

Lanthanoiden-Komplexe, IV^[1]

Alkyl- und Donor-substituierte Cyclopentadienyl-Komplexe des Neodyms

Wolfgang A. Herrmann*, Reiner Anwander, Florian C. Munck und Wolfgang Scherer

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

Eingegangen am 24. Juli 1992

Key Words: Neodymium complexes / Cyclopentadienyl, substituted and functionalized / Volatility**Complexes of the Lanthanides, IV^[1]. – Alkyl- and Donor-substituted Cyclopentadienyl Complexes of Neodymium**

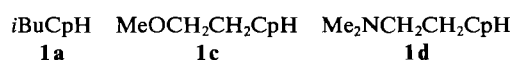
Neodymium trichloride reacts with the potassium salt $K(\text{DoCH}_2\text{CH}_2\text{Cp})$ (**2c**, Do = OMe; **2d**, Do = NMe₂) of the functionalized cyclopentadienyls in THF to yield the sublimable homoleptic complexes $\text{Nd}(\text{DoCH}_2\text{CH}_2\text{Cp})_3$ (**3c**, **d**). Under the same conditions, $K(i\text{BuCp})$ (**2a**) yields the adduct $\text{Nd}(i\text{BuCp})_3(\text{THF})$ (**3a'**), which is obtained free of THF by thermal treatment. The silylamide route is applied to synthesize

the homoleptic neopentylcyclopentadienyl derivative $\text{Nd}(\text{NeopCp})_3$ (**3b**). The alkyl-substituted complexes, particularly the isobutyl derivative, show a remarkable volatility. The first solvent-free, monomeric complex of the type „ LnCp_2Cl “, namely $\text{Nd}(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cp})_2\text{Cl}$ (**4**), is obtained from NdCl_3 and two equivalents of **2d**.

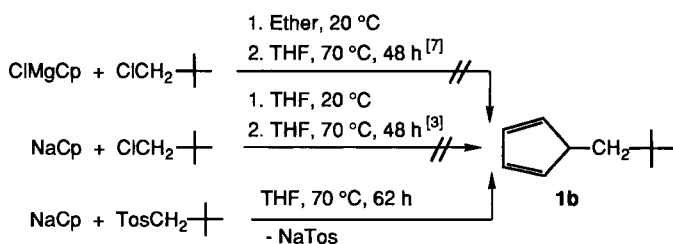
Für Anwendungen metallorganischer Verbindungen in CVD-Prozessen (chemical vapour deposition) ist Flüchtigkeit ein wesentliches Kriterium. In der Lanthanoid-Chemie haben homoleptische Komplexe mit (substituierten) Cyclopentadienyl-Liganden die höchste Flüchtigkeit^[2]. Wir beschreiben die Herstellung von substituierten Cp-Komplexen des Neodyms, unter denen Tris(η^5 -isobutylcyclopentadienyl)neodym das flüchtigste ist.

Ergebnisse und Diskussion

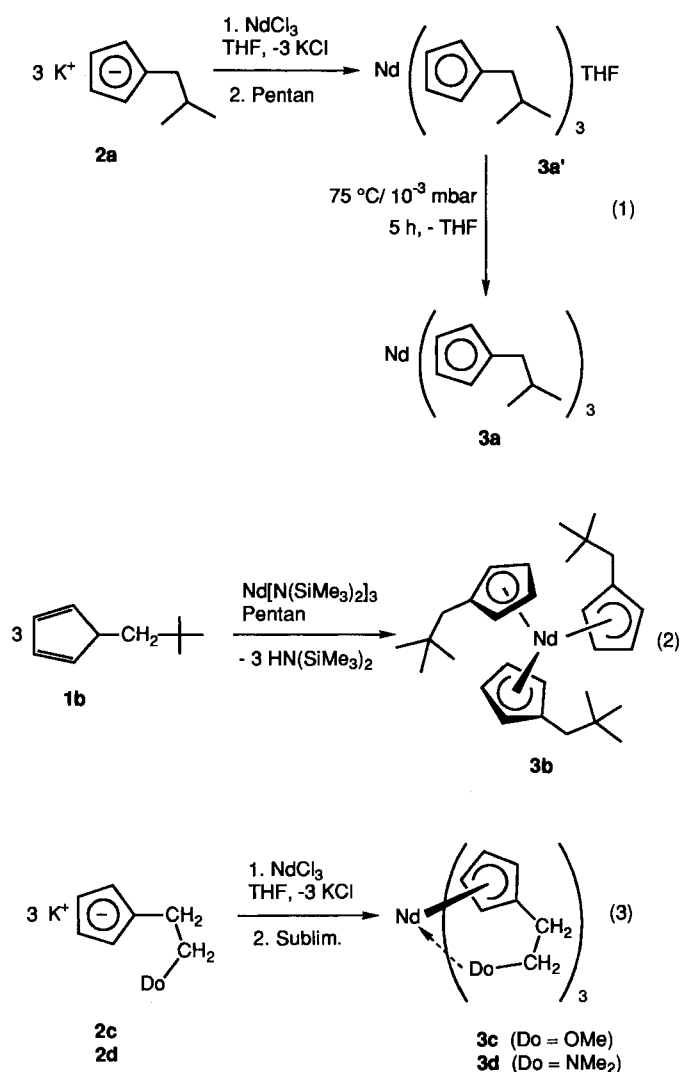
Die Synthese der Cyclopentadien-Derivate $i\text{BuCp-H}$ (**1a**), $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{Cp-H}$ (**1c**) und $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cp-H}$ (**1d**) lehnt sich an Literaturvorschriften an^[3,4]. Neu ist Neopentylcyclopentadien NeopCp-H (**1b**)^[5], dessen Darstellung durch Umsetzung von NaCp mit der entsprechenden Tosylatverbindung^[6] gemäß Schema 1 in mäßiger Ausbeute gelang. Andere Varianten blieben erfolglos.



Schema 1. Cp = C₅H₄; Tos = *p*-CH₃C₆H₄SO₃; THF = Tetrahydrofuran (C₄H₈O)



Die bei allen alkylierten Cyclopentadien-Derivaten auftretenden *disubstituierten* Verbindungen konnten destillativ vollständig abgetrennt werden. Die für **1b** erforderlichen



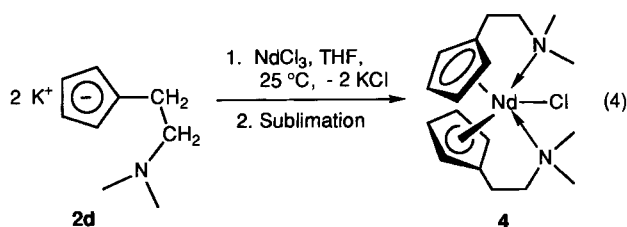
Reaktionsbedingungen (siedendes THF, mehrere Tage) führten auch zur Bildung von Dicyclopentadien, das destillativ nicht von **1b** abtrennbar ist. Umsetzung der Cyclopentadiene mit KH in THF liefert die Alkalisalze **2a**, **2c** und **2d**.

