

Lanthanoiden-Komplexe, V^[1]

Strukturchemie ein- und zweikerniger Seltenerdalkoxide

Wolfgang A. Herrmann*, Reiner Anwander und Wolfgang Scherer

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

Eingegangen am 22. Januar 1993

Key Words: CH-Alkoxides / Neodymium complexes / Dysprosium complexes / Yttrium complexes / Ditox / Proditox**Complexes of the Lanthanides, V^[1]. – Structural Chemistry of Monomeric and Dimeric Rare Earth Alkoxides**

The first sublimable monomeric yttrium "CH-alkoxide" Y[OC(*i*Pr)(*t*Bu)₂]₃ (**3**) is obtained by the reaction of "CH-alcohol" HO*Ci*Pr(*t*Bu)₂ ("H-proditox", **1**) with Y[N(SiMe₃)₂]₃ (**2**). The importance of metal-ion size and ligand sphere for nucleation is

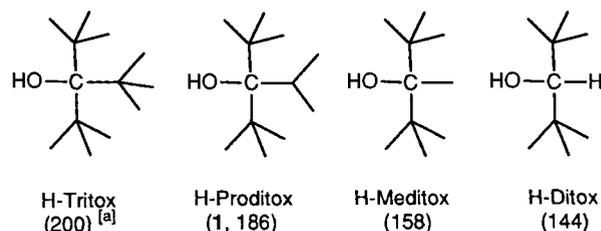
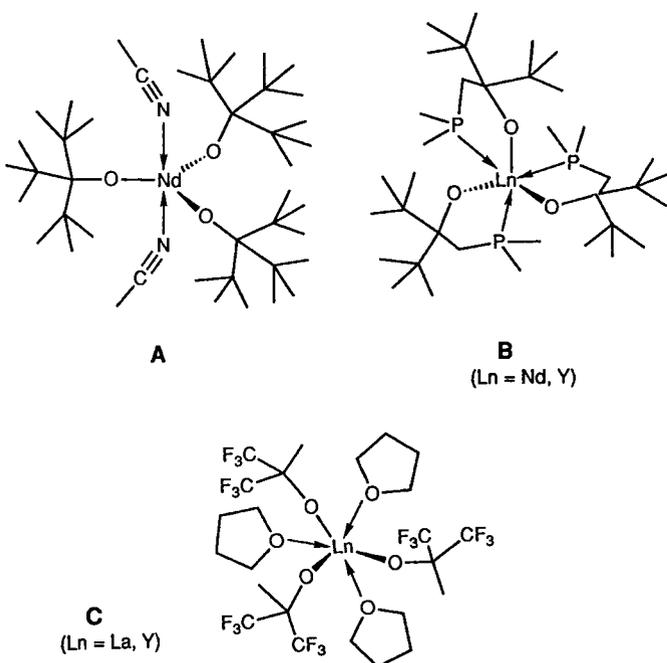
demonstrated for the system "Ln/ditox/acetonitrile". The crystal structure data of dimeric **4** (Ln = Nd) and monomeric **5** (Ln = Dy) once again support the ionic nature of lanthanide alkoxide complexes.

Das Verwendungspotential von niedermolekularen Alkoxid-Komplexen der Seltenerdmetalle in *CVD*-^[2] und *Sol-Gel*-Prozessen^[3] stimuliert ein in den letzten Jahren stark angewachsenes Interesse an diesem Verbindungstypus. Die drei Klassen der monomeren homoleptischen Alkoxid-Komplexe – A: „CH“-Alkoxide^[4]; B: „CHDo“-Alkoxide (Do = Donorfunktion)^[5]; C: „CHX“-Alkoxide (X = F)^[6] – konnten jüngst strukturell charakterisiert werden (Abb. 1). Die verwandten Phenolat-, allgemein Aryloxid-, -Komplexe sind dagegen auch „donorfrei“ zugänglich^[7]. Wir stellen hier das erste ohne Zersetzung sublimierbare monomere Alkoxid der Seltenerdmetalle vor, das ohne Heteroatomstabilisie-

rung auskommt. Ferner beschreiben wir die Strukturchemie des Systems „Ln/Ditox/Acetonitril“.

Ein thermostabiles flüchtiges Yttriumalkoxid

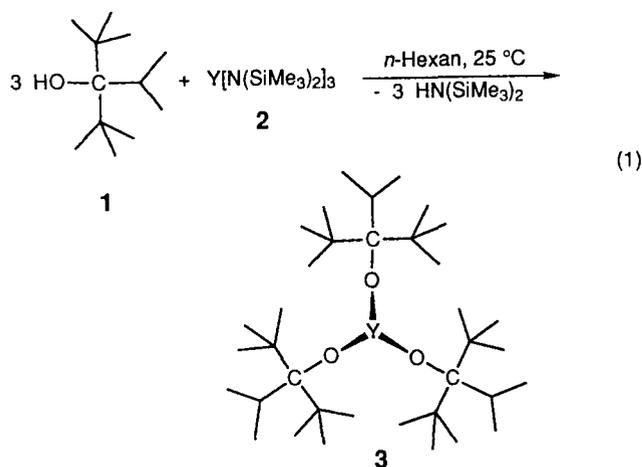
Auf Probleme bei der Synthese homoleptischer *Tritox*-Derivate der „späten“, mithin kleineren Seltenerdmetalle wurde aufmerksam gemacht^[4a]. So sind die Komplexe Dy(*tritox*)₃ und Tm(*tritox*)₃ unter milden Bedingungen [vgl. Gl. (1): *Silylamid-Route*, *n*-Hexan, Raumtemperatur] auch nach mehreren Tagen Reaktionszeit nicht zugänglich^[4a,4b], und auch Y(*tritox*)₃ ist unbekannt. Sterische Faktoren mögen hierfür verantwortlich sein. Das monomere Fragment Tm(*tritox*)₃ kann unter speziellen Reaktionsbedingungen erhalten werden und ist strukturchemisch charakterisiert^[4b]. Die Erprobung von Ln-Amiden mit kleineren Amido-Liganden^[16a] und von kleineren Alkoholen („CH_{red}-Alkohole“^[4c]) bot sich an. CH-Alkohole im Massenbereich [144; 200] wurden bisher nicht eingesetzt.



[a] (Molekularmasse)

Schon durch Verwendung des sterisch etwas weniger anspruchsvollen *Di-tert*-butylisopropylmethanols („*H-Proditox*“, **1**^[8]) gelingt mit Yttrium bei nahezu gleichem Ionenradius wie Holmium (effektiver Ionenradius bei 6-Koordination^[9]: Dy 0.912 Å, Ho 0.901, Y 0.900) die Synthese des *solvensfreien* Alkoxids **3**.

