhält man jeweils einen schwereren und einen leichteren Rückstand, wobei der schwerere Rückstand zu der Messung mit der höheren Einwaage gehört. Möglicherweise liegt die

Tab. 2. Hauptfragmente der EI-Massenspektren von **3a–c**<sup>[a]</sup>

Fragment	m/z (rel. Int., %)		
	<sup>142</sup> Nd	<sup>164</sup> Dy	<sup>169</sup> Tm
$\text{L}_3\text{Ln}^+$	505 (11)	527 (4)	532 (2)
$\text{L}_2\text{Ln}^+$	384 (100)	406 (100)	411 (37)
$\text{LLn}(\text{L}-\text{CH}_4)^+$	368 (10)	390 (12)	395 (3)
$\text{LLn}(\text{L}-2\text{CH}_4)^+$	352 (3)	374 (8)	379 (2)
$\text{LLn}^+$	263 (3)	285 (1)	290 (2)
$\text{Ln}(\text{L}-\text{CH}_4)^+$	247 (9)	269 (4)	274 (4)
$\text{LH}^+$	122 (3)	122 (23)	122 (68)
$\text{LH}-\text{CH}_3^+$	107 (10)	107 (46)	107 (100)

[a]  $\text{L} = \text{tBuCp}$ .

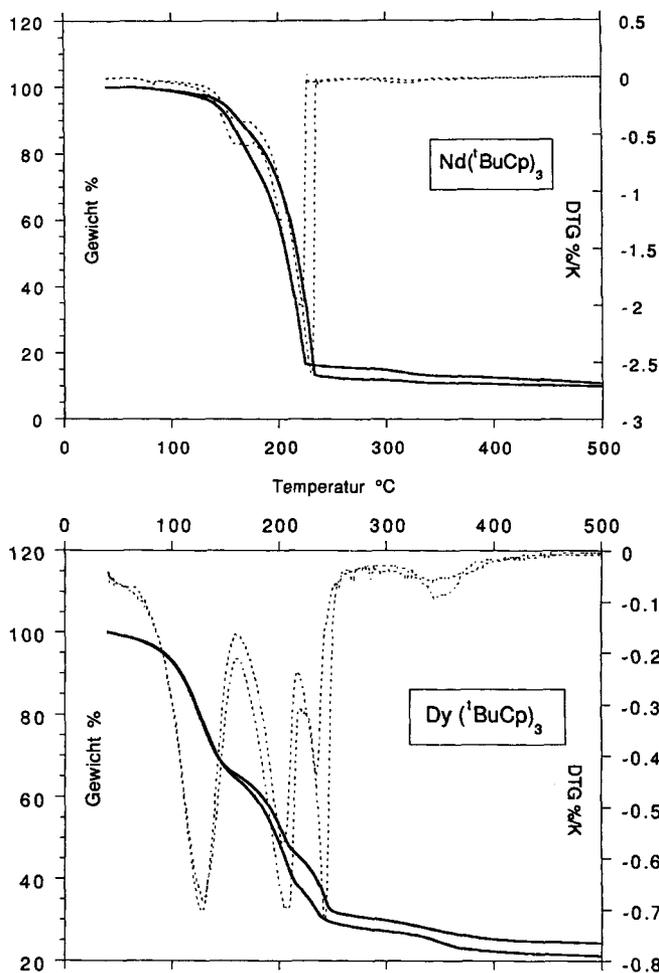


Abb. 1. Thermogravimetrie- und DTG-Kurven der  $\text{tBuCp}$ -Komplexe von Neodym [**3a**; Einwaage: 4.02 mg (oben) bzw. 2.61 mg] und Dysprosium [**3b**; Einwaage: 4.66 mg (oben) bzw. 2.13 mg]; Temperaturprogramm 40–500 °C mit 5  $\text{Kmin}^{-1}$

ser systematische Unterschied in einer Konkurrenz zwischen Verdampfung der Substanz und Zersetzung unter Bildung eines nichtflüchtigen Rückstandes begründet.

Die TG-Kurven von **3a** zeigen eine Gewichtsabnahme von 89 bis 90% mit Onset-Temperaturen von 225–234 °C. Der Zersetzungstufe vorgelagert ist ein Prozeß, der zu einer anfangs stärkeren Gewichtsabnahme führt (Schulter in der DTG-Kurve). Diese Kurvenform findet sich auch bei anderen Verbindungen und ist daher kein Artefakt<sup>[28]</sup>. Gleichwohl steht eine genaue Interpretation dieses Kurvenverlaufs noch aus.

Im Gegensatz zur einstufigen Zersetzung von **3a** zerfällt das Dysprosium-Derivat **3b** in drei Schritten (DTG-Peak-Temperaturen: 1. 127–128 °C, 2. 202–205 °C, 3. 236 bis 242 °C). Besonders die Schritte 2 und 3 zeigen unterschiedliches Ausmaß bei etwa gleicher Lage. Dies ist möglicherweise auf Unterschiede in den Proben oder der Probenatmosphäre zurückzuführen. Zwischen 300 und 400 °C ist eine flache Zersetzungstufe zu beobachten. Der Gesamtgewichtsverlust beträgt 76–79%.

Der hohe Gewichtsverlust bei beiden Substanzen zeigt, daß nach Abspaltung der Liganden das Metall nicht vollständig im TG-Tiegel verbleibt, sondern ein beträchtlicher Anteil der Verbindungen **3a** und **3b** aus dem Tiegel herausublimiert.