Neodymchlorid, NdCl_3 , reagiert mit der dreifachen Molmenge **2a** in THF zu einem violetten Öl, aus dem blauviolettetes THF-Addukt **3a'** mit *n*-Pentan extrahiert werden kann (Gl. 1). **3a'** kristallisiert aus einer stark konzentrierten *n*-Pentanphase bei Raumtemperatur aus. Solvensfreies, dunkelgrünes **3a** kann nicht direkt wie das *t*Bu-Derivat^[11] aus dem Reaktionsansatz absblimiert werden, doch bildet es sich bei thermischer Behandlung (70 °C, laufendes Abpumpen bei 10^{-3} mbar) von **3a'** unter THF-Abspaltung^[8] (Gl. 1). Temperatursteigerung auf > 80 °C führt zur Bildung von grünvioletten Tropfen von **3a** an den kälteren Glaswandungen (vgl. dazu in der Literatur existierende Angaben zum Destillationsverhalten entsprechender *i*Pr-Derivate des Neodyms: 200–230 °C/ 10^{-3} mbar^[9]).

Tris(η^5 -neopentylcyclopentadienyl)neodym (**3b**) wurde mit 95% Ausbeute über die Silylamid-Route dargestellt (Gl. 2)^[10]. Aus dem grünvioletten Rohprodukt werden blaue Kristalle von **3b** durch Sublimation (ca. 100 °C/ 10^{-3} mbar) erhalten. Diese lösen sich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit grüner Farbe. Die CI-Massenspektren von **3a**, **b** zeigen neben dem üblichen Fragmentierungsmuster wie beim *t*BuCp-Derivat^[11a] den Massenpeak $[\text{Nd}_2(\text{RCp})_3\text{H}]^+$ (**3a**, 889; **3b**, 959).

Die funktionalisierten Cyclopentadien-Vorstufen **2c**, **d** ergeben mit NdCl_3 gemäß Gl. (3) die sublimierbaren, solvensfreien Komplexe **3c** bzw. **d**. Diese lösen sich in *n*-Pentan nur mäßig, in Toluol und Tetrahydrofuran gut.

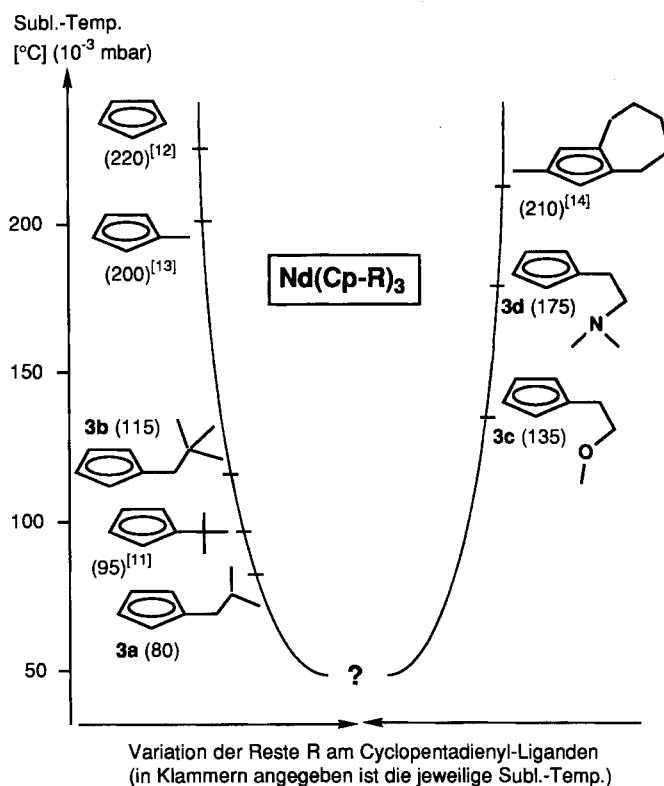
Setzt man NdCl_3 nur mit zwei Moläquivalenten **2d** um, so erhält man gemäß Gl. (4) mit > 85% Ausbeute den Komplex **4** (Isolierung als blauviolette Kristalle durch Sublimation im Vakuum, vgl. Exp. Teil).



Die Neodym-Komplexe **3a** – **d** und **4** sind anhand der IR- und Massenspektren sowie der Elementaranalysen charakterisiert.

In Schema 2 ist die Annäherung an das Flüchtigkeitsoptimum nach unterschiedlichen Strategien dargestellt. Bei Variation von R am einfach (alkyl-)substituierten Cp-Ring (linker Ast) findet man im Vergleich mit R = *t*Bu für R = Neop eine Verringerung, für R = *i*Bu eine Erhöhung der Flüchtigkeit. Die niedrigste Sublimationstemperatur dieses Verbindungstyps der leichteren Lanthanoiden ist mit dem monomeren Komplex $\text{Ce}(\text{Me}_3\text{SiCp})_3$ erzielbar (Sublimationstemp. 60 °C/ 10^{-3} mbar)^[10]. Für die Komplexe **3a** und **b** ist aufgrund ihres thermischen Verhaltens eine monomere Struktur anzunehmen.

Schema 2



Bisher war nichts bekannt über homoleptische Lanthanoid-Komplexe mit funktionalisierten Cp-Liganden. Wir fanden bei diesen Systemen (**3c** bzw. **d**) trotz unwesentlicher Beeinflussung des „Masse-Kriteriums“ eine deutliche Erhöhung der Sublimationswerte (rechter Ast). Dies kann durch koordinative Übersättigung am Metallzentrum erklärt werden. Für optimale Flüchtigkeit sollten hier alle Donorfunktionalitäten an das Metallzentrum koordiniert sein (Bewahrung der „Kugelgestalt“), was der Koordinationszahl 12 entsprechen würde. Parallel zu unseren Arbeiten wurde von Qian et al. eine Röntgenstrukturanalyse des Praseodym-Analogons von **3c**, $\text{Pr}(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{Cp})_3$, durchgeführt^[15]. Die Struktur zeigt, daß sogar an das etwas größere Praseodym nur zwei Methoxy-Sauerstoffatome koordinieren (KZ = 11), der dritte Methoxyethyl-Rest vom Metall wegorientiert und somit die Kugelform des Moleküls gestört ist. Mit diesen Informationen und den Strukturdaten von **4** ist eine Prognose für den strukturellen Aufbau von **3d** möglich: Durch die höhere sterische Belastung am N-Donoratom wird die Koordinationszahl 10 (Nd^{III}) wahrscheinlich, d. h. zwei Donor-Reste würden die Kugelsphäre des Moleküls beeinträchtigen, was wiederum mit der Flüchtigkeit von **3d** konform wäre^[*]. Des weiteren läßt eine Mehrfachsubstitution, wie mit dem anellierten System angedeutet (rechter Ast)^[14], keine Flüchtigkeitssteigerung erwarten.

[*] Anmerkung bei der Korrektur (24. Oktober 1992): Diese Prognose hat sich mittlerweile anhand einer Röntgenstrukturanalyse von **3d** bestätigt (unveröffentlichte Ergebnisse).

Strukturchemie

Die Struktur von **3a'** wurde mittels Einkristall-Röntgenbeugung bestimmt (Abb. 1, Tab. 3 und 5). Während die monoklinen THF-Komplexe $\text{LnCp}_3(\text{THF})$ ($P2_1/n$) isomorph sind^[16], kristallisiert **3a'** triklin ($P\bar{1}$).

