

Notiz/Note

Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide, 82^[1]**(2,5-Di-*tert*-butylpyrrolyl)-Komplexe von Neodym(III), Samarium(II) und Ytterbium(II): Synthese und Röntgenstrukturanalyse von dimerem Natrium-dichlorobis(2,5-di-*tert*-butylpyrrolyl)(tetrahydrofuran)neodymat(III)[☆]**Herbert Schumann^{*a}, Jörn Winterfeld^a, Holger Hemling^a und Norbert Kuhn^bInstitut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin^a,
Straße des 17. Juni 135, D-10623 BerlinFachbereich 6 der Universität – Gesamthochschule Duisburg^b,
Lotharstraße 1, D-47048 Duisburg

Eingegangen am 16. Juli 1993

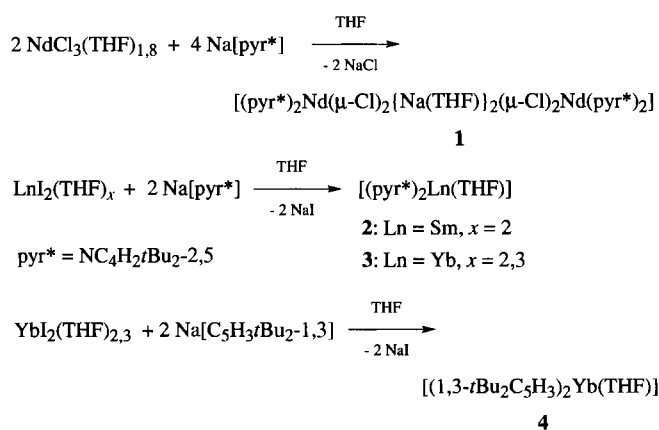
Key Words: Azacyclopentadienyl complexes / Neodymium compounds / Samarium compounds /
Ytterbium compounds / Lanthanoides, organo-, chlorides**Organometallic Compounds of the Lanthanoids, 82^[1]. – (2,5-Di-*tert*-butylpyrrolyl) Complexes of Neodymium(III), Samarium(II), and Ytterbium(II): Synthesis and X-Ray Structural Analysis of Dimeric Sodium Dichlorobis(2,5-di-*tert*-butylpyrrolyl)(tetrahydrofuran)neodymate(III)**NdCl₃(THF)_{1,8} reacts with Na[pyr*] (pyr* = NC₄H₂tBu₂-2,5) to give [(pyr*)₂Nd(μ-Cl)₂{Na(THF)}₂(μ-Cl)₂Nd(pyridine*)₂] (1). The reactions of SmI₂(THF)₂ and YbI₂(THF)_{2,3} with Na[pyr*] and NaC₅H₃tBu₂-1,3 result in the formation of [(pyr*)₂Ln(THF)][Ln = Sm (2), Yb (3)] and [(1,3-*t*Bu₂C₅H₃)₂Yb(THF)] (4), respectively. The ¹H-, ¹³C-NMR and mass spectra of the new compounds as well as the X-ray crystal structure of 1 are discussed.

