

KOORDINATIONSVERHÄLTNISSE IN BASENFREIEN TRICYCLOPENTADIENYL-LANTHANOID(III)-KOMPLEXEN

I. RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON TRICYCLOPENTADIENYL-PRASEODYM(III)

WINFRIED HINRICHS, DETLEF MELZER, MARGRIT REHWOLDT, WERNER JAHN und R. DIETER FISCHER*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 24. Januar 1983)

Summary

A single crystal X-ray analysis of sublimated $\text{Cp}_3\text{Pr}^{\text{III}}$ confirms a singular polymeric chain structure involving η^5 -coordination of each Pr^{III} ion with three close-lying Cp ligands and η^2 -coordination with a fourth, bridging Cp ligand (formal coordination number: 11, space group: $P2_1$, lattice parameters: a 831.4; b 971.4, c 837.2 pm; β 116.06°). The crystal structure of Cp_3Pr differs markedly from that reported in 1969 for the similar polymeric samarium complex; on the other hand, some interesting features (concerning the crystallographic parameters, the M–C distances and the formal coordination number) in accordance with the recently published structure of polymeric $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{Yb}^{\text{II}} \cdot (\text{OC}_4\text{H}_8)$ are apparent.

Zusammenfassung

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von sublimiertem $\text{Cp}_3\text{Pr}^{\text{III}}$ belegt das Vorliegen einer einheitlich aufgebauten Polymerenkette, in der jedes Pr^{III} -Ion von drei Cp-Liganden η^5 - und von einem vierten, jeweils verbrückenden Cp-Liganden η^2 -koordiniert wird (formale Koordinationszahl: 11, Raumgruppe: $P2_1$, Gitterkonstanten: a 831.4, b 971.4, c 837.2 pm; β 116.06°). Die gefundene Struktur unterscheidet sich deutlich von der 1969 für den Komplex $\text{Cp}_3\text{Sm}^{\text{III}}$ angegebenen; auffällige Ähnlichkeiten (im Hinblick auf Bautyp, M–C-Abstände und Koordinationszahl) ergeben sich demgegenüber mit der kürzlich für den Komplex $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{Yb}^{\text{II}}(\text{OC}_4\text{H}_8)$ aufgefundenen Kettenstruktur.

Einleitung

Obwohl die Lewisbase-freien Grundkörper der Serie $(C_5H_5)_3Ln^{III} = Cp_3Ln$ (Typ A) zu den am längsten bekannten Lanthanoid-Organylen zählen [1], ist über ihre Strukturverhältnisse noch vergleichsweise wenig bekannt. Repräsentative Strukturuntersuchungen sind demgegenüber schon an verschiedenen Derivaten Cp'_3Ln (Typ B; $Cp' =$ ein- bzw. zweifach substituierter C_5H_5 -Ligand), Cp_3LnL (Typ C; L = koordinativ einzähniger Donorligand) [2–4] und $[Cp_2LnX]_n$ (Typ D; $n = 1$ bzw. 2; X = Halogenid oder Alkyl) erfolgt [5]. Übereinstimmend mit der eigenen Erfahrung bereitet die Einkristallzüchtung von Vertretern des Typs A ausgesprochene Schwierigkeiten. So haben Burns et al. trotz vielfältig variierten Versuche stets nur verzwilligte Cp_3Ln -Kristalle erhalten [6,7] und daher letztlich eine detaillierte Strukturuntersuchung an einem leichter zugänglichen Einkristall des Typ B-Vertreters $(C_5H_4CH_3)_3Nd = (MeCp)_3Nd$ vorgezogen [8]. Während im Gitterverband dieses Komplexes überraschenderweise tetramere Assoziate $[(MeCp)_3Nd]_4$ (formale Koordinationszahl 10) vorliegen, neigen die im Ringliganden stärker modifizierten Typ B-Vertreter $(\eta^5-C_9H_7)_3^fM^{III}$ ($C_9H_7 =$ Indenyl; $^fM = Sm^9$ bzw. U^{10}) nicht mehr zur Assoziation (formale Koordinationszahl 9).