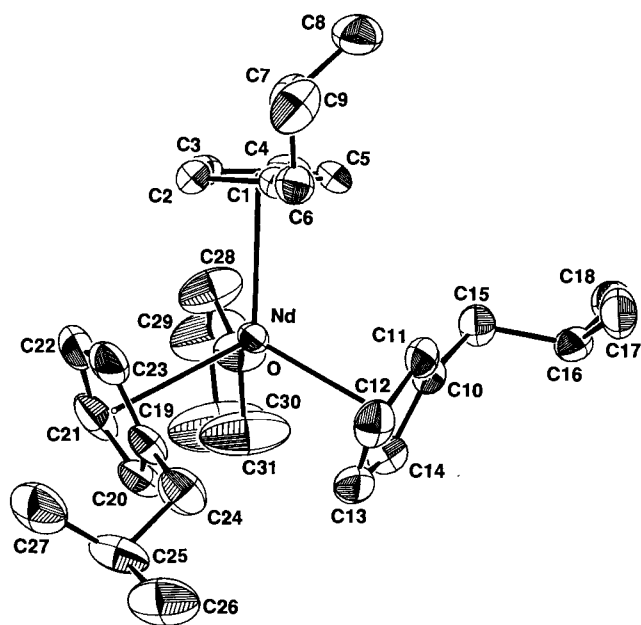


Abb. 1. Struktur von **3a'** im Kristall (ORTEP-Darstellung; die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Nd–C(Ring) 2.748(4)–2.843(4), Nd–z1 2.507, Nd–z2 2.540, Nd–z3 2.533, Nd–O 2.536(3); O–Nd–z1 100.22, O–Nd–z2 99.95, O–Nd–z3 98.24, z1–Nd–z2 116.72, z1–Nd–z3 116.82, z2–Nd–z3 118.51 [zx sind die berechneten Zentren der *i*BuCp-Ringe: z1 (C1–C5), z2 (C10–C14), z3 (C19–C23)]

Drei symmetrisch η^5 -koordinierte Cp-Gruppen [durchschnittliche Abstände [Å]: Nd–C(Ring1) 2.778(4), Nd–C(Ring2) 2.805(4), Nd–C(Ring3) 2.797(4)] und ein THF-Ligand ergeben eine verzerrt-tetraedrische Geometrie. Die starke Abweichung von der Ideageometrie wird deutlich, wenn man die durchschnittlichen zx–Nd–zx (117.35°) und O–Nd–zx -Winkel (99.47°) betrachtet. Signifikanten Einfluß haben die *i*Bu-Gruppen weder auf den durchschnittlichen Nd–C-Abstand [2.793(4) Å; vgl. $\text{NdCp}_3(\text{THF})$ 2.79(4)^[16d]; $\text{NdCp}_3(\text{Py})$ 2.805(13) Å^[17]] noch auf den Nd–O-Abstand [2.536(3) Å]. Die Nd–O(THF)-Bindungslänge ist offensichtlich weitgehend *invariant* bezüglich geänderter sterischer und elektronischer Verhältnisse am Zentralatom Nd (Tab. 1). Dies ist ungewöhnlich, da in der Regel insbesondere sterische Effekte wie die Erhöhung der Koordinationszahl zu deutlichen Änderungen der Bindungsabstände innerhalb der Koordinationssphäre führen.

Komplexe des Formeltyps Cp_2LnCl sind im Festzustand gewöhnlich *dimer*, oder sie bilden *at*-Komplexe mit dem entsprechenden Alkalisalz. Aus beiden Gründen sind sie wenig flüchtig (z. B. $[\text{Nd}(\delta\text{Cp}^2\text{CH}_3)_2(\mu\text{-Cl})_2]$ 270–290 °C/ 10^{-3} mbar Subl.^[14]; $[\text{Nd}(\text{tBu}_2\text{Cp})_2(\mu\text{-Cl})_2]$, <300 °C keine Subl.^[19b]; $[\text{Ln}\{\text{SiMe}_3\}_2\text{Cp}\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$, ca. 250–280 °C/ 10^{-3} Torr

Subl.^[19a]; $[\text{Y}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\mu\text{-Cl})_2]$, 285 °C/ 10^{-5} Torr Subl.^[19d]; $[\text{Ce}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\mu\text{-Cl})_2]$, 300–320 °C/ 10^{-4} Torr Subl.^[19c]). **4** sublimiert überraschend bei einer um ca. 20 °C niedrigeren Temperatur (ca. 160 °C/ 10^{-3} mbar) als das homoleptische Derivat **3d**. Im CI-Massenspektrum von **4** finden sich lediglich Signale einer *Monomerspezies* (449 [M⁺], 414 [M⁺–Cl]).

Tab. 1. Nd–O(THF)-Bindungslängen

Verbindung	$d(\text{Nd-O})$ (Å)	K.Z.	Lit.
Nd(<i>i</i> BuCp) ₃ (THF) (3a')	2.536(3)	10	
NdCp ₃ (THF) [a]	2.56(1)	10	[16]
NdInd ₃ (THF)	2.56(2)	10	[18a]
NdCpCl ₂ (THF) ₃	2.448(9), 2.445(9), 2.53(1)	8	[18b]
$[\text{Nd}(\text{OC}(\text{i}Bu)_3)_2(\text{THF})(\mu\text{-Cl})_2]$	2.529(2), 2.521(2)	5	[18c]
NdCp ₂ (Odpp)(THF) ₂ [b]	2.543(6)	9	[18d]

[a] Ind = Indenyl (C₉H₇).

[b] Odpp = 2,6-Diphenylphenoxy, 2,6-Ph₂C₆H₃O.

Die unerwartete Struktur eines Monomeren bestätigte sich in einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte Lösung von **4** in THF bei Raumtemperatur wurden große, gut ausgebildete dunkelblaue Kristalle erhalten. **4** ist das erste Beispiel eines monomeren, solvensfreien Komplexes LnCp_2X (X = Halogen) (Abb. 2 und 3, Tab. 4 und 5). Organolanthanoid-Komplexe mit dem [(2-Dimethylami-

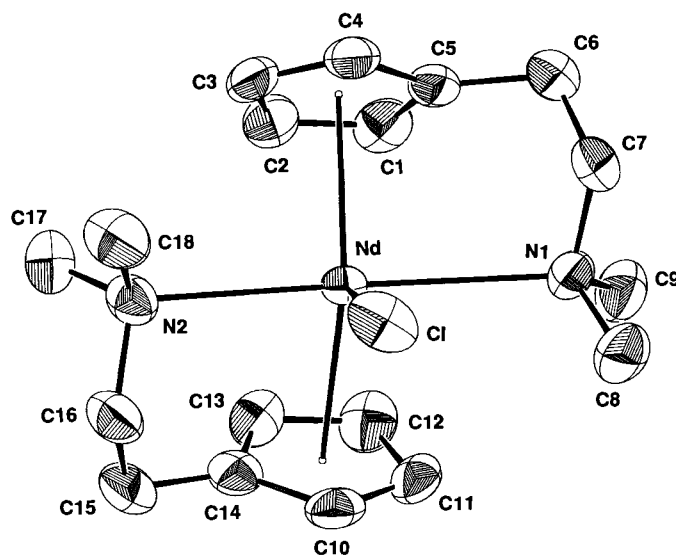


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall (ORTEP-Darstellung; die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Nd–C(Ring) 2.731(3)–2.807(3), Nd–z1 2.505, Nd–z2 2.478, Nd–Cl 2.6989(7), Nd–N1 2.804(2), Nd–N2 2.772(2); z1–Nd–z2 129.82, N1–Nd–N2 161.48(6), z1–Nd–N1 89.10, z1–Nd–N2 98.22, z2–Nd–N1 98.63, z2–Nd–N2 89.72, z1–Nd–Cl 119.45, z2–Nd–Cl 110.63 [zx sind die berechneten Zentren der Cp-Ringe: z1 (C1–C5), z2 (C10–C14)]

