

Flüchtige Neodym- und Yttrium-Alkoxide mit neuen sperrigen Chelatliganden

Wolfgang A. Herrmann*, Reiner Anwander und Michael Denk

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

Eingegangen am 16. April 1992

Key Words: Neodymium complexes / Yttrium complexes / Alkoxides, functionalized / Volatility / NMR, ⁸⁹Y

Complexes of the Lanthanides, III^[1]. – Volatile Neodymium and Yttrium Alkoxides with New Bulky Chelating Ligands

The synthesis of a new type of lanthanide alkoxides is described. The "clinging alcohols" HOCH*t*BuCH₂OEt (**1a**), HOCH*t*BuCH₂NEt₂ (**1b**), HOCH*t*Bu₂CH₂OEt (**1c**), and HOCH*i*Pr₂CH₂OEt (**1d**) react with Nd[N{Si(CH₃)₃]₂]₃ (**2a**) to form the corresponding homoleptic alkoxide complexes **3a–d**. The same procedure is applied to obtain the novel yttrium alkoxide

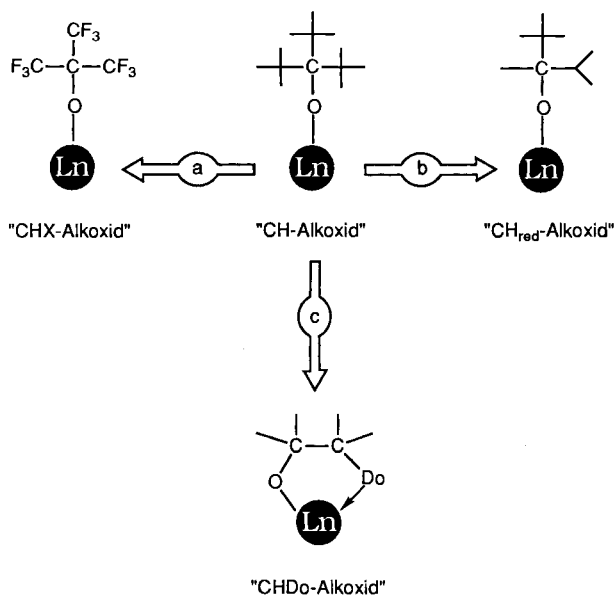
4 from the amide precursor **2b** and the alcohol **1d**. The new complexes are all very soluble in aliphatic hydrocarbons and were characterized by means of analyses and spectroscopy. The interesting property of these complexes is their remarkable volatility, the highest so far achieved for lanthanide alkoxides.

Können Alkoxide der Lanthaniden-Elemente mit den etablierten β-Diketonato-Derivaten^[2] als Vorstufen für Ln₂O₃-haltige Keramiken konkurrieren (z.B. Supraleiter, dünne Schichten, MOCVD-Technologie)^[3]? Abgeleitet von einfachen Alkoholen, sind solche Komplexe oligomer (HOCH₃, HOC₂H₅)^[4] oder clusterartig aufgebaut (HO*i*Pr, HO*t*Bu)^[5] und folglich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen unlöslich. Außerdem sind sie schwerflüchtig (Tab. 1) und damit für CVD-Zwecke ungeeignet. Sterisch anspruchsvollere Alkohole wie „H-Tritox“ (Tri-*tert*-butylmethanol) und „H-Silox“ (Tri-*tert*-butylsilanol) ergeben zwar monomere, in aliphati-

schen Kohlenwasserstoffen ausgezeichnet lösliche Systeme^[6–8], die aber nicht unzersetzt (Ln/tritox) oder überhaupt nicht (Ln/silox) bei Temperaturen <250°C in die Gasphase gebracht werden können^[6,7].

Übermäßige sterische Belastung („CH-Bulk“; Möglichkeit der β-Alkyl- und β-H-Wanderung^[6]) kann mit Hilfe unterschiedlicher Strategien abgebaut werden: a) Durch Austausch der CH₃-Gruppen im Tritox-Derivat z.B. durch Fluor-Atome (X = F; Route a, Schema 1)^[9] erhält man nach Bradley die bislang flüchtigsten Ln-Alkoxide^[10]. b) Ersatz der CH₃-Gruppen durch H-Atome ergibt Ln-Alkoxide, die in der Gasphase wahrscheinlich dimer sind (Route b)^[11]. c) Donor-(Do-)Substitution sollte durch die Möglichkeit der zusätzlichen intramolekularen Koordination (Chelateffekt, ausreichende Koordinationszahl) ebenfalls zur Stabilisierung führen. Das bisher einzige literaturbekannte „Ln-(CHDo-Alkoxid)“, das *decamere* [Y(OC₂H₄OCH₃)₃]₁₀, ist in aliphatischen Kohlenwasserstoffen unlöslich und außerdem unflüchtig^[12]. Aktuelle Arbeiten mit käuflichen „CHDo-Alkoholen“^[13] führen zu flüchtigen Alkoxiden mit den Metallzentren Bi^{III}, Cu^I, Pb^{II} und Zn^{II}^[14]. Keine ausführlichen thermischen Studien gibt es zu Komplexen, die mehrere Funktionalitäten in einem Liganden besitzen^[15].

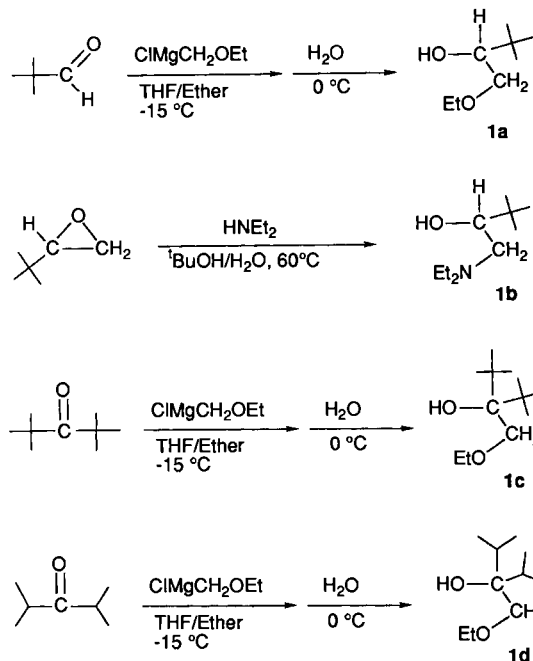
Schema 1. Modifizierung des „CH-Bulk“ im Tritox-Liganden [CHDo = aliphatisch, Donor-(N-,O-)funktionalisiert; CH_{red} = reduzierter CH-Bulk]; die vorliegende Arbeit nutzt die Route c



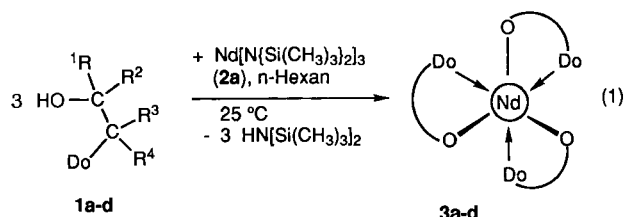
Resultate

Die von uns gewählten CHDo-Alkohole **1a–e** sind durch Donorfunktionalität und sterischen Anspruch gekennzeichnet. Sie lassen sich aus Carbonyl- oder Epoxid-Vorstufen leicht darstellen (Schema 2), destillativ reinigen (s. Exp. Teil) und in guten Ausbeuten gewinnen (50–92%); die Herstellung von **1c** erfordert aufgrund der sehr großen sterischen Beanspruchung lange Reaktionszeiten.