Abb. 1. Die bisher strukturchemisch charakterisierten monomeren Ln-Alkoxide



In nahezu quantitativer Ausbeute als weißes Pulver erhältliches **3** ist in aliphatischen Kohlenwasserstoffen (z. B. *n*-Pentan) gut löslich. Bemerkenswert ist die thermische Stabilität: **3** sublimiert *unzersetzt* bei 160 °C/10⁻³ mbar. Die formelanalogen Tritox-Derivate der größeren Seltenerdmetalle Cer und Neodym spalten dagegen bei thermischer Belastung (ca. 150 °C/10⁻³ mbar) u. a. Isobuten ab und ergeben dabei die dimeren Ditox-Derivate Ln₂(ditox)₆^[4,10]. Konform damit sind die massenspektrometrischen Untersuchungen: Während bisher bei Ln-(CH)Alkoxiden die monomeren Molekül-Ionen noch nie als Hauptpeaks erhalten werden konnten (vgl. OR = tritox^[4], ditox^[4], *Ot*Bu^[11], *Oi*Pr^[12]), ist dies bei **3** gegeben: *m/z* = 645 (29%) [M⁺ + 1], 601 (100) [M⁺ - *i*Pr], 587 (90) [M⁺ - *t*Bu].

Ein vorläufiges LPCVD-Experiment (Substrattemperatur 180 °C, 10⁻² mbar) zeigt, daß sich **3** bei < 400 °C (!) zersetzt. Eine EDX-Analyse des gebildeten grauen Films zeigt Yttrium an. Als Zersetzungsprodukte werden nachgewiesen: a) gasförmig: Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen, Isobutan, Isobuten; b) flüssig: *tert*-Butylisopropylketon, Di-*tert*-butylketon, 2,2,3,3-Tetramethylbutan; c) fest: H-Proditox. Fortführende Versuche sind geplant.

Strukturchemie des Systems Ln/Ditox/Acetonitril

1) Neodym

Wie Nd(tritox)₃(CH₃CN)₂ (**A**) besitzen die Ditox-Komplexe von Neodym und Dysprosium in aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei Anwesenheit von Acetonitril als „Hilfsligand“ gute Kristallisationseigenschaften. Bemerkenswert an der zweikernigen Molekülstruktur des Neodym-Komplexes **4** ist die durch die terminale Koordination eines Acetonitril-Moleküls implizierte Asymmetrie.

Daraus resultieren zwei unterschiedliche Grundgeometrien an den durch Ditox-Liganden verbrückten Metallzentren. Das fünffach koordinierte Nd₂ bildet angenähert eine trigonal-bipyramidale Gerüststruktur (C.N. 5). Das Acetonitril-Molekül und einer der verbrückenden Ditox-Liganden besetzen die apicalen Positionen [Winkel (N,Nd,O₃) 166.5(1)°]. Das Nd1-Atom ist dagegen verzerrt tetraedrisch koordiniert (C.N. 4).

Während die *N*-Komplexierung durch den Acetonitril-Liganden offenbar keinen störenden Einfluß auf die ver-

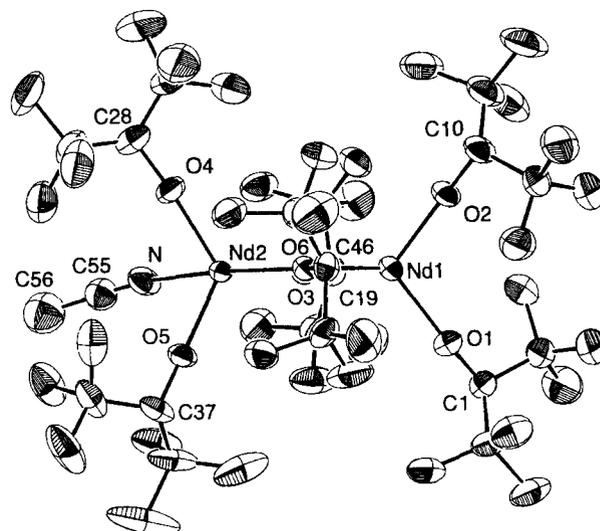


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall als ORTEP-Darstellung. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Nd1–O1 2.145(4), Nd1–O2 2.132(3), Nd1–O3 2.382(3), Nd1–O6 2.394(4), Nd2–O3 2.359(3), Nd2–O6 2.360(4), Nd2–O4 2.151(4), Nd2–O5 2.144(3), Nd2–N 2.706(5); Nd1–O3–Nd2 106.2(1), Nd1–O6–Nd2 105.8(1), O1–Nd1–O2 109.0(2), O1–Nd1–O3 127.8(1), O2–Nd1–O3 107.6(1), O1–Nd1–O6 108.1(1), O2–Nd1–O6 129.4(1), O3–Nd1–O6 73.5(1), O3–Nd2–O4 107.4(1), O3–Nd2–O5 101.2(1), O4–Nd2–O5 119.4(2), O3–Nd2–O6 74.5(1), O4–Nd2–O6 119.3(1), O5–Nd2–O6 119.3(1), N–Nd2–O3 166.5(1), N–Nd2–O4 81.1(2), N–Nd2–O5 82.9(1), N–Nd2–O6 92.1(2), Nd1–O3–C19 107.2(3), Nd1–O6–C46 102.1(3), Nd2–O3–C19 146.6(3), Nd2–O6–C46 152.1(3), Nd1–O2–C10 164.5(4), Nd1–O1–C1 162.8(4), Nd2–O4–C28 161.7(5), Nd2–O5–C37 176.5(4), Nd2–N–C55 154.9(5)

brückende Nd₂O₄-Zentralstruktur nimmt [(Nd1,O₃,Nd2) 106.2(1)°, (Nd1,O₆,Nd2) 105.8(1)], so äußert sie sich doch in den O–C-Bindungsorientierungen der verbrückenden Alkoxy-Liganden: Beide C-Atome sind stark vom fünffach koordinierten Nd₂ wegorientiert [(Nd₂,O₃,C19) 146.6(3)°, (Nd₂,O₆,C46) 152.1(3), (Nd₁,O₃,C19) 107.2(3), (Nd₁,O₆,C46) 102.1(3); Abb. 3, Fall **c**]. Dies ist zugleich der Hauptunterschied zur strukturanalogen Verbindung Y₂(OSiMe₂tBu)₆(HOSiMe₂tBu)^[13], bei der nur *ein* verbrückender Ligand eine Vorzugsorientierung einnimmt (Abb. 3, Fall **b**). Der symmetrische Fall **a** liegt in den solvensfreien Komplexen Ln₂(OR)₆ vor, vgl. auch Ce₂(tritox)₄(μ-*Ot*Bu)₂^[24].