Lanthanoid-π-Komplexe mit Cyclopentadienyl-Liganden gehören zu den ältesten und am besten untersuchten metallorganischen Verbindungen der Seltenen Erden^[2]. Lanthanoid-π-Komplexe mit Heterocyclopentadienyl-Liganden sind hingegen bis heute kaum bekannt. So wurden bisher lediglich zwei nur elementaranalytisch und spektroskopisch charakterisierte Lanthanoid(III)-Verbindungen, [(η⁵-C₄Me₄P)₂Ln(μ-Cl)₂Li(B)₂] (Ln = Y, B = DME; Ln = Lu, B = Et₂O)^[3], sowie die Lanthanoid(II)-Komplexe [(η⁵-C₄Me₄P)₂Ln(THF)₂], [(η⁵-C₄Me₄As)₂Ln(THF)₂] und [(η⁵-C₄H₂Ph₂P)₂Ln(THF)₂] (Ln = Sm, Yb) einschließlich einer Röntgenstrukturanalyse von [(η⁵-C₄H₂Ph₂P)₂Yb(THF)₂] beschrieben^[4]. Die Verwendung von 2,5-Di-*tert*-butylpyrrolyl als Ligand sowohl für Hauptgruppenelemente^[5] als auch für Übergangsmetalle^[6] hat vor kurzem gezeigt, daß das Stickstoffatom dieses Liganden durch die beiden α-ständigen *tert*-Butylgruppen sterisch so abgeschirmt ist, daß dieses nicht mehr als σ-Donor fungieren kann, sondern der Azacyclopentadienyl-Ring als η⁵-Ligand an das Metallatom koordiniert wird. Wir wollten prüfen, ob das auch für eine Koordination an ein 4f-Element gilt, oder ob speziell die als sehr harte Lewisäuren bekannten Ln³⁺-Ionen trotzdem eine σ-Koordination über den Stickstoff bevorzugen.

Synthese und Eigenschaften

Natrium-di-*tert*-butylpyrrolid reagiert mit Neodymtrichlorid in Tetrahydrofuran unter Bildung von dimerem Natrium-dichlorobis(2,5-di-*tert*-butylpyrrolyl)(tetrahydrofuran)neodymat(III) (1). Samariumdiiodid und Ytterbiumdiiodid bilden dagegen sowohl mit Na[NC₄H₂tBu₂-2,5], als auch mit dessen carbocyclischem Analo-

gon Na[C₅H₃tBu₂-1,3] die chloridfreien Komplexe Bis(2,5-di-*tert*-butylpyrrolyl)(tetrahydrofuran)samarium(II) (2) und -ytterbium(II) (3) bzw. Bis(1,3-di-*tert*-butylcyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)-ytterbium(II) (4):



Die blauen Kristalle von 1 und die dunkelgrünen Kristallplättchen von 2 und 3 sind äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Sie lösen sich außerordentlich gut in den unpolaren Lösemitteln *n*-Hexan oder *n*-Pentan. Ihre Zusammensetzung wird durch die Ergebnisse der Elementaranalysen bestätigt. Die thermische Belastbarkeit war nur im Falle von 1 groß genug, um ein EI-Massenspektrum mit charakteristischen Metall-Ligand-Fragmenten zu erhalten. Dieses zeigt bei *m/z* 533 entsprechend der Bildung von

$[\text{pyr}^*]_2\text{NdCl}$ das Fragment-Ion größter Masse. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **2** macht sich der paramagnetische Einfluß des zentralen Sm^{2+} -Ions auf die entsprechenden Ligandenatome in der chemischen Verschiebung und der Breite ihrer Resonanzsignale deutlich bemerkbar. Die vier ^1H - und sechs ^{13}C -NMR-Signale des diamagnetischen Ytterbium-Komplexes **3** liegen in den erwarteten Bereichen und sind im Hinblick auf einen Vergleich mit den Spektren des thermisch viel stabileren carbocyclischen Analogons $[(1,3\text{-}t\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{Yb}(\text{THF})]$ (**4**) von besonderem Interesse. Die deutliche Entschirmung der beiden Ringkohlenstoffatome in **3** ($\delta_{\text{C}t\text{Bu}} = 152.9$, $\delta_{\text{CH}} = 104.1$) im Vergleich zu den entsprechenden C-Atomen im freien Liganden ($\delta = 140.0$ bzw. 101.6) und in **4** (134.8 bzw. 103.2 und 101.3) steht mit der Koordinationsverschiebung in 2,2',5,5'-Tetra-*tert*-butyl-1,1'-diazastannocen^[5b] und -plumbocen^[5a] im Einklang, während sie der in 2,2',5,5'-Tetra-*tert*-butyl-1,1'-diazaferrrocen^[6] entgegengerichtet ist.