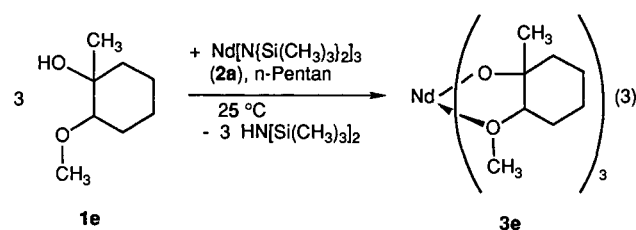
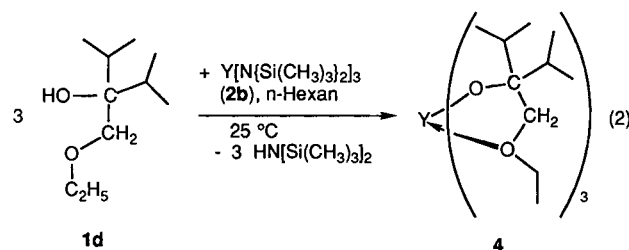
Die Nd-(CHDo-Alkoxide) **3a–d** wurden nach der „Silylamid-Route“^[7] dargestellt (Gl. 1).

Schema 2. Synthese der neuen „CHDo-Alkohole“ **1a–d**

Durch Zugabe der Alkohole **1a–d** zu der hellblauen Suspension des Neodym(III)-amids **2a** in wenig *n*-Hexan erhält man in stark exothermer Reaktion klare, blaue Lösungen. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleiben **3a–d** als blaue Öle (mehrere Stereoisomere!) zurück, die unterschiedlich schnell kristallisieren (**3c** \approx **3d** > **3a** \approx **3b**). Entsprechend ergibt die Reaktion des Yttrium(III)-amids **2b** mit dem Alkohol **1d** das Y-(CHDo-Alkoxid) als farbloses Öl, das nach ca. 12 h kristallisiert und dann schneeweiß ist (Gl. 2). Die unterschiedliche Kristallisationsgeschwindigkeit kann eine Folge des Vorliegens von Stereoisomergemischen sein. So besitzen **3a** und **3b** chirale (CHDo-Alkoxy)-Liganden, was aufgrund der dann vorliegenden diastereomeren Komplexe eine Erniedrigung der Schmelzpunkte bewirkt. Damit verbunden kann eine Erhöhung der Flüchtigkeit der Komplexe sein. Bei der Umsetzung von **2a** mit dem 1,2-substituierten Cyclohexanol **1e** in Pentan fällt das Nd-Alkoxid **3e** aus, das in Toluol und THF löslich ist (Gl. 3). Der vollständige Verlauf der Umsetzungen ist durch GC/MS-Analysen der Hexan- bzw. Pentan-Phasen und durch IR-Spektren der Rückstände belegt (keine freien Alkohole). Die neuen Alkoxide **3a–e** und **4** sind IR-spektroskopisch und elementaranalytisch identifiziert. Weiterhin wurden erstmals monomere Lanthanoid-Alkoxide massenspektrometrisch registriert. Für die Verbindungen **3c**, **3d** und **4** tritt im FI-Massenspektrum neben dem Peak des Molekül-Ions ein Peak eines Fragment-Ions als Basis-Peak auf, das durch Abspaltung einer *tert*-Butyl- (**3c**, $m/z = 688$) bzw. einer Isopropyl-Gruppe (**3d**, $m/z = 618$; **4**, $m/z = 565$) entsteht. Die weniger flüchtigen Alkoxide **3a** und **3b** zeigen im EI-Massenspektrum neben den Peaks der typischen Fragment-Ionen monomerer Systeme zusätzlich einen um 24 Masseinheiten erhöhten Peak für das Molekül-Ion. Wahrscheinlich finden



1,3	a	b	c	d
R ¹	H	H	C(CH ₃) ₃	CH(CH ₃) ₂
R ²	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	CH(CH ₃) ₂
R ³	H	H	H	H
R ⁴	H	H	H	H
Do	OC ₂ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₂	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅



hier während der Aufheizphase Reaktionen in Substanz statt.

Sämtliche neuen Alkoxid-Komplexe können unzerstört und zügig sublimiert werden, **3b–d** und **4** sogar in den Temperaturbereichen der bekannten β -Diketonato-Komplexe. Tab. 1 gibt die Sublimationstemperaturen von **3a–d**, **4** und einiger ausgewählter, in der Literatur beschriebener Verbindungen wieder. Das Alkoxid Nd(OC*t*Pr₂CH₂OEt)₃ (**3d**) sublimiert bereits bei 115 °C im dynamischen Vakuum (10^{-3} mbar) und besitzt damit die niedrigste Sublimationstemperatur, die bisher für Lanthanoid-Alkoxide beschrieben ist. Der Austausch von Neodym gegen das kleinere und leichtere Yttrium bewirkt eine weitere Senkung der Sublimationstemperatur: **4** sublimiert unzerstört ab 95 °C bei 10^{-3} mbar (Tab. 1). Der strukturelle Aufbau von **3c**, **d** und **4** ist wohl vergleichbar mit dem des *O*, *P*-Chelatkomplexes Ln(OC*t*Bu₂CH₂PMe₂)₃ (Ln = Nd, Y)^[18]. Sterische Fixierung der Donorfunktionalität durch Anellierung (Beispiel **3e**) resultiert in geringerer Flüchtigkeit (>230 °C/ 10^{-3} mbar). Ähnliches Sublimationsverhalten besitzen monomere homoleptische Lanthanoid-Phenoxide^[19].

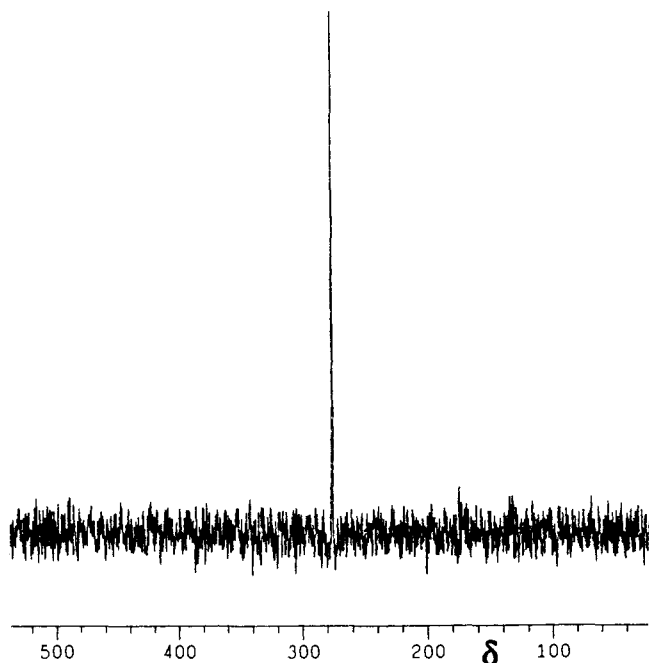
Tab. 1. Sublimationstemperaturen ausgewählter Lanthanoid-Alkoxide

