

## Koordinationsverhältnisse in Cyclopentadienylverbindungen

### III \*. Die Kristallstruktur von $[\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2$

A. Hammel und J. Weidlein \*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55,  
 D-7000 Stuttgart 80, (B.R.D.)*

(Eingegangen den 4. Dezember 1989)

#### Abstract

The reaction of methylcyclopentadiene with ytterbium in liquid ammonia yields bis( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)ytterbiumamide,  $[\text{Yb}(\text{mecp})_2\text{NH}_2]_2$  as a byproduct.

$[\text{Yb}(\text{mecp})_2\text{NH}_2]_2$  crystallizes in the orthorhombic space group *Pbca* with *a* 998.4(2), *b* 1876.7(3), *c* 1193.1(2) pm;  $\rho_{\text{calc}}$  2.064 g/cm<sup>3</sup> for *Z* = 4. Every ytterbium atom is pseudo-tetrahedrally coordinated by the centres *Z* of two methylcyclopentadienyl rings and two bridging N-atoms. The angle between the plane containing the Yb-atoms and the ring centres and the  $\text{Yb}_2\text{N}_2$  ring plane is approximately 90°.

X-ray crystallography of the compounds formulated as  $\text{Mcp}_2\text{X}$  have revealed the existence of monomers, dimers, trimers, tetramers and linear polymers. Our model of the "Cyclopentadienylkugel" can be used to reliably predict whether a compound will be monomeric or associated ( $n \geq 2$ ). Likewise, if  $n = 2$ , the model successfully predicts whether the dimer is of the type  $\text{cp}_2\text{M}(\mu\text{-X})_2\text{Mcp}_2$  (type A) or  $\text{cp}_2\text{M}(\mu\text{-X})\text{MXcp}_2$  (type B). In the lanthanide and actinide series ( $\text{M} = \text{Ln}, \text{Ac}$ ) it is possible to predict the important structural features of these compounds.

#### Zusammenfassung

Bis( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)ytterbiumamid,  $[\text{Yb}(\text{mecp})_2\text{NH}_2]_2$ , entsteht als Nebenprodukt bei der Reaktion von Methylcyclopentadien und metallischem Ytterbium in flüssigem Ammoniak.

$[\text{Yb}(\text{mecp})_2\text{NH}_2]_2$  kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit *a* 998.4(2), *b* 1876.7(3), *c* 1193.1(2) pm;  $\rho_{\text{rönt}}$  2.064 g/cm<sup>3</sup> für *Z* = 4. Jedes Ytterbiumatom ist verzerrt tetraedrisch von den Zentren *Z* zweier Methylcyclo-

\* II. Mitteilung siehe Ref. 1.

pentadienylringe und zwei verbrückenden Stickstoffatomen umgeben. Die Ebene durch die beiden Yb-Atome (Yb, Yb') sowie die Zentren Z(1), Z(2), Z(1') und Z(2') und die Ebene des Yb<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierrings schliessen einen Winkel von nahezu 90° ein.

Kristallstrukturuntersuchungen an Verbindungen der Stöchiometrie M<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>X haben die Existenz von monomeren, dimeren, trimeren, tetrameren und linearpolymeren Strukturtypen aufgezeigt. Unser Modell der "Cyclopentadienylkugel" liefert zuverlässige Vorhersagen bezüglich des Auftretens monomerer oder höher assoziierter ( $n \geq 2$ ) Strukturtypen. Für  $n = 2$  kann auf der Grundlage des Modells sicher zwischen den beiden möglichen Strukturtypen cp<sub>2</sub>M(μ-X)<sub>2</sub>Mcp<sub>2</sub> (Typ A) und cp<sub>2</sub>M(μ-X)MXcp<sub>2</sub> (Typ B) unterschieden werden. Im Bereich der Lanthaniden- und Actinidenmetalle (M = Ln, Ac) können ausserdem die wichtigsten Strukturparameter dieser Verbindungen vorhergesagt werden.

## Einleitung

Im Rahmen unserer Arbeiten zur Struktur von Cyclopentadienylverbindungen berichteten wir kürzlich über die Röntgenstrukturanalyse von Bis(methylcyclopentadienyl)-1,2-dimethoxyethan-calcium. Spektroskopische Untersuchungen und der Vergleich mit der Kristallstruktur von Dicyclopentadienyl-1,2-dimethoxyethan-ytterbium zeigten die enge Verwandtschaft metallorganischer Ca- und Yb<sup>II</sup>-Verbindungen auf [1]. Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung der blauen Lösung der Metalle in flüssigem Ammoniak mit Methylcyclopentadien. Mittels fraktionierter Kristallisation aus 1,2-Dimethoxyethan (DME) konnte im Falle des Ytterbiums aus dem Rohprodukt das schwerer lösliche [Yb(mecp)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in Form gelbgrüner, rhomboedrischer Kristalle isoliert werden.