Röntgenstrukturanalyse von **1**

Die beschriebenen vier Komplexe lösen sich vorzüglich gut in inerten Lösemitteln, was die Gewinnung von zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristallen sehr schwierig macht. Dies gelang trotz zahlreicher Versuche in unterschiedlichen Lösemitteln bisher nur im Falle des Neodym-Komplexes **1** durch Kristallisation aus Diethylether. Die Kristallplättchen von **2** und **3** waren zu klein und

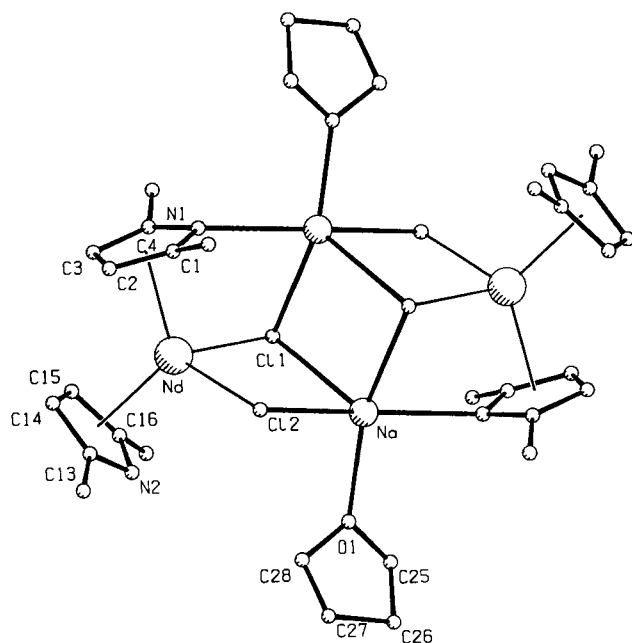


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall mit Numerierung der Atome, soweit zum Verständnis nötig (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die *tert*-Butylgruppen als einfache Kreise dargestellt und alle H-Atome weggelassen); ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] mit Standardabweichungen: Nd–[pyr*]₂(1) 251.28(19), Nd–[pyr*]₂(2) 247.08(19), Nd–N(1) 279.1(3), Nd–C(1) 278.1(4), Nd–C(2) 275.2(4), Nd–C(3) 277.0(4), Nd–C(4) 279.9(4), Nd–N(2) 272.0(3), Nd–C(13) 272.3(4), Nd–C(14) 274.1(4), Nd–C(15) 276.0(4), Nd–C(16) 275.8(4), Nd–Cl(1) 267.0(1), Nd–Cl(2) 267.4(1), Nd···Cl(1') 501.3, Nd···Na 414.0, Nd···Na' 392.7, Na–N(1) 261.2(4), Na–O 233.9(3), Na–Cl(1) 286.1(2), Na–Cl(2) 287.2(2), Na–Cl(1') 283.2(2); [pyr*]₂(1)–Nd–[pyr*]₂(2) 121.65(6), [pyr*]₂(1)–Nd–Cl(1) 102.92(5), [pyr*]₂(1)–Nd–Cl(2) 113.20(5), [pyr*]₂(2)–Nd–Cl(1) 114.86(5), [pyr*]₂(2)–Nd–Cl(2) 112.79(5), Cl(1)–Nd–Cl(2) 85.13(4), Nd–Cl(1)–Na 97.73(5), Nd–Cl(2)–Na 97.39(5), Nd–Cl(1)–Na' 93.99(5), O–Na–Cl(2) 91.52(9), O–Na–N(1') 93.9(1), O–Na–Cl(1) 112.4(1), O–Na–Cl(1') 155.0(1), Cl(2)–Na–N(1') 155.7(1), Cl(2)–Na–Cl(1) 78.16(5), Cl(2)–Na–Cl(1') 84.80(6), Cl(1)–Na–N(1') 120.93(1), Cl(1)–Na–Cl(1') 91.09(6), Cl(1')–Na–N(1) 180.31(9)

zu zerbrechlich, um damit erfolgreich arbeiten zu können. Abb. 1 zeigt eine der Übersichtlichkeit wegen vereinfachte Darstellung der Molekülstruktur von **1**, die Tab. 1 enthält die Kristalldaten.