Verbindung	Subl.-P. [°C] (10 ⁻³ mbar)	Lit.
Y ₅ O(OiPr) ₁₃	> 220 ^[a]	[5]
„La(OtBu) ₃ “ ^[c]	280 ^[b]	[16]
La(OCMe ₂ iPr) ₃	135	[11]
La(OCMeEtPr) ₃	150	[11]
[Nd(OCHtBu) ₃] ₂	175	[7]
Nd(OCtBu) ₃	150 (Zers.)	[7]
Ln[OCH(CF ₃) ₂] ₃ · 2 NH ₃	120–140 (Dest.)	[17]
Y[OCMe(CF ₃) ₂] ₂ · x Et ₂ O	75–100 ^[a]	[10]
Y ₂ [[OCMe(CF ₃) ₂] ₃] _n	110–120 ^[d]	[10]
Nd(OCHtBuCH ₂ OEt) ₃ (3a)	175	diese Arbeit
Nd(OCHtBuCH ₂ NEt ₂) ₃ (3b)	150	diese Arbeit
Nd(OCtBu ₂ CH ₂ OEt) ₃ (3c)	125	diese Arbeit
Nd(OCiPr ₂ CH ₂ OEt) ₃ (3d)	115	diese Arbeit
Y(OCiPr ₂ CH ₂ OEt) ₃ (4)	95	diese Arbeit

[a] 10⁻² Torr. — [b] 10⁻⁴ Torr. — [c] x ≈ 0,3; 10⁻² Torr. — [d] Zweikernige Spezies im Massenspektrum; 10⁻² Torr.

⁸⁹Y-NMR-Spektroskopie

Der Yttrium-Komplex **4** reflektiert aufgrund der Größe des Metallzentrums nicht nur das thermische Verhalten von Alkoxid-Komplexen der „späten“ Lanthanoid-Metalle, sondern ermöglicht wegen seiner Zugänglichkeit für die ⁸⁹Y-NMR-Spektroskopie zusätzliche Strukturaussagen. Als typisch für den Kern ⁸⁹Y in Verbindungen unterschiedlichen Aggregationsgrades und unterschiedlicher Symmetrie gelten generell besonders lange Relaxationszeiten^[20]. Wir teilen diese verbreitete Auffassung nicht: Für ein Molekül wie **4** mit relativ hoher Symmetrie (YO₆-Gerüst) und relativ kleiner Molekülgröße waren eine Akquisitionszeit von ca. 2 s und ein Delay von 4.0 s ausreichend. Das ⁸⁹Y-NMR-Spektrum (C₆D₆) weist ein einzelnes scharfes Signal auf (Abb. 1, Tab. 2), gleichbedeutend mit dem Vorliegen einer einheitli-

Abb. 1. ⁸⁹Y-NMR-Spektrum von **4** (Daten vgl. Exp. Teil)

chen Verbindung und einer einzigen chemischen Umgebung für das Y-Atom. Die Verschiebung von $\delta = 277.1$ legt aber einen starken Unterschied im strukturellen Aufbau im Vergleich zu [Y(OCH₂CH₂OMe)₃]₁₀ (**5**; $\delta = 134.5$) nahe^[21]. Die extreme Tieffeldverschiebung des ⁸⁹Y-NMR-Signals in **4** ist nicht primär auf den niedrigen Oligomerisierungsgrad in Lösung zurückzuführen [vgl. Y₅O(OiPr)₁₃ (**6**), $\delta = 217.7$ und $\delta = 214.0$ ^[21]; Y(OCMeEtPr)₃ (**7**), $\delta = 45.6$ ^[11]] als vielmehr auf den Einfluß der Donorgruppen [vgl. Y₃(OtBu)₉(tBuOH)₂ (**8**), $\delta = 166.8$ ^[11]; Y(OSiMe₂tBu)₃(THF)₃ (**9**), $\delta = 266.6$ ^[21]]. Da **9** monomer ist^[22], sollte **4** aufgrund der ähnlichen Ligandensphäre (3 Alkoxy- bzw. Siloxy- und 3 Donor-Gruppen) und der nahezu identischen ⁸⁹Y-NMR-Verschiebung ebenfalls als einkerniger, verzerrt oktaedrisch koordinierter Komplex vorliegen. Weiterhin bestätigt ein ¹³C-NMR-Experiment, daß nur eine Art von Alkoxy-Liganden, nämlich terminale, vorliegen (ein Signal für das quartäre C-Atom am Alkoxy-O-Atom bei $\delta = 78.1$).

Tab. 2. ⁸⁹Y-NMR-Daten (δ -Werte) ausgewählter Alkoxid- und Siloxid-Komplexe^[a]

Verbindung	δ	Temp. [°C]	Solvens	Lit.
Y(OCiPr ₂ CH ₂ OEt) ₃ (4)	277.1	35	C ₆ D ₆	diese Arbeit
[Y(OCH ₂ CH ₂ OMe) ₃] ₁₀ (5)	134.5	23	C ₆ D ₅ CD ₃	[21]
Y ₅ O(OiPr) ₁₃ (6)	217.7, 23		C ₆ D ₆	[21]
	214.0			
Y(OCMeEtPr) ₃ (7)	45.6	37	C ₆ D ₆	[11]
Y ₃ (OtBu) ₉ (tBuOH) ₂ (8)	166.8	37	C ₆ D ₆	[11]
Y(OSiMe ₂ tBu) ₃ (THF) ₃ (9)	266.6	23	CDCl ₃	[21]

[a] Externer Standard 3 N YCl₃-Lösung in D₂O.

Aussichten

Die neuen Alkoxid-Komplexe bieten sich wegen ihrer einfachen Zugänglichkeit und wegen der vorteilhaften Flüchtigkeitsdaten als Alternative zu den β -Diketonato-Komplexen bei der Gasphasenabscheidung von Lanthanoidoxiden an, zumal durch weitere Abänderung der Merkmalskombination „sterische Beanspruchung/Donorfunktionalität/Konfiguration/Molmasse“ die Flüchtigkeit optimierbar erscheint. Auch darf man die neuen Systeme aufgrund ihrer guten Löslichkeit in organischen Lösemitteln (*n*-Hexan, Diethylether, THF, Toluol) als Kandidaten für den Sol-Gel-Prozeß einstufen.

Wir danken der Firma Osram GmbH für großzügige Unterstützung dieser Arbeit, ferner Herrn M. Barth und Frau I. Liß für die Durchführung der Mikroanalysen, Herrn apl. Prof. F. R. Kreißl und Frau I. Werner danken wir für die Aufnahme der Massenspektren, Prof. D. C. Bradley (London) und Prof. K. G. Caulton (Bloomington) für persönliche Mitteilungen (Ref.^[10] bzw. ^[21]). Besonderer Dank gilt Dipl.-Chem. R. W. Fischer für die Bereitstellung der Ligandenvorstufe *tert*-Butyloxiran, hergestellt nach Ref.^[28].