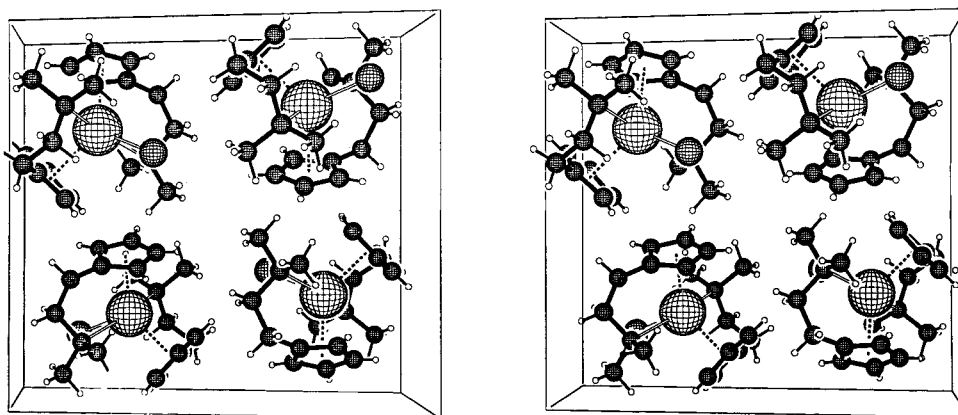


Abb. 3. Elementarzelle von 4. Stereodarstellung (PLUTON)

no)ethyl]cyclopentadienyl-Liganden fehlen in der Literatur^[4,20], jedoch sind Systeme mit intramolekular koordinierender Aminofunktion (z. B. [(Dimethylamino)methyl]phenyl^[21,10a], (3-Dimethylamino)propyl^[22]) röntgenstrukturanalytisch für die Endglieder der Lanthanoidreihe belegt. Während die intramolekulare Koordination der Methoxy-Sauerstoffatome in $[\text{La}(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{Cp})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ ^[23] die Bildung einer dimeren Struktur nicht verhindern kann, ist dies wegen des größeren sterischen Anspruchs der R_2N -Funktion bei 4 gegeben.

Tab. 2. Neodym-Chlor-Bindungslängen in Cyclopentadienyl-Komplexen

Verbindung	$d(\text{Nd-Cl})$ (Å)	K.Z.	Lit.
<i>monomer</i>			
$\text{Nd}(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cp})_2\text{Cl}$ (4)	2.6989(7)	9	
$\text{NdCpCl}_2(\text{THF})_3$	2.712(4), 2.719(4)	8	[18b]
$[\text{Nd}\{(\text{SiMe}_3)_2\text{Cp}\}_2\text{Cl}_2][\text{AsPh}_4]$	2.669(3), 2.667(3)	8	[25a]
<i>at-Komplexe</i>			
$\text{Nd}\{(\text{SiMe}_3)_2\text{Cp}\}_2\text{Cl}_2\text{Li}(\text{THF})_2$	2.744	8	[25b]
$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{Nd}(\mu\text{-Cl})_2\text{ClLi}(\text{THF})]$	2.801(1), 2.754(2)	8	[25c]
<i>dimer</i>			
$[\text{Nd}(\text{tBu}_2\text{Cp})_2(\mu\text{-Cl})_2]$	2.837(1), 2.841(1)	8	[19b]
$[(\text{NdInd}_3)_2(\mu\text{-Cl})][\text{Na}(\text{THF})_6]^+$	2.841	10	[25d]

Das Neodymatom ist von zwei symmetrischen π -gebundenen Cyclopentadienyl-Systemen $[\text{Nd}-\text{C}(\text{Ring}1) 2.773(3)$, $\text{Nd}-\text{C}(\text{Ring}2) 2.746(3)$ Å], einem Chloratom und zwei Stickstoffatomen umgeben (vgl. die Koordinationssituation in $\text{Cp}^*_2\text{CeI}(\text{NCCH}_3)_2$ ^[24]). Aus den Bindungswinkeln (Abb. 2) leitet sich die Geometrie einer stark verzerrten trigonalen Bipyramide ab, wobei die Amino-N-Atome die apicalen Positionen einnehmen $[\text{N}1-\text{Nd}-\text{N}2 161.48(6)^\circ]$ und die zwei Cp-Mittelpunkte z1, z2 sowie das Cl-Atom die Äquatorialebene aufspannen. Der durchschnittliche $\text{Nd}-\text{C}(\text{Cp})$ -Abstand $[2.760(3)$ Å] und die $\text{Nd}-\text{Cl}$ -Bindungslänge $[2.6989(7)$ Å] entsprechen den Erwartungen (vgl. 3a'). All-

gemein läßt sich für den $\text{Nd}-\text{Cl}$ -Abstand der Trend *terminal* < *at*-verbrückt < *dimer*-verbrückt feststellen (Tab. 2).

Die koordinativen Bindungen $\text{Nd}-\text{N}$ $[2.804(2)$, $2.772(2)$ Å] sind im Vergleich zu anderen N-Donor-Systemen wie in $\text{NdCp}_3(\text{Py})$ $[2.668(5)$ Å]^[17], $\text{Cp}^*_2\text{CeI}(\text{NCCH}_3)_2$ $[2.63(1)$ Å]^[24] und $\text{Nd}(\text{OCtBu}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2$ $[2.641(7)$, $2.627(7)$ Å]^[11b] relativ lang. Der Komplex 4 bietet beispielhaft erstmals die Möglichkeit der Herstellung von einkernigen Organolanthanoid-Komplexen mit kleinen einzähnigen Liganden wie CH_3O , NH_2 und H. Untersuchungen hierzu sind im Gange.

Diese Arbeit wurde von der Firma *Osrsm GmbH* (Dr. A. Gahn) großzügig unterstützt. Zu Dank verbunden sind wir Herrn M. Barth und Frau I. Liß für die Durchführung der Mikroanalysen, Herrn apl. Prof. F. R. Kreißl und Frau R. Dumitrescu für die Massenspektren.

Experimenteller Teil

Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Metall-Komplexe wurden unter nachgereinigtem Argon gehandhabt (Schlenk-, Hochvakuum- und Glove-Box-Technik). Sowohl die analytischen und spektroskopischen Untersuchungen als auch die Lösungsmittelvorbereitung erfolgten wie früher beschrieben^[1,11].

[2-(Dimethylamino)ethyl]cyclopentadien (1d) wurde gemäß Lit.^[4] synthetisiert. *Isobutylcyclopentadien* (1a) und *(2-Methoxyethyl)cyclopentadien* (1c) wurden durch Zutropfen der entsprechenden Alkylbromid/Ether-Lösung zu einer NaCp/THF -Lösung bei 0°C synthetisiert^[3]. Neopentyltosylat kann in nahezu quantitativer Ausbeute durch Zugabe von Neopentylalkohol zu einer Lösung aus Tosylchlorid und Pyridin bei 0°C dargestellt werden. Die Cyclopentadien-Derivate 1a–d werden nach Destillation unter Argon in einer Glove-Box bei -35°C gelagert. Die Kaliumsalze 2a, b und c wurden nach Lit.^[11a] erhalten.

1) *Neopentylcyclopentadien* (1b): Zu einer Lösung von 16.9 g (69.5 mmol) Neopentyltosylat in 35 ml THF wird bei 0°C langsam eine Lösung von 9.72 g (110.3 mmol) NaCp in 70 ml THF getropft. Auch nach Ende der Zugabe ist noch keine Farbveränderung erfolgt. Es wird noch 4 h unter Rückfluß erhitzt. Dann zeigt eine GC/MS-Analyse die Produktbildung an. Nach 4tägigem Erhitzen unter Rückfluß haben 2/3 des Tosylats reagiert. Neben 1b ist auch (Neop)Cp entstanden. Nach 8tägigem Erhitzen unter Rückfluß wird die Reaktion abgebrochen (90% des Tosylats haben reagiert). Die Rohausbeute des monosubstituierten Produkts 1b beträgt 1.3 g (nach frakt. Destillation 1.05 g, 11%; Sdp. $30^\circ\text{C}/7$ mbar). Ferner

werden GC/MS-analytisch 19% (Neop)₂Cp und 19% (Neop)CpCp erfaßt.