Untersuchungen der Umsetzung von Cyclopentadien mit Ytterbium und Europium in flüssigem Ammoniak wurden erstmals von E.O. Fischer und H. Fischer [2] durchgeführt. Die Hochvakuumsublimation des Rohproduktes lieferte neben Ybcp<sub>2</sub> die Nebenprodukte Ybcp<sub>3</sub> und Ybcp<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>. Später schlugen Müller [3] und Hayes [4] unabhängig voneinander aufgrund massenspektroskopischer Untersuchungen für Ybcp<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> eine dimere Struktur vor.

Im folgenden berichten wir über die Struktur von [Yb(mecp)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Auf der Basis unseres Modells der "Cyclopentadienylkugel" werden die wichtigsten Strukturparameter und Randbedingungen für das Auftreten verschiedener Strukturtypen der Stöchiometrie [Mcp<sub>2</sub>X]<sub>n</sub>, mit  $n = 1, 2, 3, 4, \infty$  vorgestellt.

## Röntgenstrukturanalyse

Die durch fraktionierte Kristallisation aus DME bei 0°C erhaltenen, gelbgrünen Kristalle sind unter trockenem, entgastem Nujol separiert und in Lindemannkapillaren eingeschmolzen worden.

Die röntgenographischen Messungen erfolgten an einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer, Syntex P2<sub>1</sub>, mit Mo-K<sub>α</sub>-Stahlung (Graphitmonochromator) bei ca. -100°C. Die Gitterkonstanten sowie alle wichtigen Angaben zur Messung und zur Strukturlösung sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die systematischen Auslöschungen der Messung ( $0kl: l = 2n + 1, h0l: h = 2n + 1$  und  $hk0: k = 2n + 1$ ) führten zu der orthorhombischen Raumgruppe *Pcab*. (Nicht-Standardaufstellung von *Pbca*, Nr. 61 [5]).

Tabelle 1

Angaben zur Messung und Lösung der Kristallstruktur von  $[\text{Yb}(\text{mecp})_2\text{NH}_2]_2$ 

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pbca$ ( $D_{2h}^{15}$ , Nr. 61 [5])
systematische Auslöschungen	$0kl: k = 2n + 1, h0l: l = 2n + 1,$ $hkl: h = 2n + 1$
Gitterkonstanten (pm)	$a$ 998.4(2), $b$ 1876.7 (3), $c$ 1193.1(2)
Reflexe f. Gitterkonst.	18 ( $25 < 2\theta < 30^\circ$ )
Zellvolumen ( $\text{pm}^3 \times 10^6$ )	2235.4 (7)
Z	4
$\rho_{\text{rönt.}}$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	2.064
MG ( $\text{g/mol}$ )	694.6
$f$ (0, 0, 0)	1320
$\mu$ (Mo- $K_\alpha$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )	83.1
Messbereich	$0 < 2\theta < 55^\circ$
$hkl$ (min, max)	0 0 0, 12 24 15
Zahl der gem. unabhang. Refl.	$N_m = 2567$
Zahl der beobachteten Refl. <sup>a</sup>	$N_o = 2085$
Zahl der Parameter	127
max. shift/standard im letzten Verfeinerungszyklus	0.00095
$R_1 = \Sigma( F_o  -  F_c ) / \Sigma F_o $	0.055
$R_2 = [\Sigma w( F_o  -  F_c )^2 / \Sigma w F_o ^2]^{1/2}$	0.063

<sup>a</sup> Reflexe mit  $I < 2\sigma(I)$  wurden als nicht beobachtet gewertet. In dieser und in allen folgenden Tabellen ist die Standardabweichung in Einheiten der letzten Stelle in Klammern angegeben.

Durch Umindizierung konnte die Standardaufstellung  $Pbca$  erreicht werden. Statistische E-Wert-Tests belegen das Vorliegen einer zentrischen Raumgruppe.