Die gleichzeitig mit der Thermolyse gemessenen Massenspektren belegen für die Verbindungen **3a** und **3b** die Freisetzung des Liganden. Die charakteristischen Intensitäten bei  $m/z = 122$  [protonierter Ligand HL] und  $m/z = 107$  [HL – CH<sub>3</sub>]<sup>[29]</sup> zeigen einen DTG-analogen zeitlichen Verlauf, wobei die Schulter der DTG-Kurve von **3a** im Massenspektrum als klarer Peak aufgelöst wird. Bei höheren Temperaturen (für **3a** z. B. ab 195 °C) ist ferner die Verbrennung des organischen Liganden in der Probenatmosphäre zu beobachten: Der nur in Spuren vorhandene Sauerstoff ( $m/z = 32$ ) verschwindet völlig, während die Signale für Wasser ( $m/z = 18$ ) Kohlendioxid ( $m/z = 44$ ) stark ansteigen.

Das Auftreten von  $m/z = 197$  [(HL)<sub>2</sub> – 3 CH<sub>3</sub>] und  $m/z = 185$  [(HL)<sub>2</sub> – C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>] deutet auf die Bildung des Diels-Alder-Dimerisierungsproduktes aus zwei Ligand-Molekülen hin. Bei Verbindung **3b** kann dieses Dimer nur bei der ersten (größten) Zersetzungstufe nachgewiesen werden. Offenbar ist die Konzentration des Monomers in der Gasphase während der folgenden Zersetzungstufen zu gering, um die Dimerisierung zu erlauben.

Ein vorläufiges MOCVD-Experiment (Substrattemp. 120–200 °C, 0.36 mbar, Ar-Trägergas, Wachstumstemperatur 400 °C) mit **3a** liefert einen metallisch glänzenden Spiegel (rückstandslos in verdünnter Salpetersäure löslich) im Quarzrohrreaktor. Als gasförmige und flüssige Zersetzungsprodukte werden *tert*-Butylcyclopentadien, Isobutan, Isobutylen und Methan nachgewiesen (GC-Analyse).

#### Röntgenstrukturanalyse von [Nd(*t*BuCp)<sub>2</sub>(μ-OH)]<sub>2</sub> (**5**) und [Dy(*t*BuCp)<sub>2</sub>(μ-OH)]<sub>2</sub> (**6**)

Langsame Sublimation der Verbindung **3a** ergibt schön ausgebildete violette Kristalle, die aber eine unzureichende

Qualität für eine Röntgenstrukturbestimmung aufweisen. Aus einer Lösung von **3a** in *n*-Hexan kristallisieren wenige gut ausgebildete, blaugrüne quaderförmige Kristalle. Eine Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß es sich hierbei um partiell hydrolysiertes **3a**, nämlich um die dimere Verbindung **5** handelt (Abb. 2).

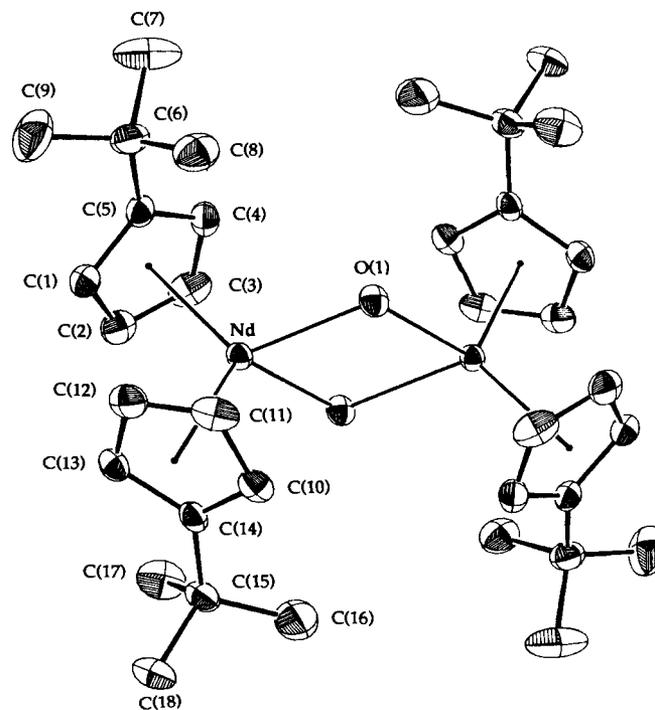
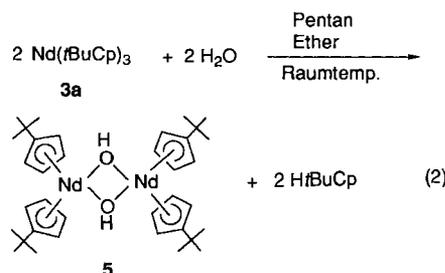


Abb. 2. ORTEP-Darstellung von **5** [6: Dy statt Nd]; die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ln–C(Ring) 2.717(3)–2.833(2) [2.626(5)–2.757(4)], Ln–c 2.467 und 2.509 [2.378 und 2.412]; c–Ln–c' 124.5 [125.5] (c, c' sind die berechneten Zentren der *t*BuCp-Ringe; C1–C5 bzw. C10–C14)

Die Bildung von **5** als erstes Glied in der „Hydrolysekette“ von **3a** muß auf Spuren von Wasser und Hydroxid-Ionen (Behandlung der Glasgeräte mit verd. Alkalilauge vor dem Ausheizen) zurückgeführt werden. Die bevorzugte Kristallisation von **5** gegenüber **3a** wird aufgrund der unterschiedlichen Polaritäten in den Einzelmolekülen verständlich. **5** kann gezielt durch Hydrolyse von **3a** (sehr verdünnte *n*-Pentan-Lösung) mit der äquimolaren Menge an entgastem Wasser (Diethylether-Lösung!) dargestellt werden [Gl. (2)] und fällt in dieser Lösung schon zum Teil bei Raumtemperatur als blauer Feststoff aus. Eine GC/MS-Analyse zeigt die Freisetzung von Cyclopentadien an.