1 liegt im Kristall dimer vor, wobei zwei $[\text{pyr}^*]_2\text{NdCl}$ -Einheiten über zwei NaCl-Moleküle miteinander verbunden sind. Na, Cl(1), Na' und Cl(1') bilden ein Parallelogramm, dessen Diagonalen sich im Inversionszentrum des Moleküls schneiden. Oberhalb und unterhalb der Ebene dieses Parallelogramms befinden sich die beiden Neodymatome, die jeweils durch die Zentren von zwei η^5 -gebundenen Pyrrolyl-Liganden und zwei Chloratome verzerrt tetraedrisch koordiniert sind. Die Abstände des Neodymatoms zu den Zentren der Pyrrolyle, $d(\text{Nd}-[\text{pyr}^*]_2)$ [251.1(2) und 247.1(2) pm] entsprechen denen im NaCl-freien carbocyclischen Analogon $[(1,3\text{-}t\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{Nd}(\mu\text{-Cl})_2]$ mit $d(\text{Nd}-\text{C}_p)$ = 248.6(1) und 248.7(1) pm^[7]. Die Natriumatome sind fünffach koordiniert zu Cl(1), Cl(2) und Cl(1'), dem Sauerstoffatom des THF-Moleküls und dem Stickstoffatom eines Pyrrolyl-Liganden. Daraus resultiert eine Fixierung über eine Koordination seines Stickstoffatoms zum Natrium, was sowohl die Unterschiede in den Bindungsabständen $d(\text{Nd}-\text{C})$ zu beiden Pyrrolyl-Ringen [275.2(4)–279.9(4) pm für den mit Koordination zum Natrium und 272.0(3)–276.0(4) pm für den frei beweglichen Ring] als auch den großen Torsionswinkel N(1)–[pyr*]₂(1)–[pyr*]₂(2)–N(2) von 38.5(3)° (Abb. 2) erklärt. Entsprechende Torsionswinkel in gewinkelten Diazametalocen von Zinn^[5b] und Blei^[5a] betragen –1.1 bzw. 17°; der im fast idealen Sandwich des entsprechenden Diazaferrrocens weist 88.5° auf^[6a].

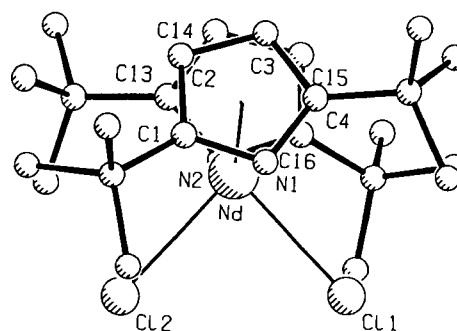


Abb. 2. Aufsicht einer $[\text{pyr}^*]_2\text{NdCl}_2$ -Einheit von **1**

Die Röntgenstrukturanalyse von **1** demonstriert, daß das Anion des Azacyclopentadiens 2,5-Di-*tert*-butylpyrrolyl sowohl η^5 zum zentralen Neodym(III) als auch η^1 über das freie Elektronenpaar am Stickstoff zum Natrium koordiniert und damit tatsächlich als erster bisher bekannter Stickstoffheterocyclus gegenüber einem Lanthanoid als π -Ligand fungiert. 3,5-Di-*tert*-butylpyrazol tut das nicht, wie wir am Beispiel verschiedener Lanthanoidpyrazolylkomplexe zeigen konnten^[8].