Experimenteller Teil

Die hier beschriebenen Neodym- und Yttrium-Komplexe sind extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Alle Reaktionen wurden unter Reinst-Argon und unter Einsatz der für die Lanthanoid-Chem-

mie etablierten Arbeitstechnik durchgeführt (Schlenk-, Hochvakuum-, Glove-Box-Technik, <1 ppm O₂, <0.1 ppm H₂O)^[1]. Die verwendeten Lösungsmittel Ether, THF, *n*-Hexan und Toluol wurden über Na/K/Benzophenon getrocknet und bei Gebrauch im Hochvakuum über 4-Å-Molekularsieb bzw. Na/K-Legierung umkondensiert. Die Silylamine **2a** und **2b**^[7] sowie das Grignard-Reagens CiMgCH2OEt^[23] wurden literaturgemäß synthetisiert. Die Substanzen Pivalaldehyd, Di-*tert*-butylketon und Diisopropylketon wurden von der Fa. Aldrich bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Darstellung der „CHDo-Alkohole“ **1a–d** erfolgte in Anlehnung an Literaturvorschriften für ähnliche Verbindungen^[24–27], vgl. Schema 2. *tert*-Butyloxiran wurde durch Oxidation von 3,3-Dimethyl-1-buten mit einer Mischung aus H₂O₂/CH₃ReO₃ in *tert*-Butylalkohol bereitet^[28]. – Die Mikroanalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts durchgeführt. Die IR-Spektren wurden, falls nicht anders angegeben, als Nujol-Filme zwischen CsI-Platten aufgenommen (Nicolet 5 DX-FT, Perkin-Elmer 283B). IR-Banden im Nujol-Bereich wurden nicht berücksichtigt. Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden mit der EI- (VARIAN-MAT 311A; 70 eV, 3 kV) und mit der CI- und FI-Methode (VARIAN-MAT 90; 50 eV, 4 kV, 8 kV am Faden) durchgeführt. – *NMR-Spektren*: Die ¹H-NMR-Spektren der Alkoxy-Liganden wurden bei 25°C mit einem CW-NMR-Spektrometer JEOL-JNM 60 aufgenommen (δ-Werte). Die Untersuchung von **4** (⁸⁹Y, ¹³C) erfolgte mit einem FT-NMR-Spektrometer JEOL-JMN-GX 400. Dazu wurde die Probe in einer Glove-Box in ein 10-mm-Röhrchen übergeführt und im Hochvakuum entgast und das Röhrchen zugeschmolzen. Das verwendete C₆D₆ wurde durch eintägiges Rühren über Na/K-Legierung getrocknet, in einen Kolben mit Teflon-Spindelhahn umkondensiert und in einer Glove-Box aufbewahrt. Für die ⁸⁹Y-NMR-Messung diente eine 3 N YCl₃-Lösung in D₂O als externer Standard. Die Probenkonzentration betrug ca. 0.5 g/3 ml C₆D₆ (ca. 0.27 N). Meßparameter (⁸⁹Y): 35°C, Pulsdauer 6.0 µs, Akquisitionszeit 2.182 s, Delay 4.0 s, 65 536 Datenpunkte, Frequenzbreite des Fensters 15015.0 Hz, Pulsdelay 26.7 µs, 530 Scans, Meßfrequenz 19.5948 MHz.

1) *1-Ethoxy-3,3-dimethyl-2-butanol (1a)*: Ca. 70.0 ml (45.0 mmol) CiMgCH2OC2H5-THF-Lösung werden bei –25°C in einem kühlbaren Schlenk-Rohr vorgelegt. Dann werden bei –15°C 4.00 ml (3.17 g, 36.0 mmol) Pivalaldehyd, mit Ether ergänzt auf 20 ml, innerhalb von 30 min zugetropft. Für die später erfolgende Trennung der organischen und wäßrigen Phase ist die Verwendung von Ether vorteilhaft, da sich THF gut mit Wasser mischt. Eine GC/MS-Analyse zeigt nach 2 h schon vollständige Umsetzung an. Nach Erwärmen der Reaktionslösung von –15°C auf –5°C wird auf 50 g Eis gegossen. Danach wird soviel ges. NH₄Cl-Lösung zugegeben, bis sich gerade alles löst. Die organische Phase wird mit je 30 ml ges. NaHCO₃-Lösung und zweimal eiskaltem Wasser gewaschen, und die vereinigten Wasserphasen werden nochmals mit Ether gewaschen. Danach werden die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄ getrocknet. Fraktionierende Destillation liefert 4.80 g (92%) **1a**, Sdp. 88°C/55 mbar. – IR (in Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3592 cm⁻¹ s, 3490 (br.) s, 2957 vs, 2910 vs, 2869 vs, 1480 s, 1459 m, 1386 s, 1365 s, 1323 m, 1288 m, 1243 m, 1215 m, 1187 m, 1173 m, 1131 vs, 1111 vs, 1093 vs, 1069 (sh) m, 1035 w, 1013 s, 1001 m, 983 w, 943 m, 927 m, 901 m, 860 w, 762 w, 668 w, 574 (br.) w, 532 (br.) w. – MS (EI), *m/z* (%): 146 (100) [M⁺], 130 (19) [M⁺ – CH₄], 100 (6) [M⁺ – HOC₂H₅], 89 (20) [M⁺ – C₄H₉], 87 (52) [M⁺ – CH₂OC₂H₅]. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 0.83 (s, 9H), 1.17 (t, 3H), 2.34 (br., 1H), 3.21–3.85 (m, 5H).

2) *1-Diethylamino-3,3-dimethyl-2-butanol (1b)*: 6.50 g (66.0 mmol) 2-*tert*-Butyloxiran werden zusammen mit einem Gemisch aus 20 ml

*t*BuOH und 5 ml H₂O in einem 100-ml-Zweihalsrundkolben vorgelegt. Bei 0°C werden 9.00 ml (123 mmol) Diethylamin zugetropft. Da bei dieser Temp. noch keine Umsetzung (GC/MS-Analyse) erfolgt, wird die Reaktionslösung 24 h bei 60°C gerührt. Durch fraktionierende Destillation (65°C/15 mbar) erhält man 8.00 g (70%) **1b**. – IR (in Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3424 cm⁻¹ s, 3226 (sh) m, 2969 vs, 2937 (sh) vs, 2906 vs, 2872 vs, 2844 vs, 2819 vs, 2728 m, 2649 m, 1683 m, 1479 vs, 1465 vs, 1459 vs, 1413 s, 1387 vs, 1373 s, 1363 vs, 1351 s, 1331 s, 1299 s, 1269 m, 1247 s, 1217 (sh) s, 1201 vs, 1159 s, 1091 vs, 1063 vs, 1013 s, 981 w, 967 w, 945 s, 929 m, 909 w, 863 m, 813 w, 805 w, 787 m, 744 m, 575 (br) m, 499 (br) m, 447 w, 403 w. – MS (EI), *m/z* (%): 173 (4) [M⁺], 158 (3) [M⁺ – CH₃], 116 (45) [M⁺ – C₄H₉], 87 (14) [M⁺ – CH₂N(C₂H₅)₂], 86 (100) [CH₂N(C₂H₅)₂]⁺, 58 (27) [C₄H₁₀]⁺.