Das Ergebnis der einzigen bis heute bekannten Kristall- und Molekülstrukturuntersuchung eines Typ A-Systems ($Ln = Sm$ [11]) ist ursprünglich im Sinne eines aus zwei nicht identischen Polymerenketten aufgebauten, fehlgeordneten Gitters interpretiert, in der Folgezeit jedoch von verschiedenen Autoren eher in Frage gestellt worden [2,7,8,12,13]. Während kombinierte Pulver- und Einkristall-Studien bestätigt haben, dass die Typ-A-Komplexe mit $^fM = Pr, Pm, Sm, Gd$ und Tb sowie auch mit Bk und Cf isomorph kristallisieren (Raumgruppe $Pbcm$) [6], ist nicht auszuschließen, dass die ausführlich beschriebene Untersuchung von Cp_3Sm [11] an einem verzwilligten Kristall [8] erfolgt ist. Angesichts dieser Situation erschien uns der Versuch einer Röntgenstrukturanalyse von Cp_3Pr -Einkristallen gerechtfertigt, die wir überraschend im Zuge systematischer Untersuchungen *unmittelbar* aus den während der Darstellung durchlaufenen Addukten $Cp_3Pr \cdot THF$ und/oder $Cp_3Pr \cdot NaCl \cdot nTHF$ erhalten hatten.

Experimenteller Teil

Gewinnung von Cp_3Pr -Einkristallen

$Cp_3Pr \cdot THF$ wurde nach Birmingham und Wilkinson [1] aus $PrCl_3$ und $NaCp$ (1/4) in THF erhalten (4 h Sieden am Rückfluss). Das $PrCl_3$ wurde nach Taylor und Carter [14] aus Praseodym(III,IV)oxid, Pr_6O_{11} (99%, Universal-Matthey), dargestellt. Nach mehrstündigem Erwärmen des $Cp_3Pr \cdot THF$ auf $130^\circ C$ am Hochvakuum (vollständige THF-Abspaltung) wurde das Rohprodukt langsam auf 180 bis $200^\circ C$ hochgeheizt. Das bei etwa $200^\circ C$ in 2 h (durch eine etwa 2 cm dicke Glaswollschicht) sublimierende Cp_3Pr setzte sich am Kühlfinger in Form von bis zu 2 mm langen Kristallnadeln ab, die unter N_2 -Atmosphäre in 8 h lang bei $350^\circ C$ am HV konditionierte Lindemann-Kapillaren (0.3 mm Durchmesser) eingebracht wurden. Alle Versuche der Einkristallpräparation durch Resublimation ergaben in Übereinstimmung mit früheren Angaben nur kleinere, auffällig zerbrechliche Kristalle. Es ist denkbar, dass sich die Bedingungen der Freisetzung von Cp_3Pr aus dem Primärprodukt " $Cp_3Pr \cdot NaCl \cdot nTHF$ " als besonders günstig auf die Kristallform des Sublimats auswirken.

Kristalldaten und Strukturbestimmung

Die Röntgenuntersuchungen (Kristallabmessungen: $0.10 \times 0.30 \times 0.15$ mm) erfolgten bei Raumtemperatur mit einem Syntex $P2_1$ -Vierkreis-Diffraktometer nach der $\theta/2\theta$ -Technik (Graphitmonochromator; Mo- K_α -Strahlung). Im Messbereich: $2^\circ < 2\theta < 52^\circ$ wurden 1675 symmetrieunabhängige Reflexe bestimmt, von denen 1055 Strukturamplituden mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ zur Lösung der Struktur herangezogen wurden. Diese ergab sich nach Anwendung der dreidimensionalen Patterson-Synthese und anschließende Fourier- und LSQ-Rechnungen mit anisotropen Temperaturparametern für alle Nicht-H-Atome.

Angesichts der schon früher festgestellten, bemerkenswerten Invarianz des $C_5(\text{Cp})$ -Gerüsts [13] wurden die Cp-Ringe zunächst als starre Gruppen behandelt; in der abschliessenden LSQ-Rechnung aber wurden die C-Atome "gedämpft freigegeben". Dies führte zu einem R -Wert von 0.108 bzw. einem R_g -Wert von 0.141. Dem variablen Gewichtsschema in SHELX [15] liegen die Werte $k = 1.3989$ und $g = 0.007280$ zugrunde.