C₁₀H₁₆ (136.2) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 88.41 H 11.36

2) *Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Kalium-cyclopentadienide 2*: In einer Glove-Box wird KH-Pulver in einem 250-ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und 50-ml-Tropftrichter abgewogen. In den Tropftrichter wird das Cyclopentadien abgewogen. Die Apparatur wird aus der Glove-Box genommen, das KH mit THF überschichtet und das Cyclopentadien mit THF gemischt. Dann wird die KH/THF-Suspension auf 0°C gekühlt und das Cyclopentadien während ca. 30 min unter kräftigem Rühren zugetropft. Man beobachtet sofort H₂-Entwicklung. Nach Beendigung der Zugabe besitzt das Reaktionsgemisch eine Gelb- bis Braunfärbung. Es wird insgesamt 2 h bei 0°C und ca. 12 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird über eine Fritte (G4) und nochmals über eine Filterkanüle abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels von den zum Teil dunkelbraunen, aber klaren Lösungen i. Vak. (1 mbar) und Waschen des Rückstandes mit *n*-Pentan (bis dieses als Filtrat farblos ist) erhält man die Kaliumsalze als ockerfarbene bis hellbraune Pulver.

a) *Kalium-isobutylcyclopentadienid (2a)*: Eingesetzte Mengen: *i*BuCpH 7.23 g (59 mmol)/35 ml THF, KH 2.33 g (58 mmol)/170 ml THF. Ausb. 9.00 g (96%). — IR: $\tilde{\nu}$ = 3065 cm⁻¹ m, 3047 m, 1363 m, 1291 w, 1254 w, 1206 w, 1166 w, 1063 w, 1045 m, 1026 m, 920 w, 854 w, 784 m, 715 s, 667 w, 638 w, 420 w, 332 w, 287 w.

C₉H₁₃K (160.3) Ber. C 67.44 H 8.17 Gef. C 67.43 H 8.52

b) *Kalium-(2-methoxyethyl)cyclopentadienid (2c)*: Eingesetzte Mengen: MeOCH₂CH₂CpH 4.04 g (32.5 mmol)/30 ml THF, KH 1.36 g (34 mmol)/150 ml THF. Ausb. 2.80 g (53%). — IR: $\tilde{\nu}$ = 3071 cm⁻¹ s, 3054 s, 3035 s, 1414 m, 1263 w, 1245 w, 1225 w, 1208 m, 1181 m, 1154 w, 1088 vs, 1059 m, 1041 s, 1022 s, 991 m, 977 m, 957 (sh) m, 913 w, 853 w, 835 w, 821 m, 779 vs, 714 vs, 699 vs, 668 m, 618 w, 533 m, 355 m, 345 m.

C₈H₁₁KO (162.3) Ber. C 59.21 H 6.83 Gef. C 59.40 H 7.10

c) *Kalium-[2-(dimethylamino)ethyl]cyclopentadienid (2d)*: Eingesetzte Mengen: Me₂NCH₂CH₂CpH 6.24 g (45.5 mmol)/40 ml THF, KH 1.89 g (47.0 mmol)/170 ml THF. Ausb. 7.30 g (92%). — IR: $\tilde{\nu}$ = 3055 cm⁻¹ m, 3041 m, 1336 m, 1267 m, 1246 w, 1222 m, 1157 m, 1131 m, 1098 w, 1058 m, 1037 m, 1009 m, 973 w, 963 w, 919 m, 854 w, 787 m, 769 m, 704 s, 690 s, 671 m, 618 w, 534 w, 395 w, 346 w.

C₉H₁₄KN (175.3) Ber. C 61.66 H 8.05 N 7.99
Gef. C 63.23 H 8.24 N 7.97

3) *Tris(η⁵-isobutylcyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)neodym(III) (3a')*: In einer Glove-Box werden 0.92 g (3.67 mmol) NdCl₃ und 1.79 g (11.2 mmol) **2a** in einem 100-ml-Rundkolben abgewogen. Dann werden in einer Vakuum-Apparatur ca. 50 ml THF aufkondensiert (–196°C). Beim Erwärmen auf Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch braunviolett unter Bildung eines voluminösen weißen Niederschlages. Es wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. (1 mbar) entfernt. Der violette, ölige Rückstand läßt sich auch i. Hochvak. (10⁻³ mbar) nicht verfestigen. Zur Produktisolierung wird ein Teil des violetten Öls bis 150°C/10⁻³ mbar erhitzt. Es bildet sich nur ein blauer Schleier am Sublimationsfinger, der die Bildung des Produktes beweist [IR, MS (EI)]. Die Isolierung von **3a'** gelingt, wenn das violette Öl mit *n*-Pentan (ca. 40 ml) extrahiert wird (20°C, 3 d). Aus der *n*-Pentanphase erhält man **3a'** durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. (1 mbar) als blauviolette Kristalle (1.81 g, 85%). — IR: $\tilde{\nu}$ = 3083 cm⁻¹ m, 1364 s, 1283 w, 1257 w, 1243 w, 1206 w, 1168 m, 1116 w, 1046 m, 1034 m, 968 w, 956 w, 924 (sh) w, 919 m, 876 m, 852 m,

832 m, 812 m, 754 s, 714 m, 670 w, 634 w, 438 w. — MS (EI), *m/z* (%): 505 (0.5) [M⁺ – THF], 384 (7) [M⁺ – THF – *i*BuCp], 122 (25) [*i*BuCpH⁺]. — MS (CI), *m/z* (%): 945 (2) [2 M⁺ – 2 THF – Cp], 889 (33) [2 M⁺ – 2 THF – *i*BuCp], 505 (16) [M⁺ – THF], 384 (47) [M⁺ – THF – *i*BuCp], 122 (10) [*i*BuCpH⁺].

C₃₁H₄₇NdO (580.0) Ber. C 64.20 H 8.17 Gef. C 64.72 H 8.22

4) *Tris(η⁵-isobutylcyclopentadienyl)neodym(III) (3a)*: Blaue Kristalle von **3a'** (0.93 g, 1.60 mmol) werden 5 h unter ständigem Abpumpen (10⁻³ mbar) auf 70°C (Ölbad) erhitzt. Man erhält **3a** als grünes Öl (0.81 g, quant.). Weiteres Erhitzen >80°C/10⁻³ mbar ergibt grünviolette Tropfen von **3a** an den kälteren Glaszonen. — IR (in Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3085 cm⁻¹ m, 2953 vs, 2924 vs, 2909 (sh) vs, 2901 (sh) vs, 2867 s, 2845 m, 1465 s, 1382 m, 1365 m, 1331 w, 1285 w, 1239 w, 1205 w, 1168 m, 1115 w, 1047 m, 1034 m, 955 w, 925 m, 919 m, 874 m, 834 s, 812 m, 761 vs, 714 m, 669 w, 633 w, 621 w, 437 w. — Die Massenspektren (EI, CI) entsprechen denen von **3a'**.