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* (Doktorandenstipendium für J. W.), der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Bundesminister für Bildung und Wissenschaft* (Graduiertenkolleg „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“) für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem, O₂-freiem Argon mittels Schlenk- und Vakuumtechniken durchgeführt. Die Lösemittel wurden mit Na oder K getrocknet und unter Argon abdestilliert, um sie dann direkt zu verwenden. HNC₄H₂tBu₂-2,5^[9] wurde nach Literaturmethoden hergestellt. – Die Schmelz- oder Zersetzungs-

punktbestimmungen und NMR-Messungen wurden in unter Vakuum abgeschmolzenen Kapillaren bzw. NMR-Röhrchen durchgeführt. — ¹H- und ¹³C-NMR: Bruker WH270 (270 bzw. 67.89 MHz), in C₆D₆ oder [D₈]THF, gegen TMS bei 294 K. — MS: Varian MAT 311A (Elektronenstoßionisation); es sind nur charakteristische Fragment-Ionen angegeben. — C,H,N-Analysen: Perkin-Elmer 240C-CHN-Elemental-Analyser.

Natrium-dichlorobis(2,5-di-tert-butylpyrrolyl)(tetrahydrofuran)-neodymat(III) (**1**): Zu einer Suspension von 0.98 g (2.6 mmol) NdCl₃(THF)_{1,8} in 50 ml THF gibt man bei Raumtemp. unter Rühren portionenweise 1.05 g (5.22 mmol) Na(2,5-*t*Bu₂C₄H₂N) (hergestellt durch stöchiometrische Umsetzung von HNC₄H₂tBu₂-2,5 mit NaH in THF). Es wird 12 h unter Rückfluß erhitzt, dann das Lösemittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 30 ml Et₂O digeriert. Die blaue Lösung wird dekantiert und bei -25 °C aufbewahrt, wobei **1** auskristallisiert. Ausb. 0.51 g (29%) blaue Kristalle, Schmp. 258 °C (Zers.). — MS (70 eV, ¹⁴²Nd), *m/z* (%): 533 (3) [pyr*NdCl]⁺, 518 (2) [pyr*NdCl - Me]⁺, 503 (1) [pyr*NdCl - 2 Me]⁺, 355 (10) [pyr*NdCl]⁺, 340 (4) [pyr*NdCl - Me]⁺, 325 (6) [pyr*NdCl - 2 Me]⁺, 179 (25) [pyr*H]⁺, 164 (100) [pyr*H - Me]⁺, 149 (26) [pyr*H - 2 Me]⁺. — C₅₆H₉₆Cl₄N₄Na₂Nd₂O₂ (1333.7): ber. C 50.43, H 7.26, N 4.25; gef. C 50.33, H 7.23, N 4.25.

Bis(2,5-di-tert-butylpyrrolyl)(tetrahydrofuran)samarium(II) (**2**): Zu einer Lösung von 0.96 g (1.75 mmol) SmI₂(THF)₂ in 50 ml THF gibt man bei Raumtemp. unter Rühren portionenweise 0.71 g (3.35 mmol) Na(NC₄H₂tBu₂-2,5) und rührt weitere 12 h. Nach Entfernen des Lösemittels i. Vak. wird der Rückstand mit 30 ml *n*-Hexan digeriert, anschließend die Suspension filtriert und durch Abkühlen der erhaltenen dunkelgrünen Lösung auf -78 °C das Auskristallisieren von **2** erreicht. Ausb. 0.61 g (60%) dunkelgrüne Kristalle, Schmp. 166 °C (Zers.). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 17.85 (v_{1/2} = 38 Hz, 18H; Me), 8.01 (v_{1/2} = 35 Hz, 2H; THF), -6.35 (v_{1/2} = 32 Hz, 2H; THF), -12.80 (v_{1/2} = 92 Hz, 2H; 3-, 4-H). — ¹³C-NMR ([D₈]THF): δ = 93.0 (s; CMe₃), 61.4 [q, ¹J(H,C) = 122 Hz; Me], 6.1 (s; C-2, -5), -60.7 [d, ¹J(H,C) = 160 Hz; C-3, -4]. — C₂₈H₄₈N₂O₂Sm (579.1): ber. C 58.08, H 8.36, N 4.84; gef. C 57.91, H 8.30, N 4.90.