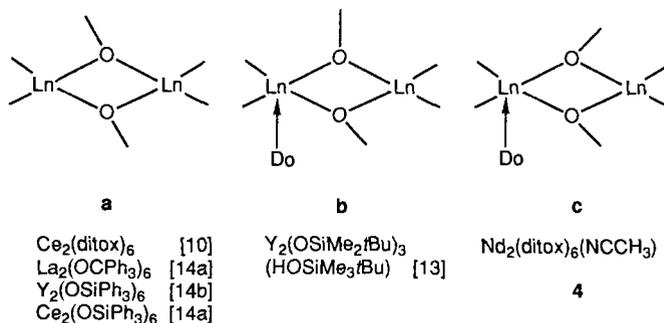


Abb. 3. Strukturvarianten bei Ln₂(OR)₆-Systemen (Do = Donormolekül)

Die Abwinkelung der terminalen Nd–O–C-Atomsequenzen liegt mit Ausnahme der dem Acetonitril-Liganden unmittelbar benachbarten, annähernd linearen Nd2–O5–C37-Einheit [176.5(4)°] bei 161–164°. Die strukturelle Flexibilität dieses Liganden zeigt sich auch in anderen bekannten Molekülstrukturen (Tab. 1).

Tab. 1. Strukturvielfalt von Ditox-Metallkomplexen

Verbindung	<(M,O,C)-terminal	Lit.
Li[Cr(ditox) ₄]-THF	137.4(4), 158.2(5)	[15a]
Cr(ditox) ₄	141.1(2), 140.5(2)	[15a]
Mn ₃ (ditox) ₆	148.2(4), 151.2(5)	[15b]
Li[Fe(ditox) ₄](ditox-H)	139.5(2), 153.5(2)	[15a]
Li[UMe(ditox) ₄]	169.0(6), 175.0(5)	[15c]
Ce ₂ (ditox) ₆	keine Angaben	[10]

Die Nd–O-Abstände der terminalen Liganden sind annähernd gleich groß, liegen aber im Trend „höhere Koordinationszahl/längere Bindung“ [Nd1–O 2.138(4) Å, Nd2–O 2.148(4)]. Gegenläufig und daher unerwartet erscheinen die Nd–O-Bindungslängen der Brückenstruktur: Nd1–O 2.389(4) Å; Nd2–O 2.359(4). Insgesamt sind die Nd–O-Abstände vergleichbar mit denen von A [2.162(5) Å] und Ce₂(ditox)₆ [terminal: 2.147(2) Å; verbrückend: 2.363(3) Å]. Der Nd2–N-Abstand [2.705(5) Å] ist um ca. 0.07 Å länger als in A [2.641(7), 2.627(7) Å] und in Cp*₂CeI(NCCH₃)₂ [2.62(1) Å]^[17b]; die Abwinkelung Nd2–N–C56 [154.6(5)°] ist hier stärker ausgeprägt als in A [159.6(9), 162.8(9)°].

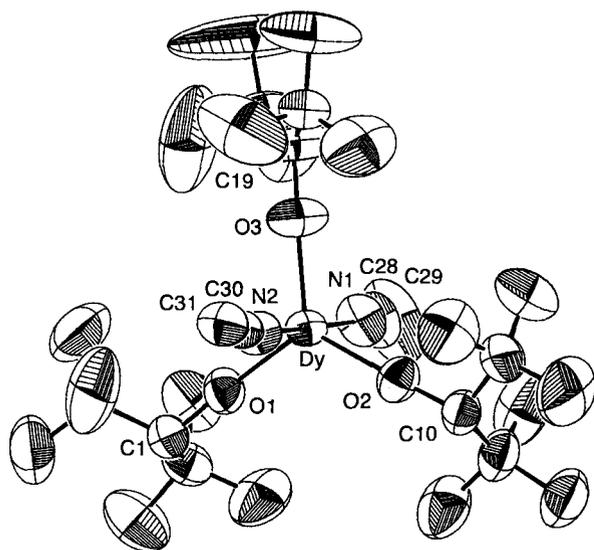


Abb. 4. Struktur von Dy(ditox)₃(NCCH₃)₂ (5) im Kristall als ORTEP-Darstellung. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Dy–O1 2.057(5), Dy–O2 2.064(5), Dy–O3 2.063(5), Dy–N1 2.537(7), Dy–N2 2.535(7); O2–Dy–O1 116.9(2), O3–Dy–O1 120.9(2), O3–Dy–O2 122.2(2), N1–Dy–O1 90.8(2), N1–Dy–O2 90.2(2), N1–Dy–O3 88.9(2), N2–Dy–O1 91.9(2), N2–Dy–O2 88.1(2), N2–Dy–O3 90.2(2), N2–Dy–N1 177.2(2), Dy–O1–C1 177.7(5), Dy–O2–C10 177.0(5), Dy–O3–C19 177.2(11), Dy–N1–C28 168.6(4), Dy–N2–C30 171.5(6)

2) Dysprosium

Abb. 4 zeigt das erste strukturell erfaßte Dysprosium-Alkoxid 5. Es gehört zu den monomeren Ln-(CH)Alkoxiden vom Typ A.

Die trigonal-bipyramidale Molekülstruktur findet man nicht nur bei Ln-Alkoxiden^[7d,13], sondern auch bei Ln-Amiden <Ln[N(SiHMe₂)₂]₃(THF)₂ mit Ln = Nd, Y^[16a], La[N(SiMe₃)₂]₂(PPh₂)(OPh₃)₂^[16b]> und Ln-Cyclopentadieniden <LnCp₃(CH₃CN)₂ mit Ln = La, Ce, Pr^[17a], Cp*CeI(CH₃CN)₂^[17b]>.

Die Strukturdaten von 5 deuten darauf hin, daß die Ligandensphäre hier sterisch weniger beladen ist als in A. Das Molekül besitzt eine nahezu unverzerrte Strukturgeometrie [Winkel (O,Dy,O) 116.9(2)°, 120.9(2), 122.2(2); (O,Dy,N) 88.1(2)–91.9(2); (N,Dy,N) 177.2(2)]. Die Winkelung der Einheit Ln–N–C ist nicht so stark ausgeprägt wie in 4 und A [5: 168.6(4)°, 171.5(6); A: 159.6(9), 162.8(9)]. Die Ln–O–C-Bindungsfragmente zeigen nicht die für Ditox-Komplexe übliche strukturelle Vielfalt (vgl. Tab. 1), sondern sind einheitlich nahezu linear aufgebaut.

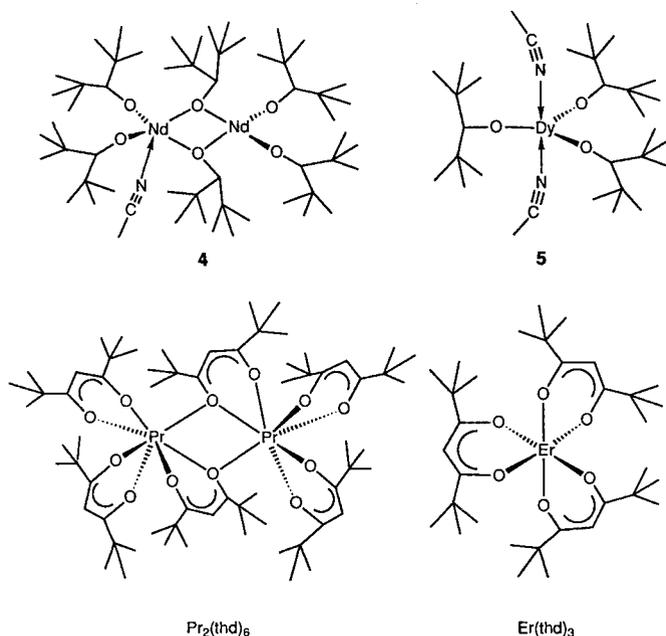
Der durchschnittliche Bindungsabstand Dy–O erscheint mit 2.06 Å im Vergleich zu Yttrium-Alkoxiden verkürzt, vgl. Tab. 2. Die Dy–N-Donorbindungsabstände sind unter Berücksichtigung der Lanthanidenkontraktion vergleichbar mit denen von A (5: 2.54 Å, A: 2.63, Differenz des eff. Ionenradius von Nd und Dy bei 6-Koordination: 0.071 Å^[9]) und daher relativ kurz.