Unlängst gelang die erste Strukturcharakterisierung derartigen Hydroxido-Derivate anhand von  $[\text{SmCp}''_2(\mu\text{-OH})_2]$  (**7**) und  $[\text{YbCp}'_2(\mu\text{-OH})_2]$  (**8**) [ $\text{Cp}'' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_{2-1,3}$ ;  $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3$ ]<sup>[30]</sup>. In Tab. 3 sind die wenigen Beispiele der bisher strukturell charakterisierten organometallischen f-Element-Komplexe mit dem Bindungsfragment „M–O(H)–M“ und „M–O–M“ zusammengefaßt.

Tab. 3. Organometall-Komplexe der f-Elemente mit dem Bindungsfragment „M–O(H)–M“ und „M–O–M“ (inkl. M = Y)<sup>[a]</sup>

	Abstand Ln–O [Å]	Winkel Ln–O–Ln	Winkel O–Ln–O	Lit.
$[\text{Nd}(\text{tBuCp})_2(\mu\text{-OH})_2]$	<b>5</b> 2.329(2)	107.18(6)		
$[\text{Dy}(\text{tBuCp})_2(\mu\text{-OH})_2]$	<b>6</b> 2.257(3)	106.5(1)		
$[\text{Sm}(\text{SiMe}_3\text{Cp})_2(\mu\text{-OH})_2]$	<b>7</b> 2.40(2)		76.6(6)	[30]
$[\text{YCP}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)]$	<b>9</b> 2.35(2)	100.4(7)	80.3(9)	[31]
$[\text{Yb}(\text{SiMe}_3\text{Cp})_2(\mu\text{-OH})_2]$	<b>8</b> 2.29(2)	102(1)	78(1)	[30]
$[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Y}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-L})]$	2.202(2)	137.2(2)		[32]
$[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Lu}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-L})]$	2.154(3)	138.3(3)		[32]
$[\text{Yb}(\text{Otbp})_2(\mu\text{-OH})(\text{THF})_2]$	2.208(6)	109.8(3)	70.2(2)	[33]
$[\text{Cp}^*_2\text{Sm}]_2(\mu\text{-O})$	2.094(1)	180		[34]
$[\text{Cp}_2(\text{THF})_2\text{Lu}]_2(\mu\text{-O})$	2.003(3)	180		[35]
$[(\text{CH}_3\text{Cp})_2(\text{THF})\text{Yb}]_2(\mu\text{-O})$	2.015(1)	180		[36]
$[(\text{SiMe}_3\text{Cp})_3\text{U}]_2(\mu\text{-O})$	2.1053(2)	180		[38]
$[(\text{Cp}_3\text{Nd}]_2(\mu\text{-O})]^{2+}[(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2)_3\text{Cl}]^{2-}$	2.33(6)	169		[37]
$[(\text{C}_9\text{H}_7\text{UBr}(\text{CH}_3\text{CN})_4)_2\text{O}]^{2+}[\text{UBr}_6]^{2-}$	2.057(1)	180		[39]

<sup>[a]</sup> L =  $\text{N}_2\text{C}_3\text{HMe}_2$  (1,3-Dimethylpyrazolato);  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2 = o$ -Phenanthrolin; tbp = 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.

**5** besitzt eine pseudotetraedrische Geometrie um die Nd-Atome. Die starke Abweichung von der Idealgeometrie (vgl. **7**, **8**, **9**<sup>[30,31]</sup>) wird deutlich, wenn man die Winkel O–Nd–O', 72.82(6)°, und *c*-Nd-*c'*, 124.48°, betrachtet (*c*, *c'* sind die berechneten Zentren der *t*BuCp-Ringe: C1–C5 bzw. C10–C14). Auch die unterschiedlichen Nd–*c* bzw. Nd–*c'*-Abstände von 2.467 und 2.509 Å tragen zur Verzerrung der Idealgeometrie bei.

Im Festkörper befindet sich im Mittelpunkt der planaren verbrückenden Nd–O–Nd'–O'-Einheiten ein Inversionszentrum (die mit ' gekennzeichneten Atome sind durch das Inversionszentrum symmetrieerzeugt). Analog zu den Molekülen von **7**, **8** und **9** ist der Winkel O–Nd–O' [72.82(6)°] deutlich kleiner als der Winkel Nd–O–Nd' [107.18(6)°]. Der durchschnittliche Abstand des Nd-Zentralatoms zu den Kohlenstoff-Atomen der Cp-Ringe beträgt 2.761(2) Å und ist unter Berücksichtigung der Lanthanoiden-Kontraktion vergleichbar mit den Abständen in  $[\text{Nd}(\text{tBuCp})_2(\mu\text{-CH}_3)]_2$ <sup>[40]</sup> [2.78(6) Å], in  $\text{Yb}(\text{tBuCp})_2\text{Cl}(\text{THF})$  [2.625(10) Å] und in  $\text{Pr}(\text{tBuCp})_2\text{Cl}(\text{THF})_2$ <sup>[41]</sup> [2.81(2) Å].