C₁₀H₂₃NO (173.3) Ber. C 69.31 H 13.38 N 8.08

Gef. C 69.72 H 13.14 N 8.18

3) *3-Ethoxymethyl-2,2,4,4-tetramethyl-3-pentanol (1c)*: Ca. 70.0 ml (44.0 mmol) CiMgCH2OC2H5-THF-Lösung werden bei –25°C in einem kühlbaren Schlenk-Rohr vorgelegt. Dann werden bei –15°C 5.00 g (35.0 mmol) Di-*tert*-butylketon, mit Ether ergänzt auf 30 ml, sehr langsam zugetropft. Die Reaktion wird GC/MS-analytisch verfolgt. Nach 4stdg. Reaktionszeit liegt das Produkt/Keton-Verhältnis bei 1:16.5. Nach 93stdg. Rühren, währenddessen die Reaktionsmischung kontinuierlich auf –5°C erwärmt wird, beträgt das Verhältnis 1.1:1. Die Reaktion wird durch Ausgießen auf 50 g Eis gestoppt. Es wird so viel ges. NH₄Cl-Lösung zugegeben, bis sich alles löst. Dann wird die organische Phase mit je 30 ml ges. NaHCO₃-Lösung und zweimal mit eiskaltem Wasser gewaschen. Die vereinigten Wasserphasen werden nochmals mit 50 ml Ether gewaschen und die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄ getrocknet. Destillation bei 68°C/4 mbar liefert **1c** als farblose Flüssigkeit, Ausb. 3.50 g (50%). – IR (in Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3548 cm⁻¹ vs, 3538 vs, 2963 vs, 2926 vs, 2879 vs, 1686 m, 1491 vs, 1480 vs, 1466 s, 1460 s, 1447 s, 1393 vs, 1382 vs, 1369 vs, 1326 vs, 1277 s, 1217 vs, 1174 m, 1132 (sh) vs, 1111 vs, 1071 vs, 1071 vs, 1054 vs, 1029 s, 1007 s, 976 m, 949 s, 921 s, 900 s, 878 s, 871 w, 817 w, 802 w, 777 w, 694 w, 669 w, 651 w, 582 w, 537 m, 478 m, 450 m, 433 m, 418 m. – MS (EI), *m/z* (%): 145 (18) [M⁺ – C₄H₉], 127 (2) [M⁺ – C₄H₉ – H₂O], 99 (26) [M⁺ – C₄H₉ – HOC₂H₅], 87 (27) [M⁺ – C₄H₉ – C₄H₈], 69 (5) [M⁺ – C₄H₉ – C₄H₈ – H₂O], 57 (100) [C₄H₇]⁺. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.05 (s, 18H), 1.23 (t, 3H), 2.80 (br., 1H), 3.00 (s, 2H), 3.50 (q, 2H).

C₁₂H₂₆O₂ (202.3) Ber. C 71.23 H 12.95 Gef. C 71.13 H 13.13

4) *3-Ethoxymethyl-2,4-dimethyl-3-pentanol (1d)*: In einem kühlbaren Schlenk-Rohr werden ca. 65.0 ml (60.0 mmol) CiMgCH2OC2H5-THF-Lösung bei –20°C vorgelegt. Bei –15°C werden unter kräftigem Rühren 8.50 ml (6.80 g, 59.5 mmol) Diisopropylketon, mit Ether ergänzt auf 35 ml, innerhalb von 1 h zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wird weiterhin 48 h bei dieser Temp. gerührt, wobei ein weißer Niederschlag entsteht und das Keton vollständig umgesetzt wird (GC/MS-Analyse). Innerhalb von 4 h läßt man die Reaktionsmischung auf –5°C erwärmen und gießt dann auf 75 ml Eis. Es wird so viel ges. NH₄Cl-Lösung hinzugegeben, bis zwei klare Phasen vorliegen. Die organische Phase wird mit je 30 ml ges. NaHCO₃-Lösung und zweimal mit eiskaltem Wasser gewaschen. Die vereinigten Wasserphasen werden mit 50 ml Ether gewaschen und die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄ getrocknet. Vorsichtige fraktionierende Destillation bei 53°C/1 mbar (*Badtemp. max.* 60°C, sonst Dehydratisierung!) liefert 8.80 g (85%) **1d**. – IR (in Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3615 cm⁻¹ (sh) m, 3556 s, 3529 s, 3496 s, 3194 w, 2975 vs, 2877 vs, 2813 s, 2728 m, 2002 w, 1711 w, 1470 vs, 1454 (sh) s, 1409 (sh) s, 1383 vs, 1346 s, 1327 s, 1303 s,

1279 s, 1176 s, 1158 s, 1113 vs, 1060 s, 1038 s, 1015 s, 977 vs, 956 s, 919 s, 885 s, 834 m, 802 w, 731 w, 705 m, 628 m, 609 m, 562 m, 535 m, 503 m, 493 m, 448 m. – MS (EI), m/z (%): 156 (15) [$M^+ - H_2O$], 141 (54) [$M^+ - H_2O - CH_3$], 131 (31) [$M^+ - C_3H_7$], 113 (100) [$M^+ - H_2O - C_3H_7$].

$C_{10}H_{22}O_2$ (174.3) Ber. C 68.92 H 12.72 Gef. C 68.83 H 12.83

5) *2-Methoxy-1-methylcyclohexanol* (**1e**): In einem 100-ml-Dreihalsrundkolben werden 16.8 ml (50.0 mmol) 2.97 M (23proz., $d = 1.01$) Methylmagnesiumchlorid-Lösung in THF vorgelegt. Zu dieser fast schwarzen Lösung werden bei 0°C unter starkem Rühren innerhalb von 30 min 5.00 g (4.90 ml, 39.0 mmol) 2-Methoxycyclohexanon, mit Ether ergänzt auf 30 ml, getropft. Zu Beginn der Reaktion beobachtet man leichte Gasentwicklung. Nach Ende der Zugabe wird noch 1 h bei 0°C und 1 h bei Raumtemp. gerührt (nach ca. 1.5stdg. Reaktionszeit hat sich ein weißer, voluminöser Niederschlag gebildet). Danach wird das Reaktionsgemisch auf 50 ml Eis gegossen und ges. NH_4Cl -Lösung zugegeben, bis sich alles gelöst hat. Die wäßrige Phase wird mit 50 ml Ether extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden danach mit je 30 ml ges. $NaHCO_3$ -Lösung und eiskaltem Wasser gewaschen. Anschließend wird die Produktlösung noch 48 h mit $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird bei > 30 mbar und Raumtemp. entfernt und der Rückstand fraktionierend destilliert. Bei 44°C/1 mbar (Badtemp. max. 55°C) erhält man 4.00 g (72%) **1e**. – IR (in Substanz): $\tilde{\nu} = 3568$ (sh) $m\ cm^{-1}$, 3488 s, 2962 (sh) s, 2937 vs, 2863 vs, 2824 s, 1454 s, 1391 m, 1373 s, 1359 s, 1345 m, 1319 m, 1302 s, 1261 m, 1242 w, 1228 m, 1197 s, 1167 vs, 1141 (sh) s, 1100 vs, 1074 (sh) m, 1058 m, 1033 w, 1015 s, 992 m, 980 m, 969 (sh) w, 943 vs, 927 s, 911 m, 894 w, 868 w, 857 m, 847 m, 838 (sh) w, 799 w, 745 w, 668 w, 621 w, 579 m, 542 w, 505 w, 463 m, 435 m. – MS (EI), m/z (%): 144 (3) [M^+], 126 (16) [$M^+ - H_2O$], 111 (25) [$M^+ - H_2O - CH_3$], 79 (100) [$C_6H_7^+$].