Merkliche Veränderungen im Kristall während und offensichtlich als Folge der Röntgenmessung machten wiederholte Messgänge an insgesamt drei verschiedenen, anfangs wohlgeeignet erscheinenden Kristallen erforderlich. Auf Grund des beobachteten Intensitätsabfalls auf bis zu 69% der Anfangsintensität wurden die Daten eines jeden Satzes linear dem Intensitätsabfall angeglichen. Die nachfolgende Gegenüberstellung (Tab. 1) enthält die Kristalldaten der drei als ähnliche Kettenpolymere beschriebenen Cyclopentadienyl-Lanthanoid-Komplexe Cp_3Pr , Cp_3Sm [11] und $(\text{MeCp})_2\text{Yb}^{\text{II}}\text{THF}$ [16]. Im Gegensatz zu früheren Beobachtungen [6] ergibt sich für die von uns untersuchten, monoklinen Cp_3Pr -Kristalle die Raumgruppe $P2_1$. Inwieweit hier die alternative Raumgruppe $Pbcm$ dahingehend völlig auszuschliessen ist, dass im vorliegenden Fall eine besondere Cp_3Pr -Modifikation anzunehmen wäre, lässt sich aus dem vorliegenden Datenmaterial allein noch nicht entscheiden.

In Tab. 2 sind die Orts- und Temperaturparameter der Atome von Cp_3Pr zusammengefasst. Die tatsächlichen Fehler der Atomlagen dürften angesichts der azentrischen Raumgruppe $P2_1$ mit einer polaren Achse und der fehlenden Absorptionskorrektur noch etwas höher anzusetzen sein als die in Tab. 2 aufgeführten Standardabweichungen.

TABELLE 1

KRISTALLPARAMETER DREIER VERWANDTER POLYMERER KETTENSTRUKTUREN

	$[\text{Cp}_3\text{Pr}]_\infty$	$[\text{Cp}_3\text{Sm}]_\infty$	$[(\text{MeCp})_2\text{Yb}(\text{THF})]_\infty$
Formel	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{Pr}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{Sm}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{OYb}$
Kristallsystem	monoklin P	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$	$Pbcm$	$P2_1$
Gitterkonstanten (pm)	a	831.4(8)	1423
	b	971.4(5)	1740
	c	837.2(5)	973
β	116.06(6)°		905.5(1)
Z	2	8	883.4(1)
Dichte (ber., g cm^{-3})	1.838		980.9(2)
Abs.-Koeff. μ	37.74 cm^{-1}		106.79(1)°
			2
			1.78

TABELLE 2

ORTS- UND TEMPERATURPARAMETER DER ATOME VON Cp_3Pr

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11} (Å ²)	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr	0.1775(2)	0.2514(10)	0.1729(2)	0.059(1)	0.034(1)	0.037(1)	-0.000(1)	0.023(1)	0.001(1)
C(11)	0.3400(10)	0.1972(10)	0.5322(10)	0.099(1)	0.099(1)	0.098(1)	0.001(1)	0.043(1)	0.000(1)
C(12)	0.2605(10)	0.3343(10)	0.5235(10)	0.100(1)	0.099(1)	0.099(1)	-0.001(1)	0.043(1)	0.000(1)
C(13)	0.0715(10)	0.3332(10)	0.4391(10)	0.100(1)	0.099(1)	0.099(1)	0.000(1)	0.044(1)	0.000(1)
C(14)	0.0085(10)	0.1956(10)	0.3944(10)	0.100(1)	0.099(1)	0.099(1)	0.001(1)	0.045(1)	0.000(1)
C(15)	0.1701(10)	0.1239(10)	0.4654(10)	0.098(1)	0.099(1)	0.098(1)	0.001(1)	0.044(1)	0.000(1)
C(21)	-0.1237(10)	0.2113(10)	-0.1554(10)	0.091(1)	0.091(1)	0.091(1)	0.000(1)	0.040(1)	0.000(1)
C(22)	0.0052(10)	0.1166(10)	-0.1583(10)	0.092(1)	0.091(1)	0.091(1)	0.000(1)	0.040(1)	0.000(1)
C(23)	0.0271(10)	0.0068(10)	-0.0369(10)	0.090(1)	0.090(1)	0.091(1)	0.000(1)	0.040(1)	0.000(1)
C(24)	-0.0857(10)	0.0228(10)	0.0513(10)	0.091(1)	0.091(1)	0.091(1)	0.001(1)	0.040(1)	0.000(1)
C(25)	-0.1798(10)	0.1458(10)	-0.0261(10)	0.092(1)	0.092(1)	0.093(1)	0.000(1)	0.040(1)	0.000(1)
C(31)	0.5234(10)	0.2339(10)	0.3162(10)	0.140(1)	0.140(1)	0.141(1)	0.000(1)	0.061(1)	0.000(1)
C(32)	0.5233(10)	0.3663(10)	0.2447(10)	0.140(1)	0.141(1)	0.141(1)	-0.001(1)	0.062(1)	0.000(1)
C(33)	0.4438(10)	0.3483(10)	0.0616(10)	0.140(1)	0.140(1)	0.141(1)	0.001(1)	0.062(1)	0.000(1)
C(34)	0.4047(10)	0.2082(10)	0.0095(10)	0.140(1)	0.140(1)	0.140(1)	0.000(1)	0.062(1)	0.000(1)
C(35)	0.4638(10)	0.1324(10)	0.1799(10)	0.140(1)	0.140(1)	0.140(1)	0.000(1)	0.062(1)	0.001(1)