Die Bestimmung der Ortskoordinaten der Yb-Atome erfolgte mit Hilfe einer Patterson-Synthese. Anschliessende Fourier- und Differenzfouriersynthesen lieferten die Lagen aller übrigen Nicht-Wasserstoffatome. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden berechnet (Ring-CH: 95;  $\text{CH}_{\text{CH}_3}$ : 105; NH: 100 pm) und konnten grosttenteils mittels einer Differenzfouriersynthese bestätigt werden; sie blieben von der Verfeinerung ausgeschlossen. Bei den Strukturfaktorberechnungen erhielten sie den isotropen Temperaturfaktor  $U = 633$ . Die Verfeinerung der Atomlagen aller Nicht-Wasserstoffatome nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate konvergierte mit isotropen Temperaturfaktoren bei einem  $R$ -Wert von 0.064, mit anisotropen Temperaturfaktoren bei 0.055 ( $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$ ).

Atomparameter, Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt. Die Bezeichnung der Atome entspricht derjenigen in Fig. 1.

Jedes Ytterbiumatom ist verzerrt tetraedrisch von den Zentren zweier Methylcyclopentadienylringe und zwei verbrückenden Stickstoffatomen umgeben. Die  $\text{Yb}_2\text{N}_2$ -Vierringebene schliesst mit der Ebene des Methylcyclopentadienylrings einen Winkel von 24.1 bzw. 24.4° ein. Die Methylcyclopentadienylringe sind nahezu planar (Ring 1:  $\Delta_{\text{max}} = 1.1$ ; Ring 2:  $\Delta_{\text{max}} = 0.7$  pm), die Methylgruppen an C(1) bzw. C(7) sind 1.9 bzw. 1.1 pm aus der Ebene heraus, vom Ytterbium weggebogen. Der Winkel zwischen den beiden Ringebenen beträgt 50.5°.

Die Zentren (Z(1), Z(2), Z(1'), Z(2')), der Mittelpunkt des  $\text{Yb}_2\text{N}_2$ -Vierrings (Inversionszentrum) und die Yb-Atome (Yb, Yb') liegen ebenfalls nahezu in einer

Tabelle 2

Ortskoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren der Nicht-Wasserstoffatome (der Parameter  $U$  des isotropen Temperaturfaktors  $\exp(-8\pi^2 U \sin^2\theta/\lambda^2)$  ist in Einheiten von  $\text{pm}^2$  angegeben)

Atom	x	y	z	U
Yb	544(<1)	853(<1)	423(<1)	164(2)
N	995(10)	19(5)	-922(8)	173(22)
C(1)	3102(11)	895(7)	972(11)	321(35)
C(2)	2594(14)	251(7)	1434(12)	274(32)
C(3)	1657(15)	456(8)	2282(10)	238(29)
C(4)	1607(17)	1190(9)	2341(12)	319(34)
C(5)	2540(15)	1477(8)	1528(12)	347(36)
C(6)	4152(14)	929(7)	59(15)	284(32)
C(7)	219(12)	1802(7)	-1205(12)	354(38)
C(8)	-981(14)	1420(8)	-1168(13)	373(38)
C(9)	-1619(14)	1553(7)	122(13)	302(34)
C(10)	-815(15)	2030(9)	502(13)	359(38)
C(11)	352(15)	2172(7)	-192(13)	423(42)
C(12)	1191(18)	1816(9)	-2139(13)	374(38)

Tabelle 3

Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad) für  $[\text{Yb}(\text{mccp})_2\text{NH}_2]_2^a$

<i>Abstände</i>		C(9)–C(10)	141(2)
Yb–N	229(1)	C(10)–C(11)	145(2)
Yb–N'	232(1)	C(11)–C(7)	140(2)
Yb–Yb'	353(1)	C(7)–C(12)	148(2)
N–N'	297(1)		
Yb–C(1)	264(1)	<i>Winkel</i>	
Yb–C(2)	263(1)	Z(1)–Yb–Z(2)	130.5
Yb–C(3)	259(1)	Z(1)–Yb–N	108.4
Yb–C(4)	260(1)	Z(2)–Yb–N'	107.7
Yb–C(5)	266(1)	Yb–N–Yb'	99.9(4)
Yb–C(7)	266(1)	N–Yb–N'	80.1(3)
Yb–C(8)	266(1)	C(5)–C(1)–C(2)	109.8(12)
Yb–C(9)	261(1)	C(1)–C(2)–C(3)	106.2(11)
Yb–C(10)	259(1)	C(2)–C(3)–C(4)	109.2(13)
Yb–C(11)	259(1)	C(3)–C(4)–C(5)	108.3(13)
Yb–Z(1)	233	C(4)–C(5)–C(1)	106.6(13)
Yb–Z(2)	233	C(11)–C(7)–C(8)	108.0(13)
C(1)–C(2)	142(2)	C(7)–C(8)–C(9)	108.7(13)
C(2)–C(3)	143(2)	C(8)–C(9)–C(10)	108.6(12)
C(3)–C(4)	138(2)	C(9)–C(10)–C(11)	105.7(13)
C(4)–C(5)	145(2)	C(10)–C(11)–C(7)	109.0(12)
C(5)–C(1)	140(2)	C(6)–C(1)–C(2)	124.2(12)
C(1)–C(6)	151(2)	C(6)–C(1)–C(5)	126.0(12)
C(7)–C(8)	140(2)	C(12)–C(7)–C(8)	126.6(14)
C(8)–C(9)	142(2)	C(12)–C(7)–C(11)	125.5(13)