$C_8H_{16}O_2$ (144.2) Ber. C 66.63 H 11.18 Gef. C 66.75 H 11.30

6) *Tris(1-ethoxy-3,3-dimethyl-2-butanolato)neodym(III)* (**3a**): In einer Glove-Box werden 0.86 g (1.38 mmol) **2a** und 0.61 g (4.17 mmol) **1a** zusammen in einen 100-ml-Rundkolben gegeben. Bei Zugabe des Amids **2a** zum Alkohol erhält man eine tiefviolette Suspension unter stark exothermer Reaktion. Es werden sofort 30 ml Hexan in einer Hochvakuum-Apparatur zukondensiert, wobei fast alles in Lösung geht. Anschließend wird 22 h bei Raumtemp. gerührt. Von dem leichten, samtigen, weißen Niederschlag wird abfiltriert. Das Lösungsmittel wird vom blauviolettten Filtrat im Vakuum (1 mbar) entfernt. Nach 2stdg. Trocknen bei 10^{-4} mbar erhält man **3a** als blauen, hochviskosen Rückstand; Ausb. 0.79 g (quant.). – IR: $\tilde{\nu} = 1384\ cm^{-1}$ vs, 1361 s, 1341 m, 1302 m, 1198 m, 1170 m, 1132 vs, 1108 vs, 1060 vs, 1013 s, 995 m, 974 m, 934 (sh) m, 926 s, 906 m, 890 (sh) m, 856 w, 841 w, 802 w, 772 m, 749 m, 669 w, 628 w, 588 m, 548 m, 514 w, 487 w, 466 w, 375 m, 325 m. – MS (EI, bzgl. ^{142}Nd), m/z (%): 601 (3) [$M^+ + 24$], 502 (0.3) [$M^+ - C_4H_9 - H_2O$], 432 (0.2) [$M^+ - OR$], 146 (100) [HOR^+].

$C_{24}H_{51}NdO_6$ (579.9) Ber. C 49.71 H 8.86 Gef. C 49.71 H 9.26

7) *Tris(1-diethylamino-3,3-dimethyl-2-butanolato)neodym(III)* (**3b**): In einer Glove-Box werden 0.90 g (1.44 mmol) **2a** in einen 100-ml-Rundkolben gewogen. Es werden 30 ml frisch umkondensiertes Hexan hinzupipettiert, und es wird 5 min gerührt. Zu dieser hellblauen Suspension werden 0.75 g (4.33 mmol) **1b** getropft. Die Suspension klärt während der Zugabe zu einer blauviolettten Lösung auf. Nach 40stdg. Rühren bei Raumtemp. hat die Farbe nach Blauviolett umgeschlagen; es liegt immer noch eine klare Lösung vor. Das Hexan wird im Vakuum (1 mbar) entfernt und der hochviskose Rückstand 4 h im Vakuum (10^{-3} mbar) getrocknet; Ausb. 0.95 g (quant.). – IR: $\tilde{\nu} = 1384\ cm^{-1}$ vs, 1340 s, 1305 m, 1289 m,

1217 (sh) m, 1204 s, 1190 m, 1156 s, 1133 (sh) s, 1113 vs, 1089 vs, 1051 s, 1035 s, 1020 s, 1008 s, 968 m, 935 m, 927 m, 908 s, 875 m, 846 w, 820 w, 782 m, 750 m, 628 m, 593 s, 555 m, 521 m, 488 w, 459 m, 430 m, 405 m, 387 m. – MS (EI), m/z (%): 682 (1) [$M^+ + 24$], 601 (0.2) [$M^+ - C_4H_9$], 486 (1) [$M^+ - OR$], 86 (100) [$HOR^+ - C_4H_9 - C_2H_6$]. – MS (FI), m/z (%): 876 (100) [$M^+ + 3\ HNet_2$].

$C_{30}H_{66}N_3NdO_3$ (661.1) Ber. C 54.50 H 10.06 N 6.36

Gef. C 55.17 H 10.31 N 6.39

8) *Tris(3-ethoxymethyl-2,2,4,4-tetramethyl-3-pentanolato)neodym(III)* (**3c**): 0.81 g (1.30 mmol) **2a** werden in einer Glove-Box in einen 100-ml-Rundkolben gewogen. Mit einer Pipette werden 30 ml frisch umkondensiertes Hexan hinzugegeben. Die hellblaue Suspension wird 5 min gerührt. Dann werden 0.79 g (3.90 mmol) **1c** zugetropft. Während der Alkohol-Zugabe beobachtet man Aufklaren der Suspension zu einer blauviolettten Lösung. Nach 25stdg. Rühren bei Raumtemp. ist die Lösung immer noch klar und die Farbe unverändert. Das Reaktionsgefäß wird aus der Glove-Box genommen und das Lösungsmittel im Vakuum (1 mbar) entfernt. Die Hexan-Phase enthält gemäß GC/MS-Analyse nur freies Amin. Der hellblaue, ölige Rückstand wird 2 h im Vakuum (10^{-3} mbar) getrocknet. Die Verbindung wird innerhalb von ca. 12 h in der Glove-Box fest und kann bei $125^\circ C/10^{-3}$ mbar unzersetzt als hellblaue Verbindung sublimiert werden; Ausb. 0.95 g (quant.). – IR: $\tilde{\nu} = 1410\ cm^{-1}$ m, 1385 vs, 1364 vs, 1301 m, 1281 m, 1271 (sh) m, 1226 (sh) m, 1213 m, 1170 m, 1133 (sh) s, 1107 vs, 1072 vs, 1060 vs, 1013 vs, 956 (sh) s, 946 (sh) s, 940 vs, 913 s, 900 s, 864 m, 830 w, 821 w, 801 w, 776 w, 678 w, 670 (sh) w, 608 vs, 571 m, 540 w, 487 m, 474 (sh) m, 442 m, 407 vs, 380 s, 285 w, 265 w. – MS (EI), m/z (%): 688 (0.3) [$M^+ - C_4H_9$], 545 (0.3) [$M^+ - OR$], 57 (100) [$C_4H_9^+$]. – MS (FI), m/z (%): 688 (100) [$M^+ - C_4H_9$], 145 (70) [$HOR^+ - C_4H_9$]. – MS (CI), m/z (%): 745 (11) [M^+], 688 (45) [$M^+ - C_4H_9$], 545 (40) [$M^+ - OR$], 201 (1) [OR^+], 185 (86) [$OR^+ - CH_3$], 145 (74) [$ROH^+ - C_4H_9$], 129 (100) [$ROH^+ - C_4H_9 - CH_3$].