Kristalle des analogen Hydroxidodysprosium-Derivates **6** wurden auf die gleiche Weise wie bei **5** erhalten. Die Kristalle

von **5** und **6** sind isostrukturell. Die Ln–O(O')-Abstände von 2.328(2) [2.330(2)] Å für Neodym, bzw. 2.252(3) [2.262(3)] Å für Dysprosium sind untereinander und im direkten Vergleich zu 2.40(2) Å in **7**, 2.29(2) Å in **8** und 2.35(2) Å in **9** unter Berücksichtigung der dreifachen Standardabweichungen mit der Lanthanoiden-Kontraktion konform. Sie sind auch vergleichbar mit dem Ln–O-Abstand in der Monohydroxido-verbrückenden Einheit von  $[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Ln}(\mu\text{-N}_2\text{C}_3\text{HMe}_2)(\mu\text{-OH})\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}]$  [ $\text{Ln} = \text{Y}$ : 2.202(2) Å;  $\text{Lu}$ : 2.154(3) Å]<sup>[32]</sup>.

## Schlußfolgerung

Durch Sublimation bei Temperaturen <110°C (10<sup>–3</sup> mbar) werden die Komplexe  $\text{Ln}(\text{tBuCp})_3$  von Nd, Dy und Tm (**3a–c**) solvensfrei erhalten. Der substituierte Cp-Ligand besitzt noch genügend sterische Flexibilität, um sogar an Thulium (effektiver Ionenradius bei Neunfachkoordination 105.2 pm<sup>[42]</sup>) dreimal zu koordinieren. Wayda fand, daß bei der Reaktion von  $\text{LuCl}_3$  (103.2 pm) mit  $\text{Na}(\text{tBuCp})$  aus sterischen Gründen keine Dreifachsubstitution an Lu stattfindet<sup>[19]</sup>; stattdessen entsteht die dimere Verbindung  $[(\text{tBuCp})_2\text{LuCl}]_2$ . Auch das im Vergleich zu  $\text{Na}(\text{tBuCp})$  gegenüber  $\text{LnHal}_3$  reaktivere  $\text{K}(\text{tBuCp})$ <sup>[43]</sup> liefert den zweikernigen Komplex.

Die vorläufigen Untersuchungen zum thermischen Abbauverhalten zeigen, daß **3a–c** als Vorstufen für MOCVD-Prozesse grundsätzlich geeignet sind. Die Untersuchung der Zersetzung in Gegenwart von reaktiven Gasen (z. B. Methan, Acetylen; Carbidbildung) erscheint lohnend.

Diese Arbeit wurde von der Firma *Osram GmbH* großzügig unterstützt. Zu Dank verbunden sind wir Herrn *M. Barth* und Frau *U. Graf* für die Durchführung der Mikroanalysen, Herrn apl. Prof. *F. R. Kreißl*, Frau *R. Dumitrescu* und Frau *I. Werner* für die Massenspektren. Dem *Bundesministerium für Forschung und Technologie* (BMFT) danken wir für die Finanzierung der TG/MS-Apparatur.

## Experimenteller Teil

Die Arbeitsschritte wurden unter Reinst-Argon als Schutzgas durchgeführt (Schlenk-, Hochvakuum-, Glove-Box-Technik). Als Glove-Box kam der Typ MB 150B-G-II (Arbeitsgas Stickstoff) der Fa. MBraun in Garching zum Einsatz. Die verwendeten Lösungsmittel THF, *n*-Hexan, Toluol wurden über Na/K/Benzophenon getrocknet und bei Gebrauch von Molekularsieb (4 Å) vakuumtransferiert. Die wasserfreien Lanthanoidenhalogenide (Alpha) wurden ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. KH (Aldrich) wurde mit Toluol und *n*-Hexan gewaschen und unter Vakuum getrocknet. *tert*-Butylcyclopentadien wurde nach der Vorschrift von Riemenschneider<sup>[44]</sup> bereitet,  $\text{K}(\text{tBuCp})$  (**2**) durch Zutropfen einer THF-Lösung von *t*BuCp zu einer KH-Suspension in THF bei 0°C. Die Mikroanalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts durchgeführt. Die IR-Spektren wurden als Nujol-Filme zwischen CsI-Platten gemessen (Nicolet 5 DX-FT, Perkin-Elmer 283B). IR-Banden im Nujolbereich wurden nicht berücksichtigt. Die Massenspektren wurden mittels der EI- (VARIAN-MAT 311A, 70 eV, 3 kV) und CI- bzw. FI-Methoden durchgeführt (VARIAN-MAT 90, 50 eV, 4 kV, 8 kV am Faden). Alle TG/MS-Messungen wurden in einer dynamischen He-Atmosphäre (45 mlmin<sup>–1</sup>, über Oxisorb/Messer Griesheim nachgereinigt) bei 1 atm im Bereich 40–500°C mit einer Heizrate von 5 Kmin<sup>–1</sup> ausgeführt (Ther-

mowaage TGA 7, Perkin-Elmer; modifiziert zum Betrieb unter Schutzgas). Die Probenmengen lagen zwischen 2.0 und 4.6 mg. Die über eine einstufige Kapillarkopplung (25 mm lange Edelstahlkapillare, die in ein 30 cm langes, mit Glas ausgekleidetes und auf 280°C beheiztes Rohr mündet) dem Massenspektrometer (Quadrupol-Massenspektrometer QMG 420, Balzers) zugeleiteten Gase wurden mit 70 eV ionisiert (EI). Die im Quadrupolfilter aufgetrennten Ionen wurden SEV-detektiert.