C₂₇H₃₉Nd (507.8) Ber. C 63.86 H 7.74 Gef. C 63.58 H 8.21

5) *Tris(η⁵-neopentylcyclopentadienyl)neodym(III) (3b)*: 0.81 g (5.95 mmol) **1b** werden in einer Glove-Box in einem 25-ml-Rundkolben abgewogen und mit 15 ml vakuumtransferiertem *n*-Pentan verdünnt. Die Mischung wird auf –35°C gekühlt. Dazu gibt man unter Rühren 1.24 g (1.98 mmol) Nd[N(SiMe₃)₂]₃. Das Reaktionsgemisch färbt sich sofort grünlich. Der Trichter wird mit 5 ml *n*-Pentan nachgespült. Nach 15 min erhält man eine klare, grünviolette Lösung. Nach ca. 1 h bildet sich ein hellgrüner Niederschlag. Nach 26stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. (1 mbar) entfernt und der Rückstand i. Hochvak. (10⁻³ mbar, 6 h) verfestigt. (Eine GC/MS-Analyse der Lösungsmittelphase zeigt nur Amin, aber kein Cyclopentadien an.) **3b** sublimiert ab 100°C und 10⁻³ mbar in blauen Kristallen (0.76 g, 70%). — IR: $\tilde{\nu}$ = 3092 cm⁻¹ m, 3077 m, 1390 m, 1363 s, 1319 w, 1287 w, 1236 m, 1201 w, 1050 m, 1038 m, 973 w, 942 w, 899 w, 880 w, 834 s, 799 s, 777 (sh) s, 762 vs, 669 w, 627 w, 618 w, 481 w, 362 w, 285 w. — MS (CI), *m/z* (%): 959 (13) [2 M⁺ – NeopCp], 547 (18) [M⁺], 412 (63) [M⁺ – NeopCp], 137 (100) [NeopCpH⁺ + H].

C₃₀H₄₅Nd (549.9) Ber. C 65.52 H 8.25 Gef. C 65.17 H 8.35

6) *Tris(η⁵-(2-methoxyethyl)cyclopentadienyl)neodym(III) (3c)*: In einer Glove-Box werden 0.83 g (3.31 mmol) NdCl₃ und 1.60 g (9.86 mmol) **2c** in einem 100-ml-Rundkolben abgewogen. In einer Vakuum-Apparatur werden ca. 30 ml THF aufkondensiert. Man läßt langsam unter Argon auf Raumtemp. erwärmen. Als bald bildet sich ein weißer Niederschlag in braunvioletter Lösung. Es wird 24 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird 4 h i. Hochvak. (10⁻³ mbar) getrocknet. Aus dem braunvioletten Rückstand wird **3c** durch Sublimation bei >135°C/10⁻³ mbar in tiefblauen Kristallen isoliert (1.22 g, 72%). **3c** löst sich nicht in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. — IR: $\tilde{\nu}$ = 3097 cm⁻¹ (sh) m, 3077 m, 1263 w, 1252 w, 1227 w, 1202 m, 1192 m, 1177 m, 1116 s, 1112 s, 1087 m, 1074 m, 1032 m, 1001 m, 975 m, 965 m, 938 w, 921 w, 886 w, 869 w, 852 w, 827 m, 813 m, 767 s, 752 s, 700 w, 662 w, 647 w, 616 w, 532 w, 470 w, 355 w, 310 w. — MS (EI), *m/z* (%): 388 (22) [M⁺ – MeOCH₂CH₂Cp], 124 (77) [MeOCH₂CH₂CpH⁺], 92 (100) [CH₂CH₂Cp⁺]. — MS (CI), *m/z* (%): 899 (2) [2 M⁺ – MeOCH₂CH₂Cp], 446 (100) [M⁺ – Cp], 388 (84) [M⁺ – MeOCH₂CH₂Cp].

C₂₄H₃₃NdO₃ (513.8) Ber. C 56.11 H 6.47 Cl 0.00
Gef. C 59.05 H 6.88 Cl 0.00

7) *Tris(η⁵-[2-(dimethylamino)ethyl]cyclopentadienyl)neodym(III) (3d)*: In einer Glove-Box werden 2.74 g (15.63 mmol) **2d** und 1.30 g (5.19 mmol) NdCl₃ in einem 100-ml-Rundkolben abgewogen.

Nach Aufkondensieren von ca. 40 ml THF wird 48 h bei Raumtemp. gerührt. Währenddessen bildet sich ein weißer, voluminöser Niederschlag in einer violetten Lösung. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der feste Rückstand noch 5 h i. Hochvak. getrocknet. Sublimation des Rückstands bei ca. 175°C/10⁻³ mbar ergibt

2.46 g (86%) **3d** als intensiv blauviolett Sublimat. — IR: $\tilde{\nu}$ = 3074 cm⁻¹ m, 1402 m, 1308 w, 1281 w, 1268 m, 1255 m, 1132 m, 1214 m, 1164 m, 1151 w, 1135 m, 1117 w, 1096 m, 1058 m, 1042 s, 1034 (sh) m, 1015 m, 1002 m, 962 w, 916 m, 898 w, 856 m, 843 m, 829 s, 822 s, 772 vs, 754 vs, 699 w, 680 m, 671 (sh) w, 639 w, 622 w, 537 w, 476 w, 456 w, 443 w, 426 w, 400 w, 362 m. — MS (CI), *m/z* (%): 414 (100) [M⁺ — Me₂NCH₂CH₂Cp].

Tab. 3. Atomkoordinaten und U_{eq} von **3a'**; $U_{eq} = 1/3 \sum \sum U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} [Å ²]
Nd	0.15731 (2)	0.31934 (2)	0.23913 (1)	0.0266
O	-0.0228 (3)	0.1995 (3)	0.3134 (2)	0.0484
C (1)	0.1117 (4)	0.2983 (3)	0.0566 (2)	0.0318
C (2)	-0.0239 (5)	0.3446 (4)	0.0963 (3)	0.0363
C (3)	-0.1202 (5)	0.2567 (4)	0.1181 (3)	0.0391
C (4)	-0.0499 (5)	0.1528 (4)	0.0912 (3)	0.0391
C (5)	0.0904 (5)	0.1780 (4)	0.0531 (2)	0.0359
C (6)	0.2396 (5)	0.3624 (4)	0.0189 (3)	0.0399
C (7)	0.1873 (5)	0.3620 (4)	-0.0763 (3)	0.0451
C (8)	0.1540 (7)	0.2358 (6)	-0.1474 (3)	0.0610
C (9)	0.3134 (7)	0.4462 (6)	-0.1024 (4)	0.0623
C (10)	0.3520 (5)	0.1390 (3)	0.2173 (3)	0.0365
C (11)	0.4218 (5)	0.2128 (4)	0.1736 (3)	0.0396
C (12)	0.4889 (5)	0.3279 (4)	0.2393 (3)	0.0485
C (13)	0.4635 (5)	0.3231 (4)	0.3248 (3)	0.0512
C (14)	0.3794 (5)	0.2080 (4)	0.3122 (3)	0.0457
C (15)	0.2708 (5)	0.0074 (4)	0.1769 (3)	0.0402
C (16)	0.3888 (5)	-0.0826 (4)	0.1593 (3)	0.0401
C (17)	0.4922 (7)	-0.0730 (5)	0.0856 (4)	0.0555
C (18)	0.2960 (7)	-0.2104 (4)	0.1339 (4)	0.0547
C (19)	0.2769 (5)	0.5657 (3)	0.3432 (3)	0.0426
C (20)	0.2123 (6)	0.5175 (4)	0.4055 (3)	0.0472
C (21)	0.0421 (6)	0.4871 (5)	0.3833 (3)	0.0561
C (22)	0.0015 (6)	0.5149 (4)	0.3089 (3)	0.0563
C (23)	0.1460 (6)	0.5627 (4)	0.2822 (3)	0.0513
C (24)	0.4505 (6)	0.6212 (4)	0.3459 (4)	0.0557
C (25)	0.4999 (7)	0.7520 (4)	0.4130 (3)	0.0591
C (26)	0.6811 (9)	0.7950 (7)	0.4149 (5)	0.0866
C (27)	0.4016 (9)	0.8358 (5)	0.3895 (4)	0.0756
C (28)	-0.1909 (5)	0.1445 (5)	0.2894 (4)	0.0671
C (29)	-0.2371 (7)	0.0951 (7)	0.3605 (4)	0.0899
C (30)	-0.1020 (9)	0.1499 (8)	0.4338 (5)	0.1294
C (31)	0.0245 (8)	0.1987 (7)	0.4018 (4)	0.1064