$C_{36}H_{75}NdO_6$ (748.2) Ber. C 57.79 H 10.10

Gef. C 58.62 H 10.35

9) *Tris(3-ethoxymethyl-2,4-dimethyl-3-pentanolato)neodym(III)* (**3d**): In einer Glove-Box werden 0.53 g (0.85 mmol) **2a** in einen 50-ml-Rundkolben gewogen. Frisch umkondensiertes *n*-Hexan wird in der Glove-Box auf $-35^\circ C$ gekühlt und dann zu **2a** gegeben (25 ml). Zu der hellblauen Suspension werden vorsichtig 0.47 g (2.67 mmol) **1d** getropft. Die Reaktionsmischung klärt sich schon während des Zutropfens vollständig zu einer blauviolettten Lösung auf. Die Lösung wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt (1 mbar) und der ölige Rückstand noch 4 h im Hochvakuum (10^{-3} mbar) getrocknet. Die Hexan-Phase enthält gemäß GC/MS-Analyse nur freies Amin. **3d** kann ab $115^\circ C/10^{-3}$ mbar rückstandlos und unzersetzt sublimiert werden; Ausb. 0.55 g (quant.). – IR: $\tilde{\nu} = 1456\ cm^{-1}$ vs, 1406 m, 1335 m, 1314 m, 1298 m, 1272 m, 1251 m, 1208 s, 1183 s, 1156 s, 1105 vs, 1066 vs, 1036 (sh) vs, 1017 vs, 1005 vs, 959 s, 947 s, 935 s, 914 s, 891 s, 884 (sh) m, 850 w, 842 w, 829 w, 816 w, 801 w, 739 m, 718 m, 676 m, 639 w, 624 w, 589 w, 562 m, 546 m, 529 m, 509 m, 485 m, 474 m, 455 m, 418 m. – MS (FI), m/z (%): 618 (100) [$M^+ - C_3H_7$].

$C_{30}H_{63}NdO_6$ (664.1) Ber. C 54.26 H 9.56

Gef. C 55.67 H 10.15

10) *Tris(3-ethoxymethyl-2,4-dimethyl-3-pentanolato)yttrium(III)* (**4**): In einer Glove-Box werden zu 1.03 g (1.81 mmol) **2b**, suspendiert in 30 ml *n*-Hexan (frisch umkondensiert, $-35^\circ C$), 0.94 g (5.37 mmol) **1d** getropft. Die resultierende farblose Lösung wird 40 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum (1 mbar) entfernt und der hochviskose Rückstand im Hochvakuum

(10^{-3} mbar) 5 h getrocknet. Dieser kristallisiert innerhalb von ca. 12 h analysenrein aus und kann bei $>95^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ mbar sublimiert werden; Ausb. 1.10 g (quant.). — IR: $\tilde{\nu} = 1411\text{ cm}^{-1}$ m, 1366 s, 1336 m, 1316 m, 1297 m, 1264 m, 1184 s, 1164 s, 1107 vs, 1092 (sh) s, 1081 (sh) m, 1059 vs, 1032 vs, 1007 (sh) m, 959 s, 939 s, 921 (sh) m, 893 m, 884 m, 836 w, 801 w, 744 w, 680 w, 655 m, 637 m, 609 w, 553 w, 525 m, 479 m, 469 (sh) m, 458 m, 433 m, 422 (sh) m, 385 w, 356 w, 325 m. — MS (FI), m/z (%): 609 (16) $[\text{M}^+]$, 565 (100) $[\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7]$, 113 (3) $[\text{ROH}^+ - \text{CH}_2\text{OEt}]$. — ^{13}C -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 79.1$ (t, 1C), 78.1 (s, 1C), 67.8 (t, 1C), 35.5 (d, 2C), 18.7 (q, 2C), 18.4 (q, 2C), 14.1 (q, 1C).

$\text{C}_{30}\text{H}_{63}\text{O}_6\text{Y}$ (609.0) Ber. C 59.16 H 10.43
Gef. C 58.86 H 10.52

11) *Tris(2-methoxy-1-methylcyclohexanolato)neodym(III)* (**3e**): 0.92 g (1.47 mmol) **2a** werden in einer Glove-Box in einen 100-ml-Rundkolben gewogen und in kaltem (-35°C) Pentan (30 ml) suspendiert. Dazu werden 0.64 g (4.44 mol) Alkohol **1e** getropft. Die Suspension klärt schon während des Zutropfens zu einer blauvioletten Lösung auf. Anschließend wird bei Raumtemp. gerührt. Nach ca. 4 h ist die Lösung grünlich gefärbt und nach ca. 9 h hat sich in der grünen Lösung ein voluminöser, heller Niederschlag gebildet. Nach insgesamt 48stdg. Rühren läßt man den Rückstand absetzen, filtriert die überstehende grünviolette Lösung ab, wäscht den Rückstand mit Pentan und trocknet diesen 5 h bei 10^{-3} mbar. Zurück bleibt **3e** als ein bläuliches, fast weißes Pulver [0.80 g (95%)], das rückstandslos mit hellblauer Farbe sublimiert werden kann ($>230^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ mbar). — IR: $\tilde{\nu} = 1269\text{ cm}^{-1}$ (sh) m, 1261 m, 1223 m, 1204 w, 1184 m, 1168 m, 1138 m, 1112 (sh) m, 1091 s, 1078 m, 1067 m, 1055 m, 1035 m, 1013 m, 1004 m, 994 m, 978 m, 965 m, 951 m, 942 m, 934 m, 903 w, 862 w, 847 w, 833 w, 808 w, 749 w, 737 w, 668 w, 630 w, 583 w, 567 w, 538 w, 484 w, 466 w, 419 w, 495 w, 365 w, 360 w. — Es kann kein einheitliches Massenspektrum beobachtet werden (temperaturabhängig!); neben dem Peak des monomeren Molekül-Ions bei m/z 570 treten hauptsächlich Fragmente des dimeren Molekül-Ions auf, z. B. bei m/z 999 $[2\text{M}^+ - \text{OR}]$.

$\text{C}_{24}\text{H}_{45}\text{NdO}_6$ (573.9) Ber. C 50.23 H 7.90 Gef. C 51.44 H 8.20

- [1] II. Mitteilung: W. A. Herrmann, R. Anwander, M. Kleine, K. Öfele, J. Riede, W. Scherer, *Chem. Ber.* **1991**, *125*, 2391–2397, voranstehend.
- [2] [2a] K. J. Eisentraut, R. E. Sievers, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5254–5256. — [2b] C. S. Springer, Jr., D. W. Meek, R. E. Sievers, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1105–1110. — [2c] J. E. Sicre, J. T. Dubois, K. J. Eisentraut, R. E. Sievers, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3476–3481. — [2d] R. E. Sievers, J. E. Sadlowski, *Science* **1978**, *201*, 217–223. — [2e] K. J. Eisentraut, R. E. Sievers, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 1931–1936. [2f] H. R. Brunner, B. J. Curtis, *J. Therm. Anal.* **1978**, *5*, 111–115. — [2g] T. Ozawa, *Thermochim. Acta* **1991**, *174*, 185–199. — [2h] T. Fujinaga, T. Kuwamoto, K. Sugiura, S. Ichiki, *Talanta*, **1981**, *28*, 295–300. — [2i] N. Matsumbara, T. Kuwamoto, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2697–2701. — [2j] J. P. R. De Villiers, J. C. A. Boeyens, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr., Cryst. Chem.* **1972**, *B 28*, 2335–2340. — [2k] J. H. Burns, M. D. Danford, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1780 bis 1784.
- [3] D. C. Bradley, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1317–1322.
- [4] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, **1978**.
- [5] [5a] O. Poncelet, W. J. Sartin, L. G. Hubert-Pfalzgraf, K. Folting, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 263–267. — [5b] D. C. Bradley, H. Chudzynska, D. M. Frigo, M. E. Hammond, M. B. Hursthouse, M. A. Mazid, *Polyhedron* **1990**, *9*, 719–726. — [5c] O. Poncelet, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J.-C. Daran, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1305–1310. — [5d] G. Helgesson, S. Jagner, O. Poncelet, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1559–1564.
- [6] H. A. Stecher, A. Sen, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3280–3282.