1) *Tris(tert-butylcyclopentadienyl)neodym(III)* (**3a**): In einer Glove-Box werden **1a** (0.92 g, 3.67 mmol) und **2** (1.79 g, 11.2 mmol) in einen 100-ml-Schlenk-Kolben gewogen. Danach werden in der Hochvakuum-Apparatur 50 ml THF aufkondensiert. Nach Erwärmung auf Raumtemp. beobachtet man bereits Violettfärbung des Reaktionsgemisches. Nach 22stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel im Vakuum (1 mbar) entfernt und der Rückstand 6 h bei 50°C im Hochvakuum ( $10^{-3}$  mbar) getrocknet. Anschließend werden ca. 30 ml *n*-Hexan aufkondensiert, und hierauf wird 5 h extrahiert. Die violette Lösung wird vom sedimentierten KCl abfiltriert, im Vakuum das *n*-Hexan entfernt und der grünviolette Rückstand 5 h im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt **3a** schmilzt bei 82°C und sublimiert vollständig und zügig bei 110°C/ $10^{-3}$  mbar; Ausb. 1.70 g (92%) grünviolette Kristalle.

$C_{27}H_{39}Nd$  (507.8) Ber. C 63.8 H 7.71 Gef. C 63.5 H 7.74

2) *Tris(tert-butylcyclopentadienyl)dysprosium(III)* (**3b**): In einer Glove-Box werden **1b** (1.65 g, 6.14 mmol) und **2** (2.94 g, 18.3 mmol) in einen 100-ml-Rundkolben gewogen. Danach werden in der Hochvakuum-Apparatur ca. 50 ml THF aufkondensiert, und anschließend wird bei Raumtemp. 22 h gerührt. Die Farbe der Suspension wechselt von Grau nach Gelb. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Trocknen des Rückstandes bei  $10^{-3}$  mbar (8 h) wird mit ca. 30 ml *n*-Hexan 12 h extrahiert. Von unlöslichem KCl wird abfiltriert. Man erhält aus dem Filtrat ein gelbes Öl (4stdg. Trocknen bei  $10^{-3}$  mbar). Eine Sublimation bei 75°C ( $10^{-3}$  mbar) liefert postgelbes **3b** in mäßigen Ausbeuten (1.36 g, 42%), Schmp. 65°C.

$C_{27}H_{39}Dy$  (526.1) Ber. C 61.6 H 7.47 Gef. C 61.0 H 7.59

3) *Tris(tert-butylcyclopentadienyl)thulium(III)* (**3c**): In einer Glove-Box werden **1c** (1.97 g, 3.58 mmol) und **2** (1.81 g, 11.30 mmol) in einen 100-ml-Rundkolben gewogen. In der Hochvakuum-Apparatur werden ca. 50 ml THF aufkondensiert. Nach Erwärmung auf Raumtemp. hat sich fast alles gelöst. Innerhalb von 30 min erhält man in der durch  $TmI_3(THF)_x$  grüngelben Lösung einen weißen voluminösen Niederschlag von KI. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der grüne Rückstand 2 h im Hochvakuum ( $10^{-3}$  mbar) getrocknet. Anschließend wird mit ca. 30 ml *n*-Hexan 1 h extrahiert und vom KI abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstandes im Vakuum (2 h,  $10^{-3}$  mbar) bleibt ein grünes Öl zurück. Verflüchtigen bei 70°C ( $10^{-3}$  mbar) liefert hellgrünes **3c** in mäßigen Ausbeuten (1.03 g, 54%), Schmp. 59°C.

$C_{27}H_{39}Tm$  (532.5) Ber. C 60.9 H 7.38 Gef. C 63.0 H 7.70

4) *Bis[ $\mu$ -chlorobis(tert-butylcyclopentadienyl)lutetium(III)]* (**4b**): In einer Glove-Box werden 1.75 g (10.9 mmol) **2** und 1.05 g (3.73 mmol) **4a** zusammen in einen 100-ml-Rundkolben gewogen. In der Hochvakuum-Apparatur werden 30 ml THF aufkondensiert. Man erhält eine klare farblose Lösung beim Erwärmen auf Raumtemp. Nach 24stdg. Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand 5 h im Hochvakuum getrocknet. Das cremefarbene Pulver wird mit ca. 50 ml *n*-Hexan extrahiert. Aus der *n*-Hexan-Phase kann nur wenig cremefarbene Substanz isoliert werden, die <150°C nicht sublimiert. Ein EI-Massenspektrum zeigt,

daß es sich um **4b** handelt. – MS (EI):  $m/z$  (%) = 904 (2) [ $M^+$ ], 783 (23) [ $M^+ - tBuCp$ ], 452 (25) [ $M^+/2$ ], 437 (36) [ $M^+/2 - CH_3$ ], 417 (72) [ $M^+/2 - Cl$ ], 401 (95) [ $M^+/2 - Cl - CH_4$ ], 385 (14) [ $M^+/2 - Cl - 2 CH_4$ ], 331 (11) [ $M^+/2 - tBuCp$ ], 315 (46) [ $M^+/2 - tBuCp - CH_4$ ], 107 (100) [ $tBuCpH^+ - CH_3$ ].