Die teilweise großen Schwingungsellipsoide innerhalb des Alkylfragmentes eines Ditox-Liganden lassen sich durch thermische Bewegung nur unzureichend erklären. Eine Kühlungsmessung (–70°C) führt zu unwesentlich kleineren thermischen Auslenkungsparametern. Eine Fehlordnung dieses Ligandfragmentes kann somit nicht ausgeschlossen werden.

3) Ionischer Bindungscharakter

Eine Gegenüberstellung von 4 (Nd, dimer) und 5 (Dy, monomer) zeigt, daß durch Verkleinerung des Metallatoms die Dimerisierung verhindert wird. Hier bietet sich ein Vergleich mit der Strukturchemie der β-Diketonato-Komplexe Er(thd)₃ (monomer) und Pr₂(thd)₆ (dimer) an^[18,19] (thd = 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandionat; eff. Ionenradien bei sechsfacher Koordination: Pr 0.990, Nd 0.983, Dy 0.912, Er 0.890 Å^[9]). Wie anhand von A gezeigt werden konnte, unterdrückt auch die zunehmende Größe der Alkoxid-Liganden die Komplexdimerisierung.

Diese Strukturbeispiele zeigen anschaulich den ionischen Bindungscharakter in Ln-Alkoxiden. Die Stoffklasse wird in der Literatur schon sehr früh als „ionische Feststoffe“ bezeichnet^[20], denn aufgrund der großen Elektronegativitätsunterschiede ist die Ln–O-Bindung stark polarisiert (Δχ ≈ 2.5). Raymond und Eigenbroth haben mit Hilfe von Strukturkriterien diese Frage u.a. in homoleptischen Ln-Cyclopentadieniden und -Silylamiden aussagekräftig beantwortet^[21]. Auch für die Bewertung der Bindungsverhältnisse in LnCp₃X-Systemen^[22] und Ln-(N bzw. O)Donor-Komplexen^[23] wurde dieses Strukturmodell in der Folgezeit her-



angezogen. Die Geometrien ionischer Verbindungen neigen zu Verzerrung und werden insbesondere durch den sterischen „Bulk“ in der Peripherie geprägt. Des weiteren folgen die Bindungslängen von strukturell ähnlichen Verbindungen systematisch dem Metall-Ionenradius (R_{EF}) und der Koordinationszahl (C.N.). Für ionische Ln-Alkoxide sollte daher die Differenz zwischen Ln–O-Abstand und effektivem Ln-Kationenradius, d.h. der „effektive Alkoxidradius“ konstant sein.

Tab. 2 und Abb. 5 zeigen das Ergebnis für ein- und zweikernige Ln-Alkoxide. Die Berechnungen bestätigen den io-

Tab. 2. „Effektive Alkoxidradien“

Verbindung	C.N.	$R_{EF}(\text{Ln})$	$d(\text{Ln}-\text{O})_d$ [Å]	$R_{EF}(\text{Ligand})$	Lit.
Nd(tritox) ₃ (NCCH ₃) ₂	5	0.97	2.16	1.19	[4]
Dy(ditox) ₃ (NCCH ₃) ₂ (5)	5	0.89	2.06	1.17	[a]
[Ce(tritox) ₂ (μ-OtBu)] ₂	4	0.94	2.16	1.22	[24]
Nd(OC <i>t</i> Bu ₂ CH ₂ PMe ₂) ₃	6	0.98	2.17	1.19	[5]
Y(OC <i>t</i> Bu ₂ CH ₂ PMe ₂) ₃	6	0.90	2.09	1.19	[5]
[Ce(ditox) ₃] ₂	4	0.94	2.15	1.21	[10]
[Nd(ditox) ₃] ₂ (NCCH ₃) (4)	4	0.90	2.14	1.23	[a]
	5	0.97	2.15	1.18	
[Sc(HF <i>B</i>) ₃ (NH ₃) ₂] ₂	6	0.75	1.94	1.20	[6]
[Pr(HF <i>B</i>) ₃ (NH ₃) ₂] ₂	6	0.99	2.21	1.22	[6]
La(HF <i>B</i>) ₃ (THF) ₃	6	1.03	2.22	1.19	[6]
Y(HF <i>B</i>) ₃ (THF) ₃	6	0.90	2.10	1.20	[6]
La ₂ (OCPh ₃) ₆	4	0.95	2.18	1.23	[14a]
Ce ₂ (OSiPh ₃) ₆	4	0.94	2.16	1.22	[14a]
La(OSiPh ₃) ₃ (THF) ₃	6	1.03	2.23	1.20	[13]
Ce(OSiPh ₃) ₃ (THF) ₃	6	1.01	2.22	1.21	[14a]
Y(OSiPh ₃) ₃ (THF) ₃	6	0.90	2.13	1.23	[25]
Y(OSiPh ₃) ₃ (OP <i>n</i> Bu ₃) ₂	5	0.88	2.12	1.24	[13]
[Y(OSiMe ₂ Bu) ₃] ₂ (HOSiMe ₂ Bu)	4	0.82	2.05	1.23	[13]
	5	0.88	2.09	1.21	
[Y(OSiPh ₃) ₃] ₂	4	0.82	2.06	1.24	[14b]

[a] Diese Arbeit.