Bis(2,5-di-tert-butylpyrrolyl)(tetrahydrofuran)ytterbium(II) (**3**): Analog **2**; Ansatz: 0.73 g (1.23 mmol) YbI₂(THF)_{2,3}, 0.50 g (2.48 mmol) Na(NC₄H₂tBu₂-2,5); Ausb. 0.41 g (68%) dunkelgrüne Kristalle, Schmp. 122 °C (Zers.). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 6.32 (s, 2H; 3-, 4-H), 3.81 (m, 2H; THF), 1.37 (s, 18H; Me), 1.20 (m, 2H; THF). — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 152.9 (C-2, -5), 104.1 (C-3, -4), 70.9 (THF), 33.7 (CMe₃), 31.1 (Me), 25.2 (THF). — C₂₈H₄₈N₂O₂Yb (601.75): ber. C 55.89, H 8.04, N 4.66; gef. C 56.01, H 8.00, N 4.75.

Bis(1,3-di-tert-butylcyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)ytterbium(II) (**4**): Analog **2**; Ansatz: 0.91 g (1.5 mmol) YbI₂(THF)_{2,3}, 0.60 g (3.0 mmol) Na[C₅H₃tBu₂-1,3]; Ausb. 0.62 g (68%) dunkelgrüne Kristalle, Schmp. 235 °C (Zers.). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 6.17 [d, ⁴J(H,H) = 2.4 Hz, 2H, C₅H₂], 5.69 [t, ⁴J(H,H) = 2.4 Hz, 1H, C₅H], 3.49 (m, 2H, THF), 1.32 (s, 18H, CH₃), 1.24 (m, 2H, THF). — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 134.8 (CtBu), 103.2 (C₅H₂), 101.3 (C₅H), 70.8 (THF), 32.9 (CH₃), 32.3 (CMe₃), 25.4 (THF). — MS (70 eV, ¹⁷⁴Yb, 80 °C), *m/z* (%): 528 (100) [M - THF]⁺, 513 (42) [M - THF - Me]⁺, 471 (3) [M - THF - tBu]⁺, 351 (60) [Yb-C₅H₃tBu₂]⁺, 336 (3) [YbC₅H₃tBu₂ - Me]⁺, 321 (6) [YbC₅H₃tBu₂ - 2 Me]⁺, 174 (4) [Yb]⁺, 178 (4) [C₅H₄tBu₂]⁺. — C₃₀H₅₀O₂Yb (599.8): ber. C 60.08, H 8.40; gef. C 60.03, H 8.38.

Röntgenstrukturanalyse von 1^[10]: Ein Einkristall von **1** wurde bei tiefer Temp. mit Hilfe einer Apparatur nach Veith und Bärninghausen^[11] auf einen Glasfaden geklebt. Aufgrund einer Intensitätsabnahme von 5.4% innerhalb von 86.3 h wurde eine lineare Intensitäts-Korrektur (min. 1.000, max. 1.028, av. 1.014) vorgenommen. Der Rohdatensatz wurde auf Lorentz- und Polarisationsfeh-

Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von **1**. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben

Summenformel C₅₆H₉₆Cl₄N₄Na₂Nd₂O₂; Molmasse 1333.69 g/mol; Gitterkonstanten *a* = 1031.0(2), *b* = 1366.6(4), *c* = 2261.2(6) pm, β = 96.11(2)°, Zellvolumen 3169(1)·10⁻³⁰ m³; *Z* = 2; *d*_{ber} = 1.398 g/cm³; Linearer Absorptionskoeffizient 18.5 cm⁻¹; F(000) = 1372; Kristallsystem monoklin, Raumgruppe *P*2₁; Kristallgröße 0.1 x 0.4 x 0.1 mm³; Meßgerät Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD-4; Strahlung MoKα, λ = 71.069 pm; Monochromator Graphiteinkristall; Meßtemperatur 165(5) K; Meßbereich 2θ_{max} = 50°; *h*, *k*, *l*-Grenzen 0 → 12, 0 → 16, -26 → 26; Abtastmodus ω-2θ; Zahl der gemessenen Reflexe 5588; Zahl der unabhängigen Reflexe 5286 (R_{int} = 0.0181); Zahl der beobachteten Reflexe 4778 mit F_o > 4σ(F_o); max. Shift/Error (Δ/σ) -0.001; Restelektronendichte max. 0.909, min. -0.944 e Å⁻³; Anzahl der verfeinerten Parameter 316; R = Σ ||F_o - |F_c|| / Σ |F_o| = 0.0304; R_w = [Σ w(|F_o - |F_c||)² / Σ wF_o²]^{1/2} = 0.0332.

fekte korrigiert (SDP-Software-Paket^[12]). Die Lösung der Struktur erfolgte mittels Patterson- (SHELXS-86)^[13] und Differenz-Fourier-Methoden (SHELX-76)^[14]. Die Wasserstoffpositionen wurden mit konstanten isotropen Temperaturfaktoren (u_{iso,H} = 800 pm²) dem Modell beigefügt, während die Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren erfolgte. Eine Absorptionskorrektur (DIFABS^[15]), min. 0.860, max. 1.071, av. 0.994 senkte den *R*-Wert auf 0.03. Das THF Molekül an O1 ist offensichtlich fehlgeordnet, was aus den großen B_{eq}-Werten von C26 und C27 hervorgeht. Versuche, diese Fehlordnung aufzudecken, wurden nicht durchgeführt. Kristalldaten siehe Tab. 1.

- * Herrn Prof. Otto J. Scherer zum 60. Geburtstag gewidmet.
^[1] 81. Mitteilung: I. P. Beletskaya, A. Z. Voskoboinikov, A. K. Shestakova, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
^[2] ^[2a] H. Schumann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 475–493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 474–493. — ^[2b] R. D. Ernst, T. J. Marks in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 3 (Hrsg.: F. G. A. Stone, G. Wilkinson, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, **1982**, Chapter 21.
^[3] F. Nief, F. Mathey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 800–801.
^[4] ^[4a] F. Nief, F. Mathey, *Synlett* **1991**, 745. — ^[4b] F. Nief, L. Ricard, F. Mathey, *Polyhedron* **1993**, *12*, 19–26.
^[5] ^[5a] N. Kuhn, G. Henkel, S. Stubenrauch, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 766–768; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 778–779. — ^[5b] N. Kuhn, G. Henkel, S. Stubenrauch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 760–761.
^[6] ^[6a] N. Kuhn, K. Jendral, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 89–91. — ^[6b] N. Kuhn, M. Köckerling, S. Stubenrauch, D. Bläser, R. Boese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1368–1370. — ^[6c] N. Kuhn, S. Stubenrauch, R. Boese, D. Bläser, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *440*, 289–296.
^[7] A. Recknagel, F. Knösel, H. Gornitzka, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, 363–375.
^[8] ^[8a] H. Schumann, P. R. Lee, J. Loebel, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1073–1075; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1033–1035. — ^[8b] J. E. Cossgriff, G. B. Deacon, B. M. Gatehouse, H. Hemling, H. Schumann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 906–907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 874–875.
^[9] R. Ramasseul, A. Rassat, *Chem. Commun.* **1965**, 453.
^[10] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57704, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
^[11] M. Veith, H. Bärninghausen, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1974**, *30*, 1806–1813.
^[12] B. A. Frenz, *Enraf-Nonius, SDP — Plus Structure Determination Package*, Version 3.0, Enraf-Nonius, Delft, **1985**.
^[13] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1986**.
^[14] G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, **1976**.
^[15] N. Walker, D. Stewart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1983**, *39*, 158–166.