Tab. 4. Kristallographische Daten und Meßparameter für **5** und **6**

	<b>5</b>	<b>6</b>
Summenformel	$C_{36}H_{54}Nd_2O_2$	$C_{36}H_{54}Dy_2O_2$
M [a.m.u.]	807.31	843.82
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (I.T.-Nr.: 14)	$P2_1/c$ (I.T.-Nr.: 14)
Kristallformat [mm]	-	0.25x0.23x0.1
Farbe und Habitus	blaues unregelm. Kristall-Bruchstück	gelbes unregelm. Kristall-Bruchstück
Meßtemperatur [K]	246	296
a [pm]	1211(1)	1201.0(1)
b [pm]	1344.5(2)	1341.2(1)
c [pm]	1171(1)	1163.3(1)
$\beta$ [°]	111.38(5)	111.54(1)
V [pm <sup>3</sup> · 10 <sup>6</sup> ]	1775	1743
Z	2	2
$d_{\text{calcd.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.51	1.61
Strahlenquelle	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
$\mu$ [cm <sup>-1</sup> ]	29.3	43.2
Scantyp	$\omega$ -scan	$\omega$ -scan
Meßzeit [s]	max. 90	max. 45
Scanbreite [°]	(1.1+0.25·tan $\theta$ )	(0.65+0.30·tan $\theta$ )
$\Theta_{\text{max}}$ [°]; Oktanten	25; $\pm h, \pm k, +l$	25; $+h, +k, \pm l$
Untergrund	$\pm 25\%$ vor und nach jedem Reflex	
Korrekturen	LP	LP
	empirische Absorptionskorrektur	
	0.86 - 1.00	0.83 - 1.00
Gemessene Reflexe	3883 [a]	3357
unabhängige Reflexe	1739	2820
zur Verfeinerung benutzt	1654 ( $I > 1.5\sigma(I)$ )	2820 ( $I > 0.01\sigma(I)$ )
Parameter (NV)	262	289
Reflexe/Parameter	6.3	9.8
R [b]	0.015	0.022
R <sub>w</sub>	0.013	0.024
Gewichtungsschema; w	nach Prince <sup>[48]</sup>	nach Prince <sup>[48]</sup>
shift/err	<0.005	<0.002
max.; min., $e_0$ [Å <sup>-3</sup> ]	+0.21; -0.38	+0.45; -0.51

[a] Es wurden nur 3883 Reflexe gesammelt (Ausfall der Kühlung unter Kristallzersetzung). – [b]  $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$ ;  $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w |F_o|^2]^{1/2}$ .

5) *Bis[bis(tert-butylcyclopentadienyl) $\mu$ -hydroxidoneodym(III)]* (**5**): In einer Glove-Box werden 0.63 g (1.24 mmol) **3a** in einen 100-ml-Zweihals-Rundkolben mit aufgesetztem 50-ml-Tropftrichter gewogen. Die Reaktionsapparatur wird aus der Glove-Box entfernt. Zu **3a** werden durch eine Kanüle 30 ml *n*-Pentan gegeben. Zu der grünen Lösung tropft man bei Raumtemp. langsam 0.02 ml (1.22 mmol) entgastes H<sub>2</sub>O, mit Diethylether verdünnt auf 40 ml. Die Lösung erhält einen blauen Farbton, und es bildet sich langsam ein blauer Niederschlag. Nach 48stdg. Rühren wird der Niederschlag abfiltriert, mit 20 ml *n*-Pentan gewaschen und 3 h im Hochvakuum getrocknet. Kristallisation der *n*-Pentan-Phase bei -30°C ergibt weiteres **5** (insgesamt 0.45 g, 90%). – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 3577$  cm<sup>-1</sup> vs, 3089 m, 3078 m, 1364 s, 1275 m, 1202 w, 1186 w, 1155 m, 1045 m, 1022 w, 974 w, 916 m, 869 w, 853 w, 825 m, 820 m, 817 m, 772 vs, 756 s, 681 s, 670 s, 452 m, 377 s, 350 m, 330 m, 250 m. – MS (EI; bez. auf <sup>142</sup>Nd, 190°C):  $m/z$  (%) = 804 (0.2) [ $M^+$ ], 683 (7) [ $M^+ - tBuCp$ ], 666 (3) [ $M^+ - tBuCp - OH$ ], 562 (4) [ $M^+ - 2 tBuCp$ ], 384 (62) [ $M^+/2 - tBuCp$ ], 368 (7) [ $M^+/2 - tBuCp - CH_4$ ], 263 (2) [ $M^+/2 - 2 tBuCp$ ], 248 (7) [ $M^+/2 - 2 tBuCp - CH_3$ ], 122 (30) [ $tBuCpH^+$ ], 107 (100) [ $tBuCpH^+ - CH_3$ ].

$C_{36}H_{54}Nd_2O_2$  (807.3) Ber. C 53.5 H 6.74 Gef. C 53.1 H 6.61

Tab. 5. Atomkoordinaten und  $U_{eq}$ -Werte von **5** und **6**;  $U_{eq} = 1/3 \sum \sum U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$ 