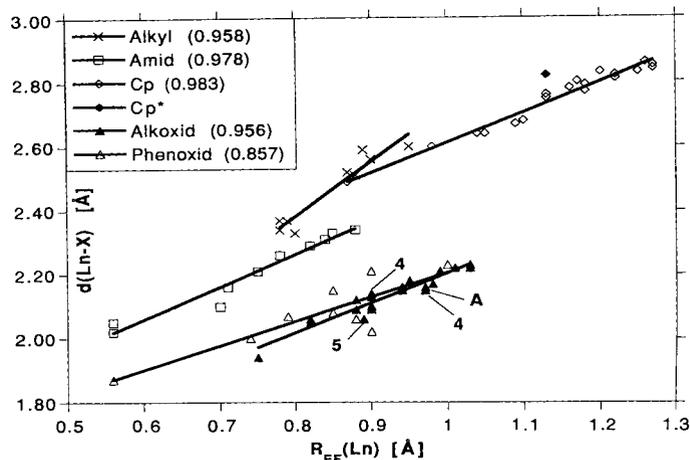


Abb. 5. Abhängigkeit von $d(\text{Ln}-\text{O})$ vom $\text{Ln}(\text{II})$ -Radius. Für die Berechnungen wurden die durchschnittlichen terminalen Ln–O-Abstände herangezogen. Die Berechnung der effektiven Kationenradien $R_{EF}(\text{Ln})$ erfolgte, falls im Tabellenwerk von Shannon^[9] nicht enthalten, gemäß Lit.^[12] Die Darstellung basiert auf den bis Dezember 1992 in der Literatur verfügbaren Strukturdaten (Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl)

nischen Charakter dieser Stoffklasse, d.h. der effektive Alkoxidradius ist weitgehend invariant (1.21 ± 0.03 Å; Korrelationskoeffizient der Regressionsgeraden 0.964). Keinen großen Struktureinfluss scheinen induktive Effekte in den Liganden zu haben. Im Gegensatz dazu divergieren die effektiven Anionenradien in homoleptischen Ln-Phenoxiden beträchtlich (Tab. 3 und Abb. 5).

Tab. 3. „Effektive Aryloxidradien“

Verbindung	C.N.	$R_{EF}(\text{Ln})$	$d(\text{Ln}-\text{O})_d$ [Å]	$R_{EF}(\text{Ligand})$	Lit.
Sc(OC ₆ H ₂ Me-4- <i>t</i> Bu ₂ -2,6) ₃	3	0.56	1.87	1.31	[7a]
Y(OC ₆ H ₃ tBu ₂ -2,6) ₃	3	0.74	2.00	1.26	[7b]
Ce(OC ₆ H ₃ tBu ₂ -2,6) ₃	3	0.85	2.15	1.30	[7c]
Yb(OC ₆ H ₃ Ph ₂ -2,6) ₃	4	0.79	2.07	1.28	[7d]
Ce(OC ₆ H ₃ tBu ₂ -2,6) ₃ (L) ₂ ^[a]	5	1.00	2.23	1.23	[7e]
Y(OC ₆ H ₃ Me ₂ -2,6)(THF) ₃	6	0.90	2.02	1.12	[26]
Y ₂ (OC ₆ H ₃ Me ₂ -2,6)(THF) ₂	5	0.88	2.06	1.18	[26]
Yb(OC ₆ H ₃ Ph ₂ -2,6) ₃ (THF) ₂	5	0.85	2.08	1.23	[7e]
K[Nd(OC ₆ H ₃ tPr ₂ -2,6) ₄]	4	0.90	2.21	1.31	[7e]

[a] L = CN*t*Bu.

Schlussfolgerung

Das Zweiphasenmedium *n*-Pentan (*n*-Hexan)/Acetonitril erweist sich als einfache Möglichkeit, dem Kristallisationsproblem von Lanthanoidkomplexen mit großem „CH-Bulk“ zu begegnen. In den Alkoxiden 4 und 5 ist diese Strategie weiterführend realisiert. Aus der Strukturchemie dieser Komplexe läßt sich ein ionischer Charakter dieser niedermolekularen Systeme schließen. Für die thermische Instabilität der Komplexe Ln(tritox)₃ ist der Tritox-Ligand selbst verantwortlich: Schon *eine* Methylgruppe weniger gewährleistet eine zersetzungsfreie Sublimation, wie das Beispiel 3 zeigt. Dieses Konzept möchten wir mithilfe der Alkohole HO–C(*i*Pr)₂(*t*Bu), HO–C(*i*Pr)₃ und H-Meditox in weiterführenden Arbeiten intensivieren^[27].

Diese Arbeit wurde von der Firma *Osrsm GmbH* großzügig unterstützt. Mit 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. Der Firma *Chemetall GmbH*, Langelsheim, danken wir für die kostenlose Überlassung von Alkylolithium-Präparaten.

Experimenteller Teil

Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Lanthanoid-Alkoxide wurden unter nachgereinigtem Argon gehandhabt (Schlenk-, Hochvakuum- und Glove-Box-Technik). Analytische und spektroskopische Untersuchungen sowie die Lösungsmittelvorbereitung erfolgten wie früher beschrieben^[1,4,28]. H-Proditox (**1**) wird in der Literatur erwähnt^[8], jedoch erscheinen eine genaue Synthesvorschrift und die Angabe spektroskopischer Daten an dieser Stelle angebracht. **2**, „Nd(ditox)₃“ und „Dy(ditox)₃“ wurden gemäß Lit.^[4a] synthetisiert. Die Komplexe **4** und **5** wurden durch Unterschichten einer gesättigten *n*-Pentan-Lösung der entsprechenden Alkoxidkomplexe mit Acetonitril erhalten.

1) *Di-tert-butylisopropylmethanol* (**1**): Ca. 100 ml (0.17 mol) *t*BuLi-Lösung (1.7 M in *n*-Pentan) werden auf -40°C abgekühlt. Dann werden innerhalb von 30 min 9.29 g (10.69 ml, 0.08 mol) 2-Methylpropionsäure-ethylester, mit Diethylether verdünnt auf 50 ml, zugegeben. Es wird 1 h bei dieser Temp. gerührt. Dann läßt man das Reaktionsgemisch bis 4°C erwärmen und gießt langsam auf Eis. Nachdem alles Eis aufgetaut ist, wird die Etherphase abgetrennt.

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

	4	5
Summenformel	C ₅₆ H ₁₁₇ NNd ₂ O ₆	C ₃₁ H ₆₃ DyN ₂ O ₃
M [a.m.u.]	1189.0	674.3
F ₀₀₀	2512	1412
Farbe und Habitus	blaue nadelförmige Kristalle	gelbliche Quader
Kristallformat [mm]	0.30x0.33x0.63	0.50x0.30x0.13
Meßtemperatur [K]	203	296
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)	P2 ₁ /c (Nr. 14)
a [pm]	1221(1)	1705.4(3)
b [pm]	2498.1(4)	1437.1(2)
c [pm]	2108(2)	1717.3(4)
β [°]	95.51(4)	117.874(9)
V [pm ³ · 10 ⁶]	6398	3721
Z	4	4
d _{ber.} [g cm ⁻³]	1.23	1.20
Strahlenquelle	MoKα	MoKα
μ [cm ⁻¹]	16.5	20.5
Scantyp	ω-scan	ω-scan
Meßzeit [s]	max. 45	max. 60
Scanbreite [°]	(1.0+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	
Gemessene Reflexe	11972 [a]	7297
unabhängige Reflexe	10101	5431
zur Verfeinerung benutzt	8161 (I>3σ(I))	4022 (I>3σ(I))
verfeinerte Parameter	586	334
Reflexe/Parameter	13.9	12.0
R [b]	0.048	0.042
R _w	0.059	0.044
Gewichtungsschema; w		nach Prince ^[31]
shift/err	<0.001	<0.001
Restelektronendichte e ₀ [Å ⁻³]	+1.03; -1.77	+0.82; -0.55

^[a] Kühlungsaußfall nach 8400 Reflexen. — ^[b] $R = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum \|F_o\|}$, $R_w = \frac{[\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2}}$.