- [7] W. A. Herrmann, R. Anwander, M. Kleine, W. Scherer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1971–1979.
- [8] M. Wedler, J. W. Gilje, U. Pieper, D. Stalke, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1163–1165.
- [9] [9a] C. J. Willis, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *88*, 133–202. — [9b] A. Merbach, J.-P. Carrard, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 2771–2772. — [9c] J. H. Timmons, J. W. L. Martin, A. E. Martell, P. Rudolf, A. Clearfield, J. H. Arner, S. J. Loeb, C. J. Willis, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3553–3557. — [9d] S. J. Loeb, J. W. L. Martin, C. J. Willis, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3160–3163. — [9e] S. J. Loeb, C. J. Willis, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2791–2794. — [9f] A. P. Purdy, C. F. George, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1969–1970. — [9g] A. P. Purdy, C. F. George, J. H. Callahan, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2812–2819.
- [10] [10a] D. C. Bradley, persönliche Mitteilung, September **1991**. — [10b] D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. E. Hammond, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, W. Ruowen, *Polyhedron* **1992**, *11*, 375–379.
- [11] D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1049–1059.
- [12] [12a] O. Poncelet, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J.-C. Daran, R. Astier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1846–1848. — [12b] O. Poncelet, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J.-C. Daran, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2885–2887.
- [13] [13a] S. C. Goel, K. S. Kramer, P. C. Gibbons, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3619–3620. — [13b] S. C. Goel, M. A. Matchett, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1844–1845. — [13c] S. C. Goel, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4640–4646. — [13d] M. A. Matchett, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 358–360. — [13e] S. C. Goel, K. S. Kramer, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Polyhedron* **1990**, *9*, 611–613. — [13f] S. C. Goel, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4646–4652.
- [14] [14a] H. S. Horowitz, S. J. McLain, A. W. Sleight, J. D. Drulinger, P. L. Gai, M. J. VanKavelaar, J. L. Wagner, B. D. Biggs, S. J. Poon, *Science* **1989**, *243*, 66–69. — [14b] N. N. Sauer, E. Garcia, K. V. Salazar, R. R. Ryan, J. A. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1524–1528. — [14c] E. A. Sadurski, W. H. Ilsley, R. D. Thomas, M. D. Glick, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7761–7762. — [14d] K. G. Caulton, M. H. Chisholm, S. R. Drake, J. C. Huffman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1498–1499. — [14e] J.-F. Champion, D. A. Payne, H. K. Chae, J. K. Maurin, S. R. Wilson, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3244–3245. — [14f] M.-C. Massiani, R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J.-C. Daran, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 301–302. — [14g] M.-C. Massiani, R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J.-C. Daran, *Polyhedron* **1991**, *10*, 437–445.
- [15] [15a] W. S. Rees, Jr., D. A. Moreno, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1759–1760. — [15b] W. M. P. B. Menge, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4628–4631. — [15c] J.-C. Zheng, R. J. Rousseau, S. Wang, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 106–110.
- [16] D. C. Bradley, M. M. Faktor, *Chem. Ind. (London)* **1958**, 1332–1335.
- [17] K. S. Mazdiyasi, B. J. Schaper, *J. Less-Common Met.* **1973**, *30*, 105–112.
- [18] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. A. MacKinnon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1557–1558.
- [19] M. F. Lappert, A. Singh, R. G. Smith, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 164–168.
- [20] [20a] W. J. Evans, J. H. Meadows, A. G. Kostka, G. L. Gloss, *Organometallics* **1985**, *4*, 324–326. — [20b] M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8263–8265. — [20c] C. J. Schaverien, J. H. G. Frijns, H. J. Heeres, J. R. van den Hende, J. H. Teuben, A. L. Spek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 642–644.
- [21] [21a] K. G. Caulton, persönliche Mitteilung, Febr. **1992**. — [21b] P. S. Coan, L. G. Hubert-Pfalzgraf, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1262–1267.
- [22] M. J. McGeary, P. S. Coan, K. Folting, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1723–1735.
- [23] K. Nützel, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.** **1973**, Bd. XIII/2a, S. 114–116.
- [24] [24a] M. Sepulchre, A. M. Sepulchre, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, *3*, 1164–1167. — [24b] A. Deflieux, M. Sepulchre, N. Spascky, P. Sigwalt, *Makromol. Chem.* **1974**, *175*, 339–370. — [24c] M. Inove, M. Harada, N. Umaki, K. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 1873–1874. — [24d] M. H. Palomaa, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, *42*, 3873–3878. — [24e] M. H. Palomaa, *Chem. Zentralbl.* **1918**, *89*, 1144–1145.

- [25] [25a] A. S. Angeloni, S. Marzocchi, G. Scapini, *Gazz. Chim. Ital.* **1977**, *107*, 421–426. — [25b] R. Noyori, S. Suga, K. Kawai, S. Okada, M. Kitamura, N. Oguni, M. Hayashi, T. Kaneko, Y. Matsuda, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *382*, 19–37. — [25c] M. Hayashi, F. Okamura, T. Tobe, N. Oguni, K. B. Sharpless, *Chem. Lett.* **1990**, *4*, 547–548.
- [26] [26a] H. Normant, C. Crisan, *Bull. Soc. Chim.* **1959**, 459–463. — [26b] B. Castro, *Bull. Soc. Chim.* **1967**, 1533–1540. — [26c] K. W. Wilson, J. D. Roberts, W. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 218–219. — [26d] R. A. Benkeser, W. G. Young, W. E. Broxterman, D. A. Jones, Jr., S. J. Piaseczynski, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 132–137. — [26e] T. Holm, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1976**, *B 30*, 985–990.
- [27] T. Shono, H. Hamaguchi, Y. Matsumura, K. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *41*, 3625–3628.
- [28] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, D. W. Marz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1706–1708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1638–1641.

[180/92]

CAS-Registry-Nummern

1a: 71581-72-1 / **1b**: 142534-85-8 / **1c**: 142534-86-9 / **1d**: 142534-87-0 / **1e**: 66031-43-4 / **2a**: 41836-23-1 / **2b**: 41836-28-6 / **3a**: 142534-88-1 / **3b**: 142534-89-2 / **3c**: 142534-90-5 / **3d**: 142534-91-6 / **3e**: 142534-92-7 / **4**: 142563-78-8 / $\text{ClMgCH}_2\text{OEt}$: 4279-03-2 / $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$: 630-19-3 / $(\text{CH}_3)_3\text{CCOC}(\text{CH}_3)_3$: 815-24-7 / $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}(\text{CH}_3)_2$: 565-80-0 / $(\text{CH}_3)_3\text{CCHOCH}_2$: 2245-30-9 / HNEt_2 : 109-89-7 / Methylmagnesiumchlorid: 676-58-4 / 2-Methoxycyclohexanon: 7429-44-9