Tab. 4. Atomkoordinaten und U_{eq} von **4**; $U_{eq} = 1/3 \sum \sum U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq} [Å ²]
Nd	0.18799 (1)	0.221927 (9)	0.711212 (8)	0.0289
C1	0.05710 (8)	0.15902 (6)	0.84614 (5)	0.0575
N (1)	0.4295 (2)	0.1519 (1)	0.8336 (1)	0.0411
N (2)	-0.0931 (2)	0.2770 (2)	0.6372 (1)	0.0432
C (1)	0.3964 (3)	0.3542 (2)	0.6899 (2)	0.0490
C (2)	0.2683 (3)	0.3950 (2)	0.6414 (2)	0.0502
C (3)	0.1866 (3)	0.4261 (2)	0.7042 (2)	0.0481
C (4)	0.2632 (3)	0.4050 (2)	0.7912 (2)	0.0451
C (5)	0.3943 (3)	0.3608 (2)	0.7829 (2)	0.0434
C (6)	0.5069 (3)	0.3259 (2)	0.8616 (2)	0.0564
C (7)	0.4643 (3)	0.2312 (2)	0.9024 (2)	0.0524
C (8)	0.3992 (4)	0.0630 (2)	0.8825 (2)	0.0596
C (9)	0.5568 (4)	0.1314 (3)	0.7924 (3)	0.0571
C (10)	0.1121 (4)	0.0431 (2)	0.6325 (2)	0.0481
C (11)	0.2604 (4)	0.0462 (2)	0.6419 (2)	0.0517
C (12)	0.2953 (3)	0.1175 (2)	0.5831 (2)	0.0532
C (13)	0.1652 (3)	0.1569 (2)	0.5363 (2)	0.0477
C (14)	0.0504 (3)	0.1108 (2)	0.5665 (2)	0.0431
C (15)	-0.1077 (4)	0.1302 (3)	0.5369 (2)	0.0562
C (16)	-0.1706 (3)	0.1841 (2)	0.6090 (2)	0.0518
C (17)	-0.1076 (4)	0.3436 (3)	0.5589 (3)	0.0615
C (18)	-0.1626 (4)	0.3231 (3)	0.7061 (3)	0.0642

C₂₇H₄₂N₃Nd (552.9)

Ber. C 58.65 H 7.66 Cl 0.00 N 7.60

Gef. C 61.09 H 7.87 Cl 0.00 N 7.82

8) *Chlorobis*{η⁵-(2-dimethylamino)ethyl}cyclopentadienyl}neodym(III) (**4**): In einer Glove-Box werden 1.55 g (6.17 mmol) NdCl₃ und 2.16 g (12.32 mmol) **2d** in einem 100-ml-Rundkolben abgewogen und in einer Vakuum-Apparatur ca. 30 ml THF aufkondensiert (-196°C). Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemp. unter Argon wird 26 h gerührt. Es bildet sich ein weißer Niederschlag in einer violetten Lösung. Der Reaktionsrückstand läßt sich schon bei 1 mbar gut trocknen. Er wird zusätzlich 3 h im Hochvak. (10⁻³ mbar) getrocknet. Blaues **4** wird durch Sublimation (>160°C/10⁻³ mbar) aus dem Rückstand isoliert (2.45 g, 88%). — IR: $\tilde{\nu}$ = 3098 cm⁻¹ m, 3075 m, 3061 m, 1404 m, 1306 w, 1265 m, 1235 m,

Tab. 5. Kristallographische Daten und Meßparameter für **3a'** und **4**

	3a'	4
Summenformel	C ₃₁ H ₄₇ NdO	C ₁₈ H ₂₈ ClN ₂ Nd
M [a.m.u.]	579.9	452.1
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (I.T.-Nr.: 2)	P2 ₁ /c (I.T.-Nr.: 14)
Farbe und Habitus	blaues unregelm. Kristall-Bruchstück	blaues unregelm. Kristall-Bruchstück
Meßtemperatur [K]	296	296
a [pm]	835.7(5)	941.5(1)
b [pm]	1198.3(9)	1367.2(1)
c [pm]	1574.9(9)	1497.4(3)
α [°]	110.22(3)	
β [°]	93.39(4)	100.93(1)
γ [°]	98.42(4)	
V [pm ³ · 10 ⁶]	1454	1892
Z	2	4
d _{calcd.} [g cm ⁻³]	1.33	1.59
Strahlenquelle	MoKα	MoKα
μ [cm ⁻¹]	18.2	28.3
Scantyp	ω-scan	ω-scan
Meßzeit [s]	max. 60	max. 60
Scanbreite [°]	(1.25+0.30·tanθ)	(0.80+0.25·tanθ)
Θ _{max} [°]; Oktanten	25; ±h,±k,±l	25; +h,+k,±l
Untergrund	±25% vor und nach jedem Reflex	
Korrekturen	LP	LP
		Extinktion [28]
		45.7 (Larson's Parameter)
		emp. Abs.korr.
		0.87 - 1.00
Gemessene Reflexe	5343	3691
unabhängige Reflexe	4908	3112
zur Verfeinerung benutzt	4908 (I>0.01σ(I))	3112 (I>0.01σ(I))
Parameter (NV)	454	312
Reflexe/Parameter	10.8	10.0
R [a]	0.034	0.018
R _w	0.028	0.013
Gewichtungsschema; w	nach Prince [28]	nach Prince [29]
shift/err	<0.0001	<0.0001
max.; min., e ₀ [Å ⁻³]	+1.20; -1.19	+0.57; -0.42

[a] $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$.

1214 m, 1163 m, 1118 m, 1096 m, 1057 m, 1036 s, 1027 (sh) m, 1006 s, 962 w, 916 s, 853 w, 844 w, 829 (sh) m, 821 m, 781 (sh) s, 770 vs, 754 vs, 688 m, 621 w, 537 w, 463 w, 456 w, 360 m, 288 w, 235 m, 220 m. — MS (CI), m/z (%): 449 (16) [M⁺], 414 (100) [M⁺ - Cl].

C₁₈H₂₈ClN₂Nd (452.1)

Ber. C 47.82 H 6.24 Cl 7.84 N 6.20

Gef. C 47.79 H 6.19 Cl 7.63 N 6.05

9) Röntgenstrukturbestimmung von **3a'** und **4**: Die Gitterkonstanten wurden auf der Basis von 25 hochindizierten Reflexlagen verfeinert. Die Datensammlung erfolgte auf einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer (CAD4 Enraf-Nonius; Graphit-Monochromator) bei variabler Scan-Breite. Die Strukturlösung gelang mit Patterson-Synthese und Differenz-Fourier-Technik. Bis auf die 8 Wasserstoffatome des THF-Liganden in **3a'** gingen alle Wasserstofflagen aus Differenz-Fourier-Synthesen hervor und wurden frei verfeinert. Die Wasserstofflagen des THF-Liganden wurden, in idealer Geometrie berechnet, in die Strukturfaktorberechnung mit einbezogen, aber nicht verfeinert. Die anomale Dispersion ist berücksichtigt. Alle Rechnungen erfolgten mit den Programmen SHELX-86^[26], CRYSTALS^[27], SDP^[30] und ORTEP^[31]. Atomkoordinaten und U_{eq} -Werte sind in Tab. 3 und 4, kristallographische Daten und Maßparameter in Tab. 5 zusammengestellt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56759, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[1] III. Mitteilung: W. A. Herrmann, R. Anwander, M. Denk, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2399–2405.