Strukturverhältnisse und Diskussion

Wie der in Fig. 1 wiedergegebene Ausschnitt aus der letztlich erhaltenen Molekülstruktur zeigt, liegt kristallines Cp_3Pr in Form einheitlicher, längs seiner b -Achse quasi-linear ausgerichteter Polymerenketten vor, in denen jedes Pr^{III} -Ion nicht nur von drei Cp-Liganden jeweils η^5 -koordiniert ist, sondern zusätzlich noch einen bis zwei "Kontakte" zu diskreten Ring-C-Atomen einer benachbarten Cp_3Pr -Einheit ausbildet. Die effektive Koordinationszahl (EKZ) jedes Pr^{III} -Ions liegt mithin zwischen 10 und 11. Besondere Ähnlichkeit mit der Struktur des gleichfalls polymeren Komplexes Cp_3Sc (nur zwei η^5 -Cp-Liganden pro Sc-Ion; EKZ: 7–8) [13] ist mithin nicht gegeben. Im Gegensatz zu früheren Überlegungen [13] kommt somit wohl auch kristallinem Cp_3Sm eine wahrscheinlich polymere Struktur mit der

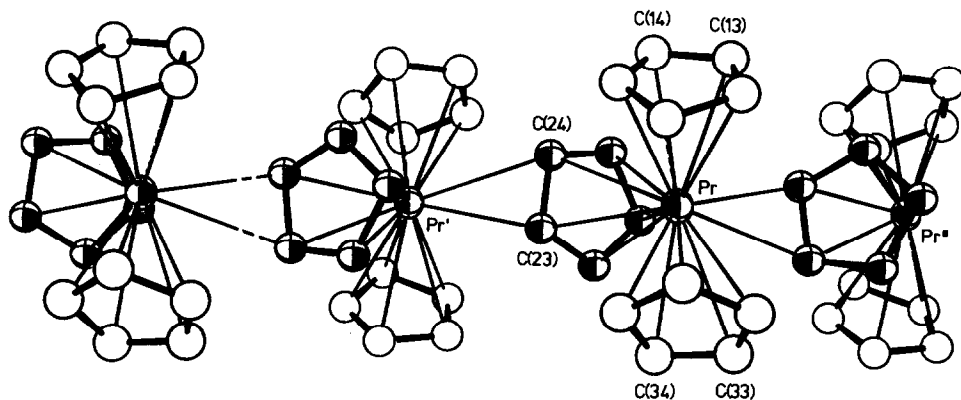
Fig. 1. ORTEP-Bild von $[\text{Cp}_3\text{Pr}]_\infty$ (Ausschnitt).