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$ [Å <sup>2</sup> ]
Nd (1)	0.432612 (9)	-0.062643 (6)	0.10201 (1)	0.0199
O (1)	0.5425 (1)	0.07498 (9)	0.0856 (2)	0.0241
C (1)	0.2343 (2)	-0.0617 (2)	0.1632 (3)	0.0297
C (2)	0.2882 (2)	0.0324 (2)	0.1979 (3)	0.0334
C (3)	0.2752 (2)	0.0855 (2)	0.0918 (3)	0.0376
C (4)	0.2143 (2)	0.0250 (1)	-0.0090 (3)	0.0290
C (5)	0.1883 (2)	-0.0671 (1)	0.0333 (2)	0.0256
C (6)	0.1213 (2)	-0.1543 (1)	-0.0451 (2)	0.0336
C (7)	0.0148 (3)	-0.1149 (2)	-0.1516 (4)	0.0655
C (8)	0.2007 (2)	-0.2115 (2)	-0.0951 (3)	0.0430
C (9)	0.0784 (3)	-0.2254 (2)	0.0320 (4)	0.0611
C (10)	0.3693 (2)	0.3142 (2)	0.2882 (2)	0.0275
C (11)	0.4692 (2)	0.2508 (1)	0.3404 (3)	0.0331
C (12)	0.5424 (2)	0.2617 (1)	0.2747 (3)	0.0316
C (13)	0.4911 (2)	0.3315 (2)	0.1790 (2)	0.0290
C (14)	0.3820 (2)	0.3636 (1)	0.1885 (2)	0.0231
C (15)	0.2909 (2)	0.4307 (1)	0.0951 (2)	0.0294
C (16)	0.2060 (3)	0.4751 (2)	0.1490 (3)	0.0536
C (17)	0.3527 (3)	0.5143 (2)	0.0550 (3)	0.0465
C (18)	0.2211 (2)	0.3675 (2)	-0.0174 (3)	0.0391
Dy (1)	0.43683 (2)	-0.05825 (1)	0.10237 (2)	0.0249
O (1)	0.5478 (3)	0.0721 (2)	0.0850 (3)	0.0315
C (1)	0.2431 (4)	-0.0571 (4)	0.1639 (4)	0.0354
C (2)	0.2984 (4)	0.0359 (4)	0.1965 (5)	0.0421
C (3)	0.2850 (4)	0.0871 (4)	0.0877 (5)	0.0427
C (4)	0.2237 (4)	0.0246 (4)	-0.0105 (5)	0.0376
C (5)	0.1962 (4)	-0.0656 (3)	0.0344 (4)	0.0330
C (6)	0.1228 (4)	-0.1517 (4)	-0.0425 (4)	0.0410
C (7)	0.0130 (6)	-0.1098 (7)	-0.1432 (8)	0.0770
C (8)	0.1960 (6)	-0.2111 (5)	-0.1025 (6)	0.0557
C (9)	0.0839 (8)	-0.2233 (6)	0.0378 (7)	0.0740
C (10)	0.3684 (4)	0.3220 (3)	0.2945 (4)	0.0345
C (11)	0.4682 (4)	0.2604 (3)	0.3500 (4)	0.0388
C (12)	0.5427 (4)	0.2686 (3)	0.2819 (4)	0.0382
C (13)	0.4901 (4)	0.3372 (3)	0.1857 (4)	0.0330
C (14)	0.3807 (4)	0.3705 (3)	0.1918 (4)	0.0314
C (15)	0.2886 (4)	0.4339 (3)	0.0956 (4)	0.0363
C (16)	0.1989 (7)	0.4800 (6)	0.1456 (7)	0.0653
C (17)	0.3517 (6)	0.5185 (5)	0.0529 (6)	0.0617
C (18)	0.2210 (6)	0.3684 (5)	-0.0165 (5)	0.0524

6) Röntgenstrukturbestimmung von **5** und **6**: Die Gitterkonstanten sind auf der Basis von 25 hochindizierten Reflexlagen verfeinert. Die Sammlung der Intensitäten erfolgte mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD4 Enraf-Nonius; Graphit-Monochromator) bei variabler Scan-Breite. Die Strukturlösung gelang mit Patterson-Synthese und Differenz-Fourier-Technik. Alle Wasserstoff-Atomlagen gingen aus Differenz-Fourier-Synthesen hervor und wurden bei **5** mit einem kollektiven isotropen Auslenkungsparameter und bei **6** frei verfeinert. Die anomale Dispersion ist berücksichtigt<sup>[47]</sup>. Alle Rechnungen erfolgten mit den Programmen *SHELX-86*<sup>[45]</sup>, *CRYSTALS*<sup>[46]</sup>, *SDP*<sup>[49]</sup>, *ORTEP*<sup>[50]</sup> (siehe auch Tab. 4). Als Rechner standen eine Micro-VAX 3100 und eine VAX 11/730 zur Verfügung. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56504, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[1] I. Mitteilung: W. A. Herrmann, R. Anwander, M. Kleine, W. Scherer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1971–1979.

[2] J. M. Birmingham, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 42–44.