[2] G. B. Deacon, P. MacKinnon, R. S. Dickson, G. N. Pain, B. O. West, *Appl. Organomet. Chem.* **1990**, *4*, 439–449.

[3] [3a] H. Schaltegger, M. Neuenschwander, D. Meuche, *Helv. Chim. Acta* **1965**, *48*, 955–964. — [3b] W. T. Scroggins, M. F. Rettig, R. M. Wing, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1381–1390.

[4] T.-F. Wang, T.-Y. Lee, J.-W. Chou, C.-W. Ong, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *423*, 31–38.

[5] H. van der Heijden, A. W. Gal, P. Pasman, A. G. Orpen, *Organometallics* **1985**, *4*, 1847–1853.

[6] [6a] E. Cesarotti, H. B. Kagan, R. Goddard, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *162*, 297–309. — [6b] Q. Huang, Y. Qian, *Synthesis* **1987**, 910–912.

[7] R. Riemschneider, R. Nehring, *Monatsh. Chem.* **1959**, *90*, 568–570.

[8] W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4270–4272.

[9] 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*, 65787 x.

[10] [10a] M. Booij, N. H. Kiers, H. J. Heeres, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 79–86. — [10b] S. D. Stults, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics* **1990**, *9*, 115–122.

[11] [11a] W. A. Herrmann, R. Anwander, M. Kleine, K. Öfele, J. Riede, W. Scherer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2391–2397. — [11b] W. A. Herrmann, R. Anwander, M. Kleine, W. Scherer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1771–1779.

[12] [12a] J. F. Duncan, F. G. Thomas, *J. Chem. Soc.* **1964**, 360–364. — [12b] J. M. Birmingham, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 42–44. — [12c] G. G. Devyatikh, G. K. Borisov, S. G. Krasnova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1972**, *203*, 110–111; *Chem. Abstr.* **1972**, *76*: 132311f.

[13] [13a] L. T. Reynolds, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, *9*, 86–92. — [13b] J. H. Burns, W. H. Baldwin, F. H. Fink, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1916–1920. — [13c] K. Takahai, H. Nakagome, T. Tanaka, N. Honma, *Chemtronics* **1991**, *5*, 159–163.

[14] W. A. Herrmann, R. Anwander, H. Riepl, C. R. Whitaker, W. Scherer, *Organometallics*, im Druck.

[15] C. Qian, B. Wang, D. Deng, G. Wu, P. Zheng, *J. Organomet. Chem.* **1992**, C29–C32.

[16] [16a] R. D. Rogers, R. Vann Bynum, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, 65–73. — [16b] R. D. Rogers, J. L. Atwood, A. Emad, D. J. Sikora, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *216*, 383–392. — [16c] H. J. Wassermann, A. J. Zozulin, D. C. Moody, R. R. Ryan, K. V. Salazar, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *254*, 305–311. — [16d] F. Benetello, G. Bombieri, C. Bisi Castellani, W. Jahn, R. D. Fischer, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *95*, L7–L10. — [16e] C. Ni, D. Deng, C. Qian, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *110*, L7–L10.

[17] G. B. Deacon, B. M. Gatehouse, S. N. Platts, D. L. Wilkinson, *Aust. J. Chem.* **1987**, *40*, 907–914.

[18] [18a] J. Xia, Z. Jin, G. Lin, W. Chen, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *408*, 173–179. — [18b] G. Wang, Y. Fan, Z. Jin, Y. Xing, W. Chen, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *322*, 57–63. — [18c] M. Wedler, J. W. Gilje, U. Pieper, D. Stalke, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1163–1165. — [18d] G. B. Deacon, S. Nickel, E. R. T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, C1–C4.

[19] [19a] M. F. Lappert, A. Singh, J. L. Atwood, W. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1190–1191. — [19b] A. Recknagel, F. Knösel, H. Gornitzka, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, 363–375. — [19c] W. J. Evans, T. T. Peterson, M. D. Rausch, W. E. Hunter, H. Zhang, J. L. Atwood, *Organometallics* **1985**, *4*, 554–559. — [19d] M. D. Rausch, K. J. Moriarty, J. L. Atwood, J. A. Weeks, W. E. Hunter, H. G. Brittain, *Organometallics* **1986**, *5*, 1281–1283.

[20] [20a] M. Pfeffer, M. A. Rottevel, J.-P. Sutter, A. De Cian, J. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, C21–C25. — [20b] D. W. Macomber, M. D. Rausch, *Organometallics* **1983**, *2*, 1523–1529. — [20c] T. F. Wang, T. Y. Lee, Y. S. Wen, L. K. Liu, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 353–358. — [20d] W. S. Rees, Jr., C. R. Caballero, W. Hesse, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 786–788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 735–737. — [20e] C. Qian, D. Zhu, D. Li, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, 175–180.

[21] [21a] A. L. Wayda, *Organometallics* **1983**, *2*, 565–566. — [21b] M. D. Rausch, D. F. Foust, R. D. Rogers, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *265*, 241–248. — [21c] A. L. Wayda, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Organometallics* **1984**, *3*, 939–941. — [21d] A. L. Wayda, R. D. Rogers, *Organometallics* **1985**, *4*, 1440–1444. — [21e] M. Booij, N. H. Kiers, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1989**, *8*, 2454–2461.

[22] [22a] H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, A. Dietrich, F. H. Görlitz, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *430*, 299–315. — [22b] H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, A. Dietrich, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *433*, 241–252.

[23] D. Deng, C. Qian, G. Wu, P. Zheng, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 880–881.

[24] P. N. Hazin, C. Lakshminarayan, L. S. Brinen, J. L. Knee, J. W. Buhro, W. E. Streib, K. Foltz, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1393–1400.

[25] [25a] M. F. Lappert, A. Singh, J. L. Atwood, W. E. Hunter, H.-M. Zhang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 69–70. — [25b] M. F. Lappert, A. Singh, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1191–1193. — [25c] G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8091–8103. — [25d] M. Chen, G. Wu, W. Wu, S. Zhuang, Z. Huang, *Organometallics* **1988**, *7*, 802–806.

[26] G. M. Sheldrick, *SHELX-86*, Universität Göttingen/BRD, **1986**.

[27] D. J. Watkin, P. W. Betteridge, J. R. Carruthers, *CRYSTALS User Manual*, Oxford University Computing Laboratory, Oxford, **1986**.

[28] A. C. Larson, *Crystallographic Computing*, Verlag Munksgaard, Copenhagen, **1969**.

[29] E. Prince, *Mathematical Technical Techniques in Crystallography*, Springer Verlag, Berlin, **1982**.

[30] B. A. Frenz, *The Enraf-Nonius CAD4 SDP System, Computing in Crystallography*, DELFT University Press, Delft/Holland, **1978**.

[31] C. K. Johnson, *ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge National Laboratories, Tennessee, **1965**.

[291/92]