TABELLE 3

CHARAKTERISTISCHE ATOMABSTÄNDE (pm) ($M(1) \cdot M(3) = \text{Cp-RINGZENTREN}$) UND WINKEL ($^\circ$) IN $[\text{Cp}_3\text{Pr}]_\infty$ (Atomzählung gemäss Fig. 1)

Pr-C(11)	275.3(8)	Pr-C(31)	259.0(8)	M(1)-Pr-M(2)	111.63
Pr-C(12)	282.1(9)	Pr-C(32)	289.1(10)	M(1)-Pr-M(3)	119.17
Pr-C(13)	284.6(10)	Pr-C(33)	291.0(10)	M(2)-Pr-M(3)	116.79
Pr-C(14)	282.7(10)	Pr-C(34)	280.8(10)		
Pr-C(15)	276.9(10)	Pr-C(35)	262.4(10)	Pr-C(23)-Pr'	161.96
Pr-M(1)	252.6	Pr-M(3)	248.8	Pr-C(24)-Pr'	141.74
Pr-C(21)	281.6(7)	Pr'-C(22)	384.0(12)	Pr'-Pr-Pr''	115.0
Pr-C(22)	282.2(9)	Pr'-C(23)	294.0(12)	Pr'-Pr-M(2)	23.26
Pr-C(23)	289.2(12)	Pr'-C(24)	313.0(12)		
Pr-C(24)	296.6(11)	Pr'-C(25)	402.6(11)		
Pr-C(25)	288.2(8)				
Pr-M(2)	260.2	Pr'-Pr	576.0		

EKZ ≥ 10 zu; abgesehen von der formalen Ähnlichkeit der Cp_3Pr -Struktur mit einer der zwei gemäss Ref. 11 im Cp_3Sm -Gitter nebeneinander postulierten Polymerenkettent ("Struktur A") fehlen allerdings weitere Analogien. Einige interessante Parallelen ergeben sich demgegenüber zu der kürzlich für den Yb^{II} -Komplex $[(\text{MeCp})_2\text{Yb}(\text{THF})]_\infty$ gefundenen Struktur [16] im Hinblick auf die Kristallparameter (Tab. 1), das Vorliegen jeweils einer einheitlichen Kettenstruktur mit (pro Metallion) einem μ -MeCp-Liganden, die relativ hohe EKZ (10) sowie auch die Ähnlichkeit der mittleren Ln-C(Ring)-Abstände und MLnM' -Winkel für Ln = Pr^{III} und Yb^{II} (vgl. weiter unten).

Die sich aus den einzelnen Pr-C(Ring)-Abständen (Tab. 3) ergebenden Mittelwerte Pr-C (Tab. 4) korrelieren für nicht verbrückende Cp-Liganden gut mit den entsprechenden Werten des Typ-C-Vertreters $\text{Cp}_3\text{PrCNC}_6\text{H}_{11}$ [17], des Typ-D-Systems $\{[\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{PrCl}\}_2$ (Pr-C(Ring) 276 pm [19]) und – offenbar auf Grund der sehr ähnlichen Ionenradien [18] von Pr^{III} und Yb^{II} – auch des Kettenpolymeren $[(\text{MeCp})_2\text{Yb}(\text{THF})]_\infty$ (Tab. 4). Gut vergleichbare Werte finden sich (bei Ausschluss

TABELLE 4

VERGLEICH CHARAKTERISTISCHER STRUKTURDATEN VERSCHIEDENER Ln-KOMPLEXE MIT VERGLEICHBARER KOORDINATIONSZAHL

	$\text{Cp}_3\text{PrCNC}_6\text{H}_{11}$	$[\text{Cp}_3\text{Pr}]_\infty$	$[(\text{MeCp})_3\text{Nd}]_4$	$[\text{Cp}_3\text{Sm}]_\infty^a$	$[(\text{MeCp})_2\text{Yb}^{\text{II}}(\text{THF})]_\infty$
M-C(I)	276.8	276.5	274.9	275.8	276.5
M-C(II)	278.0	280.3	279.2	275.8	287.5 (μ -Cp)
M-C(III)	278.6	287.5 (μ -Cp)	284.3 (μ -Cp)	281.2 (μ -Cp)	291.3 (μ -Cp)
M'-C(μ)	-	294.0 313.0	297.8	313.8	288.3 294.3
M'-C ^b	-	> 384.0	> 350	-	-
I-M-II		119.17 $^\circ$			118.0 $^\circ$
I-M-III		116.79 $^\circ$			116.8 $^\circ$
II-M-III		111.63 $^\circ$			114.6 $^\circ$
$r(\text{M}^{n+})^c$	112.6	112.6	110.9	107.9	114
effekt. Koord.-Z.	10	10-11	10	10-11	10