<sup>a</sup> Z(1), Z(2) sind die Zentren der Methylcyclopentadienylringe; symmetrieäquivalente Atome sind durch ' gekennzeichnet.

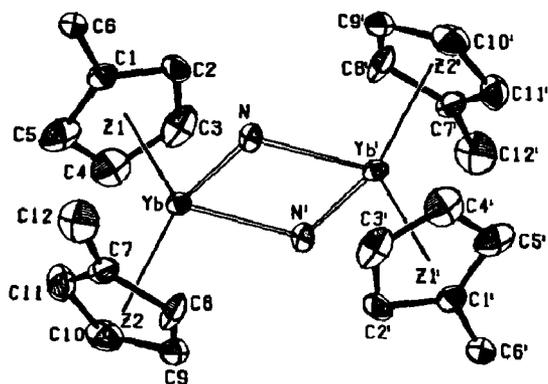


Fig. 1. Molekülstruktur von  $[(mecp)_2YbNH_2]_2$  [6].

Ebene (die Yb-Atome sind von dieser Ebene  $\pm 1.7$ , die Zentren Z(1) und Z(2) bzw. Z(1') und Z(2')  $\pm 0.5$  pm entfernt). Sie steht mit  $89.0$  bzw.  $89.9^\circ$  nahezu senkrecht zur Ebene der Methylcyclopentadienylringe bzw. der  $Yb_2N_2$ -Vierringebene.

Die  $[Yb(mecp)_2NH_2]_2$ -Einheiten ordnen sich im Kristall so um die kristallographischen Inversionszentren an, dass der Mittelpunkt des planaren  $Yb_2N_2$ -Vierrings mit diesen identisch ist (Fig. 2).

Das im folgenden ausführlich beschriebene Modell der "Cyclopentadienylkugel" sagt für  $[Yb(mecp)_2NH_2]_2$  den im Experiment bestätigten und im folgenden mit A bezeichneten Strukturtyp vorher. Die auf der Grundlage des Modells erwarteten

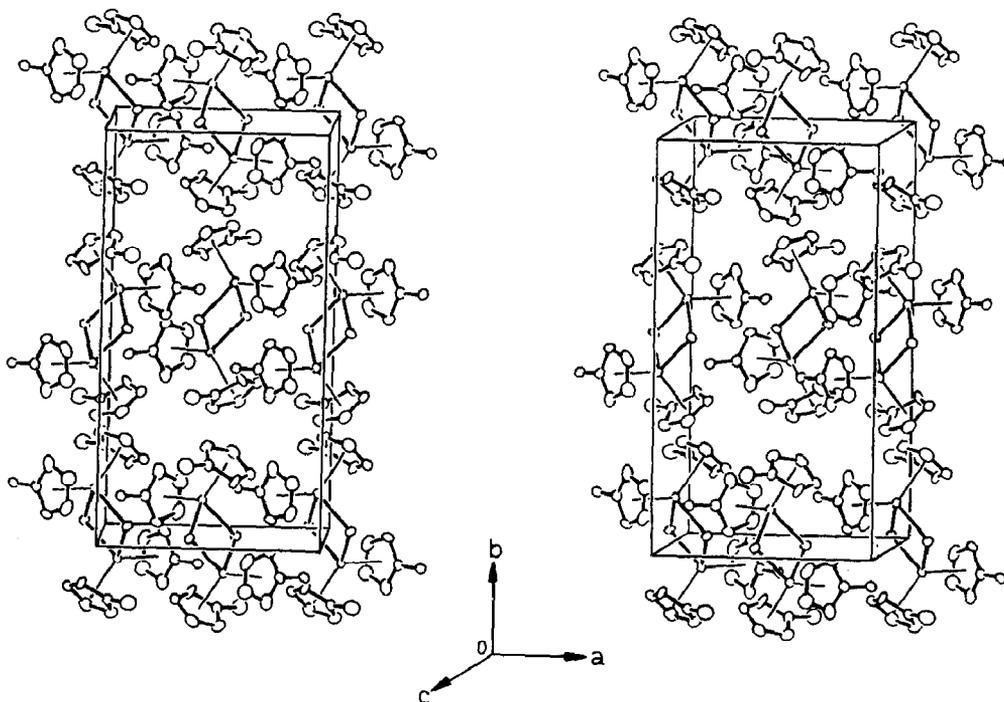


Fig. 2. Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von  $[(mecp)_2YbNH_2]_2$  [6].