Sie wird dreimal mit je 50 ml eiskaltem Wasser gewaschen und dann mit MgSO₄ getrocknet. Nach 20 h wird die Etherphase dekantiert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Sublimation bei $60^{\circ}\text{C}/1$ mbar liefert analysenreines **1** in farblosen Kristallen, die bei 25°C zerfließen (9.6 g, 65%), Schmp. 25°C . — IR: $\tilde{\nu} = 1399$ m cm⁻¹, 1387 s, 1365 s, 1218 (sh) w, 1205 w, 1168 w, 1111 m, 1055 vs, 1036 s,

Tab. 5. Atomkoordinaten und U_{eq} von **4**; U_{eq} = 1/3 ΣΣU_{ij}a_i^{*}a_j^{*}a_ia_j

Atom	x/a	y/b	z/c	U (eq) [Å ²]
Nd (1)	0.32019 (2)	0.05521 (1)	0.23362 (1)	0.0357
Nd (2)	0.19007 (2)	-0.07939 (1)	0.26211 (1)	0.0309
O (1)	0.3949 (3)	0.1064 (2)	0.3072 (2)	0.0449
O (2)	0.3265 (4)	0.0936 (2)	0.1437 (2)	0.0498
O (3)	0.1485 (3)	0.0096 (1)	0.2311 (2)	0.0345
O (4)	0.1359 (4)	-0.1302 (2)	0.1829 (2)	0.0516
O (5)	0.1112 (3)	-0.0849 (1)	0.3485 (2)	0.0434
O (6)	0.3616 (3)	-0.0356 (1)	0.2635 (2)	0.0375
N	0.2856 (5)	-0.1720 (2)	0.3050 (2)	0.0537
C (1)	0.4725 (5)	0.1313 (2)	0.3520 (3)	0.0463
C (2)	0.4081 (6)	0.1607 (3)	0.4030 (3)	0.0558
C (3)	0.5624 (6)	0.1619 (3)	0.3170 (3)	0.0559
C (4)	0.4840 (7)	0.1923 (3)	0.4530 (3)	0.0748
C (5)	0.3534 (7)	0.1169 (3)	0.4392 (3)	0.0683
C (6)	0.3209 (7)	0.1997 (3)	0.3725 (4)	0.0755
C (7)	0.5883 (6)	0.1272 (3)	0.2602 (3)	0.064
C (8)	0.5278 (7)	0.2172 (3)	0.2920 (4)	0.0768
C (9)	0.6702 (6)	0.1658 (4)	0.3597 (4)	0.0831
C (10)	0.3017 (6)	0.1238 (2)	0.0870 (3)	0.0525
C (11)	0.3747 (8)	0.1042 (3)	0.0355 (3)	0.0727
C (12)	0.2948 (6)	0.1849 (3)	0.1035 (3)	0.0561
C (13)	0.360 (1)	0.1360 (4)	-0.0266 (3)	0.1059
C (14)	0.4987 (8)	0.1022 (4)	0.0596 (4)	0.091
C (15)	0.3389 (9)	0.0467 (3)	0.0201 (4)	0.0924
C (16)	0.4066 (7)	0.2122 (3)	0.1163 (4)	0.0784
C (17)	0.2240 (8)	0.2163 (3)	0.0504 (4)	0.0822
C (18)	0.2359 (7)	0.1901 (3)	0.1641 (3)	0.0737
C (19)	0.0636 (5)	0.0481 (2)	0.2127 (3)	0.0413
C (20)	0.0115 (5)	0.0684 (2)	0.2741 (3)	0.0477
C (21)	-0.0107 (6)	0.0279 (3)	0.1533 (3)	0.0544
C (22)	-0.0533 (8)	0.1212 (3)	0.2627 (5)	0.0943
C (23)	0.1085 (7)	0.0803 (4)	0.3246 (4)	0.0876
C (24)	-0.0628 (6)	0.0279 (3)	0.3022 (3)	0.0613
C (25)	0.0600 (8)	0.0230 (3)	0.0995 (3)	0.0831
C (26)	-0.0634 (6)	-0.0274 (3)	0.1636 (3)	0.0654
C (27)	-0.1094 (9)	0.0648 (4)	0.1348 (5)	0.1006
C (28)	0.1290 (8)	-0.1732 (3)	0.1394 (3)	0.0777
C (29)	0.0300 (8)	-0.2094 (3)	0.1500 (4)	0.0727
C (30)	0.1594 (8)	-0.1557 (3)	0.0740 (3)	0.0731
C (31)	0.0527 (8)	-0.2332 (3)	0.2165 (4)	0.0876
C (32)	-0.0786 (8)	-0.1784 (3)	0.1494 (5)	0.0936
C (33)	0.013 (1)	-0.2567 (3)	0.1019 (5)	0.1088
C (34)	0.2450 (8)	-0.1124 (3)	0.0785 (3)	0.08
C (35)	0.184 (1)	-0.1964 (5)	0.0272 (5)	0.1344
C (36)	0.0534 (9)	-0.1262 (4)	0.0382 (4)	0.1082
C (37)	0.0536 (5)	-0.0875 (3)	0.4027 (3)	0.0512
C (38)	0.1377 (7)	-0.0816 (4)	0.4632 (3)	0.0767
C (39)	-0.0311 (6)	-0.1344 (3)	0.3968 (4)	0.0666
C (40)	0.2365 (7)	-0.1204 (4)	0.4639 (3)	0.0812
C (41)	0.1838 (8)	-0.0241 (4)	0.4620 (4)	0.1004
C (42)	0.0879 (9)	-0.0881 (5)	0.5266 (4)	0.137
C (43)	-0.0932 (7)	-0.1300 (3)	0.3294 (4)	0.0819
C (44)	0.0233 (7)	-0.1900 (3)	0.4009 (4)	0.0811
C (45)	-0.1201 (8)	-0.1305 (4)	0.4435 (5)	0.1038
C (46)	0.4792 (4)	-0.0347 (2)	0.2738 (3)	0.0403
C (47)	0.5231 (6)	-0.0488 (3)	0.3443 (3)	0.0539
C (48)	0.5277 (5)	-0.0639 (3)	0.2160 (3)	0.0494
C (49)	0.5378 (8)	-0.1083 (3)	0.3584 (3)	0.0762
C (50)	0.4440 (8)	-0.0259 (4)	0.3871 (3)	0.0837
C (51)	0.6366 (7)	-0.0209 (3)	0.3628 (4)	0.0831
C (52)	0.6532 (6)	-0.0616 (4)	0.2204 (4)	0.0776
C (53)	0.4910 (7)	-0.1212 (3)	0.2072 (3)	0.0665
C (54)	0.4837 (7)	-0.0315 (3)	0.1570 (3)	0.067
C (55)	0.2889 (6)	-0.2114 (3)	0.3305 (3)	0.0555
C (56)	0.2889 (8)	-0.2621 (3)	0.3653 (5)	0.1018

1015 (sh) s, 1006 vs, 944 m, 938 m, 913 m, 893 (sh) w, 866 w, 820 w, 792 w, 704 vs, 690 (sh) m, 598 w, 572 w, 523 w, 481 w, 456 w, 453 w. — MS (EI), m/z (%): 143 (5) $[M^+ - iPr]$, 129 (12) $[M^+ - tBu]$, 111 (2) $[M^+ - tBu - H_2O]$, 87 (42) $[M^+ - iPr - C_4H_6]$, 57 (100) $[tBu^+]$. — $C_{12}H_{26}O$ (186.3): ber. C 77.35, H 14.06; gef. C 77.37, H 14.42.