^a Berechnet für "Struktur A" aus Lit. 11. ^b Jeweils kürzester nichtbindender M'-C-Abstand. ^c Ionenradius jeweils für die Koordinationszahl 8 (Lit. 18). M-C(I) bis M-C(III): Mittlerer M-C-Abstand pro diskrete M- η^2 -Cp-Bindung.

TABELLE 5

VERGLEICH DER M-C-ABSTANDSZUNAHME $\Delta_1 = \{M-C(\mu\text{-Ring})\} - \{M-C(\text{Ring})\}$ und $\Delta_2 = \{M'-C(\mu\text{-Ring})\} - \{M-C(\mu\text{-Ring})\}$ IN VERSCHIEDENEN RINGVERBRÜCKTEN MEHRKERN-SYSTEMEN

Komplex	Cp ₂ Pb	Cp ₂ Mn	Cp ₃ Sc	Cp ₃ Pr	(MeCp) ₃ Nd	(MeCp) ₂ Yb(THF)	(COT) ₃ Nd ₂ (THF) ₂
Literatur	[25] ^a	[26] ^a	[13] ^b	diese Arb. ^a	[8] ^c	[16] ^a	[20] ^d
μ -Ringlig.	$\eta^5: \eta^5$	$\eta^3: \eta^2$	$\eta^1: \eta^1$	$\eta^2: \eta^2$	$\eta^5: \eta^1$	$\eta^5: \eta^5$	$\eta^8: \eta^3$
Δ_1 (pm)	29.7	15.3; 12.0	2.9	9.4	7.3	11.0	11
Δ_2 (pm)	-	-	11.0	6.5; 25.5	13.5	0.8 bis 6.8	- 10; 10; 23

^a Kettenpolymere. ^b Polymer. ^c Tetramer. ^d Zweikernkomplex. COT = C₈H₈²⁻.

des Typ-D-Systems) auch für die drei von je zwei Cp-Ringnormalen eingeschlossenen MLnM'-Winkel (Tab. 4).

Aus Tab. 4 geht auch hervor, dass in allen bis heute näher untersuchten polymeren bzw. oligomeren Cp_nLnX_m-Systemen ($n = 2$ oder 3) der mittlere Ln-C(Cp)-Abstand zu verbrückenden Cp-Liganden (μ -Cp) den entsprechenden Ln-C(Cp)-Abstand zu nicht verbrückenden η^5 -Cp-Liganden um 5–10 pm übertrifft. Um abermals mindestens 7 pm länger fallen durchweg die diskreten Ln'-C(μ)-Abstände zusätzlicher "Brückenkontakte" zwischen einzelnen Ring-C-Atomen eines μ -Cp-Liganden und dem Zentralion einer benachbarte Cp_nLn'-Einheit aus. Sehr ähnliche Beobachtungen sind auch im Fall der Komplexe [Cp₃Sc]_∞ [13] und (C₈H₈)₃Nd₂(THF)₂ [20] (EKZ: 9 und 10) mit je einem μ - $\eta^1: \eta^1$ -Cp- bzw. μ - $\eta^8: \eta^3$ -C₈H₈-Liganden gemacht worden und sollten mit grosser Wahrscheinlichkeit z.B. auch für die röntgenographisch noch nicht untersuchten Gemischtliganden-Komplexe C₅H₅Nd(C₈H₈)(THF)_x [21] bzw. (C₅H₅)₂Nd(acac) [22] (acac = β -Diketonat) zu erwarten sein. In Tab. 5 sind die einzelnen bislang aus Strukturuntersuchungen zugänglichen und letztlich auf "Brückenkontakte" [23] zurückführbaren Abstandsvariationen zusammengestellt. Die interessante Frage, inwieweit die hier angesprochenen "Brückenkontakte" an das Vorliegen der einzelnen Ln-Organyle im kristallinen Zustand gebunden sind, oder z.B. auch in Lösung erhalten bleiben, wird eingehend in einer nachfolgenden Arbeit [24] behandelt werden.