- [3] J. F. Duncan, F. G. Thomas, *J. Chem. Soc.* **1964**, 360–364.  
 [4] H. O. Haug, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *30*, 53–57.  
 [5] G. G. Devyatikh, G. K. Borisov, S. G. Krasnova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1972**, *203*, 110–111 [*Chem. Abstr.* **1972**, *76*, 132311f].  
 [6] G. G. Devyatikh, N. P. Chernyaev, Yu. B. Zverev, E. M. Gavrishchuk, I. V. Runovskaya, E. F. Krupnova, S. G. Chesnokova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1980**, *25*, 1168–1170 [*Chem. Abstr.* **1981**, *94*, 65787x].  
 [7] A. Hammel, W. Schwarz, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, C29–C35.  
 [8] G. B. Deacon, P. MacKinnon, R. S. Dickson, G. N. Pain, B. O. West, *Appl. Organomet. Chem.* **1990**, *4*, 439–449.  
 [9] K. Uwai, H. Nakagome, K. Takahei, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *50*, 977–979.  
 [10] K. Uwai, H. Nakagome, K. Takahei, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *51*, 1010–1012.  
 [11] K. Takahei, P. S. Whitney, H. Nakagome, K. Uwai, *J. Appl. Phys.* **1988**, *65*, 1257–1260.  
 [12] J. Weber, A. Molassioti, M. Moser, A. Stapor, F. Scholz, G. Hörcher, A. Forchel, A. Hammel, G. Laube, J. Weidlein, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *53*, 2525–2527.  
 [13] J. Weber, M. Moser, A. Stapor, F. Scholz, G. Bohnert, A. Hangleiter, A. Hammel, D. Wiedmann, J. Weidlein, *J. Crystal Growth* **1990**, *104*, 815–819.  
 [14] J. Weber, M. Moser, A. Stapor, F. Scholz, G. Hörcher, A. Forchel, G. Bohnert, A. Hammel, J. Weidlein, *J. Crystal Growth* **1990**, *100*, 467–470.  
 [15] S. D. Stults, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics* **1990**, *9*, 115–122.  
 [16] L. T. Reynolds, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, *9*, 86–92.  
 [17] J. H. Burns, W. H. Baldwin, F. H. Fink, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1916–1920.  
 [18] Z. Xie, F. E. Hahn, C. Quian, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, C12–C14.  
 [19] A. L. Wayda, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *361*, 73–78.  
 [20] W. J. Evans, R. A. Keyer, J. W. Ziller, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 87–97.  
 [21] W. J. Evans, S. L. Gonzales, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7423–7424.  
 [22] P. E. Gaivoronskii, E. M. Gavrishchuk, N. P. Chernyaev, Yu. B. Zverev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1978**, *23*, 1742–1743. [*Chem. Abstr.* **1979**, *90*, 65412p].  
 [23] G. G. Devyatikh, P. E. Gaivoronskii, E. M. Gavrishchuk, N. P. Chernyaev, Yu. B. Zverev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1980**, *25*, 1413–1414 [*Chem. Abstr.* **1989**, *93*, 178165r].  
 [24] N. P. Chernyaev, Yu. B. Zverev, E. M. Gavrishchuk, I. V. Runovskaya, S. G. Chesnokova, V. F. Kutsepin, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1982**, *27*, 1259–1261. [*Chem. Abstr.* **1983**, *98*, 34679s].  
 [25] G. Paolucci, R. D. Fischer, H. Breitbach, B. Pelli, P. Traldi, *Organometallics* **1988**, *7*, 1918–1923.  
 [26] Y. B. Zverev, I. V. Rumovskaya, S. G. Chesnokova, N. P. Chernyaev, P. E. Gaivoronskii, *Vysokochist. Veshchestva* **1988**, *6*, 141–143 [*Chem. Abstr.* **1989**, *111*, 115413q].  
 [27] E. O. Fischer, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 181–187.  
 [28] M. Kleine, Technische Universität München, unveröffentlichte Ergebnisse.  
 [29] F. W. McLafferty, D. B. Stauffer, *The Wiley/NBS Registry of Mass Spectra Data*, John Wiley and Sons, Inc., New York, **1989**, S. 129.  
 [30] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. Prashar, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, 79–90.  
 [31] W. J. Evans, M. A. Hozbor, S. G. Bott, G. H. Robinson, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1990–1993.  
 [32] H. Schumann, J. Loebel, J. Pickardt, C. Quian, Z. Xie, *Organometallics* **1991**, *10*, 215–219.  
 [33] G. B. Deacon, T. Feng, S. Nickel, M. I. Ogden, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1992**, *45*, 671–683.  
 [34] W. J. Evans, J. W. Grate, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 405–409.  
 [35] H. Schumann, E. Palamidis, J. Loebel, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *384*, C49–C52.  
 [36] M. Adam, G. Massarweh, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *405*, C33–C37.  
 [37] J. Xianglin, Z. Jialie, *J. Struct. Chem.* **1984**, *3*, 235–240.  
 [38] J.-C. Berthet, J.-F. Le Marechal, M. Nierlich, M. Lance, J. Vigner, M. Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *408*, 335–341.

- <sup>[39]</sup> W. Beeckman, J. Goffart, J. Rebizant, M. R. Spirlet, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *307*, 23–37.
- <sup>[40]</sup> Q. Shen, Y. Cheng, Y. Lin, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *419*, 293–298.
- <sup>[41]</sup> Q. Shen, M. Qi, J. Guan, Y. Lin, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *406*, 353–361.
- <sup>[42]</sup> R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751–767.
- <sup>[43]</sup> M. Tsutsui, L.-B. Chen, D. E. Bergbreiter, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 855–856.
- <sup>[44]</sup> R. Riemschneider, R. Nehring, *Monatsh. Chem.* **1959**, *90*, 568–570.
- <sup>[45]</sup> G. M. Sheldrick *SHELX-86*, Universität Göttingen, **1986**.
- <sup>[46]</sup> D. J. Watkin, P. W. Betteridge, J. R. Carruthers, *CRYSTALS User Manual*, Oxford University Computing Laboratory, Oxford, **1986**.
- <sup>[47]</sup> D. T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tab. 2.3.1, Kynoch Press, Birmingham/England, **1974**.
- <sup>[48]</sup> E. Prince, *Mathematical Technical Techniques in Crystallography*, Springer Verlag, Berlin **1982**.
- <sup>[49]</sup> B. A. Frenz, *The ENRAF-NONIUS CAD4 SDP SYSTEM*, Computing in Crystallography, DELFT University Press, Delft/Holland, **1978**.
- <sup>[50]</sup> C. K. Johnson, *ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge National Laboratories, Tennessee, **1965**.

[214/92]

## CAS-Registry-Nummern

**1a:** 10024-93-8 / **1b:** 10025-74-8 / **1c:** 13813-43-9 / **2:** 117012-90-5 /  
**3a:** 142895-66-7 / **3b:** 142895-69-0 / **3c:** 142895-70-3 / **4a:** 10099-66-8 / **4b:** 123635-44-9 / **5:** 142895-67-8 / **6:** 142895-68-9