2) *Tris(di-tert-butylisopropylmethoxy)yttrium(III)* (3): In einer Glove-Box (Fa. MB Braun, Garching) werden 0.72 g (3.86 mmol) Alkohol 1, bei $-35^\circ C$ verfestigt, in einen 50-ml-Rundkolben abgewogen. Er wird mit ca. 5 ml *n*-Pentan gelöst und die Lösung wieder auf $-35^\circ C$ abgekühlt. Dann werden 0.73 g (1.28 mmol) Yttriumamid 2 und zusätzlich ca. 15 ml kaltes *n*-Pentan über einen Trichter unter Rühren zugegeben. Man erhält sofort eine klare Lösung. Es wird 72 h gerührt. Dann wird das Lösungsmittel zusammen mit dem freigesetzten Amin i. Vak. (1 mbar) entfernt und der Rückstand 3 h im Hochvak. (10^{-3} mbar) getrocknet. Sublimation des weißen Pulvers bei $160^\circ C/10^{-3}$ mbar liefert 0.76 g (92%) 3. — IR: $\tilde{\nu} = 1399\text{ cm}^{-1}$ m, 1387 s, 1365 s, 1218 (sh) w, 1205 w, 1168 w, 1111 m, 1055 vs, 1036 s, 1015 (sh) s, 1006 vs, 944 m, 938 m, 913 m, 893 (sh) w, 866 w, 820 w, 792 w, 704 vs, 690 (sh) m, 598 w, 572 w, 523 w, 481 w, 456 w, 453 w. — MS (CI), m/z (%): 1019 (4) $[2 M^+ - OR - 2 iPr]$, 1005 (7) $[2 M^+ - OR - iPr - C_4H_6]$, 934 (8) $[2 M^+ - 2 OR + O]$, 645 (29) $[M^+ + 1]$, 601 (100) $[M^+ - iPr]$, 587 (90) $[M^+ - tBu]$. — $C_{36}H_{75}O_3Y$ (644.9): ber. C 67.05, H 11.72; gef. C 67.76, H 11.82.

3) *(Acetonitril)bis[tris(di-tert-butylmethoxy)neodym(III)]* (4): IR: keine erkennbare $\nu(CN)$ -Bande im Nujolspektrum, sonst wie

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

Atom	x/a	y/b	z/c	$U(eq)$ [\AA^2]
Dy	0.24508(2)	0.04720(2)	0.03325(2)	0.0685
O(1)	0.1957(4)	0.1794(3)	-0.0046(3)	0.0937
O(2)	0.1913(3)	-0.0562(4)	-0.0604(3)	0.0892
O(3)	0.3441(4)	0.0210(4)	0.1591(3)	0.1101
N(1)	0.3635(5)	0.0768(5)	-0.0137(5)	0.1062
N(2)	0.1286(4)	0.0093(5)	0.0809(4)	0.0942
C(1)	0.1583(5)	0.2686(5)	-0.0322(5)	0.0917
C(2)	0.1991(6)	0.3120(6)	-0.0886(6)	0.1024
C(3)	0.1590(8)	0.3212(7)	0.0454(7)	0.1257
C(4)	0.2998(7)	0.3269(8)	-0.0346(8)	0.1504
C(5)	0.1828(9)	0.2457(9)	-0.1607(6)	0.1692
C(6)	0.1560(9)	0.4030(8)	-0.1327(9)	0.1761
C(7)	0.110(1)	0.412(1)	0.020(1)	0.2963
C(8)	0.2410(9)	0.334(1)	0.1229(8)	0.2135
C(9)	0.109(1)	0.266(1)	0.077(1)	0.2404
C(10)	0.1561(5)	-0.1307(5)	-0.1210(5)	0.0876
C(11)	0.1811(8)	-0.2226(6)	-0.0712(7)	0.1245
C(12)	0.1735(6)	-0.1127(7)	-0.2000(6)	0.108
C(13)	0.134(1)	-0.3066(7)	-0.1295(9)	0.2158
C(14)	0.2769(9)	-0.240(1)	-0.0220(9)	0.2188
C(15)	0.1460(9)	-0.2171(8)	-0.0024(8)	0.175
C(16)	0.2711(8)	-0.107(1)	-0.1749(9)	0.1824
C(17)	0.1302(8)	-0.1844(8)	-0.2734(7)	0.1528
C(18)	0.134(1)	-0.0193(8)	-0.2361(7)	0.1677
C(19)	0.4115(9)	0.002(1)	0.2401(8)	0.2829
C(20)	0.3923(5)	-0.0701(6)	0.2894(5)	0.0953
C(21)	0.4830(9)	0.0711(9)	0.2741(7)	0.1429
C(22)	0.325(1)	-0.030(2)	0.307(1)	0.3061
C(23)	0.4577(8)	-0.107(1)	0.3733(9)	0.2422
C(24)	0.337(1)	-0.1461(9)	0.2332(9)	0.2191
C(25)	0.516(1)	0.094(1)	0.220(1)	0.2575
C(26)	0.448(1)	0.160(1)	0.281(1)	0.3209
C(27)	0.556(1)	0.065(2)	0.363(1)	0.5725
C(28)	0.4744(9)	0.1408(9)	-0.062(1)	0.2107
C(29)	0.4121(6)	0.1038(6)	-0.0337(7)	0.1143
C(30)	0.0826(5)	-0.0172(5)	0.1059(5)	0.0799
C(31)	0.0246(5)	-0.0531(6)	0.1379(5)	0.1002

„Nd(ditox)₃“^[4a]. — $C_{56}H_{117}NNd_2O_6$ (1189.0): ber. C 56.57, H 9.92, N 1.18; gef. C 56.41, H 9.96, N 1.00.