Bemerkenswert ist, dass nicht nur [Cp₂PrX]₂-Systeme ohne voluminöse Gruppen am Cp-Liganden [19], sondern auch noch entsprechende Cp₃Pr-Systeme koordinativ nicht voll abgesättigt sind. Die ungewöhnlich hohe Koordinationszahl des Pr^{III}-Ions im kristallinen Cp₃Pr schliesst nicht aus, dass auch andere sterisch geeignete Liganden η^2 -koordiniert werden könnten. Mehrere Beispiele des verwandten Typs Cp₃U^{IV}(η^2 -X) sind bereits beschrieben worden [27,28].

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 J.M. Birmingham und G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc., 78 (1956) 42.
- 2 E.C. Baker, G.W. Halstead und K.N. Raymond, Structure and Bonding, 25 (1976) 23.

- 3 K.N. Raymond in T.J. Marks und R.D. Fischer (Hrsgb.), *Organometallics of the f-Elements*, Reidel Publ. Comp., Dordrecht (Holland), 1979, S. 249.
- 4 K.N. Raymond und C.W. Eigenbrot, Jr., *Acc. Chem. Res.*, 13 (1980) 276.
- 5 Vgl. hierzu: M.F. Lappert und A. Singh, *J. Organomet. Chem.*, 239 (1982) 133.
- 6 P.G. Laubereau und J.H. Burns, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1091.
- 7 J.H. Burns, *Proceed. 10th Rare Earth Res. Conf., Carefree, Ariz., U.S.A., Apr. 30–May 3 (1973) S. 846.*
- 8 J.H. Burns, W.H. Baldwin und F.H. Fink, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1916.
- 9 J.L. Atwood, J.H. Burns und P.G. Laubereau, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 1830.
- 10 J. Meunier-Piret, J.P. Declercq, G. Germain und M. Van Meerssche, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 89 (1980) 121.
- 11 C.-H. Wong, T.-Y. Lee und Y.T. Lee, *Acta Cryst.*, B25 (1969) 2580.
- 12 R.D. Rogers, R.V. Bynum und J.L. Atwood, *J. Organomet. Chem.*, 192 (1980) 65.
- 13 J.L. Atwood und K.D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 1488.
- 14 M.D. Taylor und C.P. Carter, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24 (1962) 387.
- 15 G. Sheldrick, *SHELX 76, Programms for Crystal Structure Determinations*, Cambridge, England 1975.
- 16 H.A. Zinnen, J.P. Pluth und W.J. Evans, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1980) 810.
- 17 J.H. Burns und W.H. Baldwin, *J. Organomet. Chem.*, 120 (1976) 361.
- 18 R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, A32 (1976) 751.
- 19 M.F. Lappert und A. Singh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 1190.
- 20 C.W. DeKock, S.R. Ely, T.E. Hopkins und M.A. Brault, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 625 und dort zitierte Literatur.
- 21 J.D. Jamerson, A.P. Masino und J. Takats, *J. Organomet. Chem.*, 65 (1974) C33.
- 22 R.D. Fischer und G. Bielang, in N.M. Edelstein (Hrsgb.), *Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy*, ACS Symp. Ser., 131, Washington, D.C. 1980, S. 59.
- 23 Für diese Betrachtungen wurden alle Ln–C-Abstände > 315 pm als "nicht bindend" angesehen (vgl. auch Ref. 17).
- 24 R.D. Fischer und W. Jahn, in Vorbereitung.
- 25 C. Panattoni, G. Bombieri und U. Croatto, *Acta Cryst.*, 21 (1966) 823.
- 26 W. Bänder und E. Weiss, *Z. Naturforsch B*, 33 (1978) 1235.
- 27 C.W. Eigenbrot und K.N. Raymond, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 1553.
- 28 R.E. Cramer, R.B. Maynard, J.C. Paw und J.W. Gilje, *Organometallics*, 1 (1982) 869.