4) *trans-Bis(acetonitril)tris(di-tert-butylmethoxy)dysprosium(III)* (5): IR: $\tilde{\nu} = 2305\text{ cm}^{-1}$, 2276 m $[\nu(CN)]$; sonst wie „Dy(ditox)₃“^[4a]. — MS (CI), m/z (%): 1041 (100) $[Dy_2(\text{ditox})]$. — $C_{31}H_{63}DyN_2O_3$ (674.3): ber. C 55.21, H 9.42, N 4.15; gef. C 55.34, H 9.47, N 4.20.

5) *Röntgenstrukturanalysen von 4 und 5*: Die Gitterkonstanten sind 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. Alle Wasserstofflagen wurden in idealer Geometrie mit kollektivem isotropem Auslenkungsparameter berechnet, in die Strukturfaktorberechnung miteinbezogen, aber nicht verfeinert. Die anomale Dispersion ist berücksichtigt. Drei Kontrollreflexe des Kristalls von 4 (5) verloren innerhalb 145 (99) h Belichtungszeit je 44 (21.3)% an Intensität. Die Zersetzungen wurden anisotrop korrigiert (CHORT^[32]). Für 5 erfolgte eine empirische Absorptionskorrektur ($T_{min} = 0.83$, $T_{max} = 1.00$). Alle Rechnungen erfolgten mit den Programmen SHELX-86^[29], CRYSTALS^[30], SDP^[32] und ORTEP^[33], Gewichtungsschema nach Lit.^[31]. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57301, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

^[1] IV. Mitteilung: W. A. Herrmann, R. Anwander, F. C. Munck, W. Scherer. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 331–337.

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

^[3] ^[3a] J. J. Zelinski, D. R. Uhlmann, *J. Phys. Chem. Solids* **1984**, *45*, 1069–1090. — ^[3b] H. Dislich, *J. Non-Cryst. Solids* **1985**, *73*, 599–612. — ^[3c] D. W. Johnson, Jr., *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1985**, *64*, 1597–1602. — ^[3d] R. Roy, *Science* **1987**, *238*, 1664–1669. — ^[3e] S. Sakka, *Glasses and Glass Ceramics from Gels*. North Holland, Amsterdam, in *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *100*, 1–551. — ^[3f] D. Gallagher, T. A. Ring, *Chimia* **1989**, *43*, 298–304. — ^[3g] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33–72. — ^[3h] H. Reuter, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 258–259. — ^[3i] K. Sugita, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 582–586.

^[4] ^[4a] W. A. Herrmann, R. Anwander, M. Kleine, W. Scherer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1971–1979. — ^[4b] R. Anwander, Dissertation, Technische Universität München, **1992**. — ^[4c] W. A. Herrmann, R. Anwander, M. Denk, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2399–2405.

^[5] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. A. MacKinnon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1557–1558.

^[6] D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. E. Hammond, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, W. Ruowen, *Polyhedron* **1992**, *11*, 375–379.

^[7] ^[7a] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. Singh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1499–1501. — ^[7b] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *139*, 183–184. — ^[7c] H. Stecher, A. Sen, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1130–1132. — ^[7d] G. B. Deacon, S. Nickel, P. MacKinnon, E. R. T. Tiekink, *Aust. J. Chem.* **1990**, *43*, 1245–1257. — ^[7e] D. L. Clark, J. G. Watkin, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1554–1556.

^[8] ^[8a] P. D. Bartlett, A. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 141–144. — ^[8b] A. Petrov, E. Sokolowa, G.-C. Lan, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1958**, 178–180.

^[9] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1976**, *32*, 751–767.

^[10] H. A. Stecher, A. Sen, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3280–3282.

^[11] D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1049–1059.

^[12] D. C. Bradley, H. Chudzynska, D. M. Frigo, M. E. Hammond, M. B. Hursthouse, M. A. Mazid, *Polyhedron* **1990**, *9*, 719–726.

- [13] M. J. McGeary, P. S. Coan, K. Folting, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1723–1735.
- [14] [14a] W. J. Evans, R. E. Golden, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4963–4968. — [14b] P. S. Coan, M. J. McGeary, E. B. Lobkovsky, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3570–3572.
- [15] [15a] M. Bochmann, G. Wilkinson, G. B. Young, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1863–1871. — [15b] B. D. Murray, H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 169–173. — [15c] J. L. Stewart, R. A. Andersen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1846–1847.
- [16] [16a] W. A. Herrmann, R. Anwander, F. C. Munck, W. Scherer, V. Dufaud, N. W. Huber, P. Kiprof, A. Haaland, S. Gundersen, H. V. Volden, unveröffentlichte Ergebnisse, **1992**. — [16b] H. C. Aspinell, S. R. Moore, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 153–156.
- [17] [17a] L. Xing-Fu, S. Eggers, J. Kopf, W. Jahn, R. D. Fischer, C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, F. Benetollo, A. Polo, G. Bombieri, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *100*, 183–199. — [17b] P. N. Hazin, C. Lakshminarayan, L. S. Brinen, J. L. Knce, J. W. Bruno, W. E. Streib, K. Folting, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1393–1400.
- [18] J. P. R. De Villiers, J. C. A. Boeyens, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1972**, *28*, 2335–2340.
- [19] C. S. Erasmus, J. C. A. Boeyens, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1970**, *26*, 1843–1854.
- [20] R. C. Mehrotra, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **1967**, *1*, 99–112.
- [21] [21a] K. N. Raymond, C. W. Eigenbroth, Jr., *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 276–283. — [21b] K. N. Raymond in *Organometallics of the f-Elements*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (Holland), **1979**, S. 249–280.
- [22] A. Hammel, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *388*, 75–87.
- [23] [23a] G. B. Deacon, B. M. Gatehouse, S. N. Platts, D. L. Wilkinson, *Aust. J. Chem.* **1987**, *40*, 907–914. — [23b] G. B. Deacon, P. I. MacKinnon, T. W. Hambley, J. C. Taylor, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *259*, 91–97. — [23c] G. B. Deacon, G. D. Fallon, D. L. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *293*, 45–50.
- [24] A. Sen, H. A. Stecher, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 473–479.
- [25] M. J. McGeary, P. S. Coan, K. Folting, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3283–3284.
- [26] W. J. Evans, J. M. Olofson, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4308–4309.
- [27] W. A. Herrmann, F. C. Munck, unveröffentlichte Ergebnisse, **1993**.
- [28] W. A. Herrmann, R. Anwander, M. Kleine, K. Öfele, J. Riede, W. Scherer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2391–2397.
- [29] G. M. Sheldrick, *SHELX-86*, Universität Göttingen/BRD, **1986**.
- [30] D. J. Watkin, P. W. Betteridge, J. R. Carruthers, *CRYSTALS User Manual*, Oxford University Computing Laboratory, Oxford, **1986**.
- [31] E. Prince, *Mathematical Technical Techniques in Crystallography*, Springer Verlag, Berlin, **1982**.
- [32] B. A. Frenz, *The Enraf-Nonius CAD4 SDP System*, Computing in Crystallography, DELFT University Press, Delft/Holland, **1978**.
- [33] C. K. Johnson, *ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge National Laboratories, Tennessee, **1965**.

[22/93]