Tabelle 4

Die Strukturparameter von  $[\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2$  (I) und  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Y}[\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3]]_2$  (II)

	I		II [7]	
	ber.	gef.	ber.	gef.
Strukturtyp	A	A	A	A
Koordinationszahl	8	8	8	8
$r(\text{Ln}) \text{ KZ} = 8$ (pm)	99	99	102	102
$\phi(\text{Ln}-\text{C})^a$ (pm)	$259 \pm 4$	262(1)	$262 \pm 4$	264(1)
$\phi(\text{Ln}-\text{N})^a$ (pm)	232	231(1)	<sup>b</sup>	235(1)
$Z-\text{Ln}-Z'$ ( $^\circ$ )	$131 \pm 4$	130.5	$131 \pm 4$	129.7
$\text{N}-\text{Ln}-\text{N}'$ ( $^\circ$ )	80	80.1	80	79.3
$\text{Ln}-\text{N}-\text{Ln}'$ ( $^\circ$ )	100	99.9	100	100.7

<sup>a</sup>  $\phi(\text{Ln}-\text{C})$  stellt den Mittelwert aller  $\text{Ln}-\text{C}(\eta^5)$ -Abstände;  $\phi(\text{Ln}-\text{N})$  den Mittelwert der vier  $\text{Ln}-\text{N}$ -Abstände dar. Die Ionenradien in Abhängigkeit von der Koordinationszahl werden von Shannon [8] übernommen. <sup>b</sup> II stellt die einzige bisher strukturell charakterisierte Verbindung mit verbrückenden  $\text{Ln}-\text{N}$ -Bindungen dar. Der Abstand  $\text{Y}-\text{N}$  wird zur Bestimmung des Parameters für die Grösse des Stickstoffs verwendet.

Bindungslängen sind in Tabelle 4 den experimentellen Daten und jenen der bisher einzigen schon bekannten, N-verbrückten Lanthanidenverbindung gegenübergestellt.

### Die Cyclopentadienylkugel

Vor kurzem [1] berichteten wir über die Struktur von Bis( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)-1,2-dimethoxyethanocalcium und stellten in diesem Zusammenhang die wichtigsten Aussagen des Modells der "Cyclopentadienylkugel" und deren Anwendung im Bereich der Strukturtypen  $\text{Mcp}_3\text{X}$ ,  $\text{Mcp}_3\text{L}$ ,  $\text{Mcp}_2\text{L}_2$ ,  $\text{Mcp}_2\text{X}$  und  $\text{Mcp}_2\text{L}$  ( $\text{X}$  = anionischer Ligand;  $\text{L}$  = Donorligand) vor.

Unser Modell beschäftigt sich hauptsächlich mit der Vorhersage von Strukturparametern im Bereich der "ionischen" Cyclopentadienylverbindungen, macht darüberhinaus jedoch auch Aussagen für die "kovalenten"  $\eta^1$ - und  $\eta^5$ -Typen [9]. Im Bereich der Übergangsmetalle können die Aussagen zur Bestimmung des Strukturtyps mit gutem Erfolg angewendet werden. Bei Bindungslängen und -winkeln treten jedoch Abweichungen auf. Untersuchungen zur Erfassung dieser Effekte und zur Ausdehnung des Anwendungsbereichs des Modells auch auf die Übergangsmetalle stehen noch aus.

Das Modell liefert den durchschnittlichen Metall-Kohlenstoff-Abstand sowie die Randbedingungen für das Auftreten der Strukturtypen bei  $\text{Mcp}_n$  ( $n = 2, 3, 4$ ). Ausgehend von diesen  $\text{Mcp}_n$ -Fragmenten können für die verschiedenen Klassen, z.B.  $\text{Mcp}_3\text{X}$  (unter Einbeziehung weiterer Parameter) die Strukturaussagen verfeinert und Aussagen über sämtliche Bindungslängen und -winkel gemacht werden. Zur Entwicklung dieser Parameter werden in jeder Klasse Strukturdaten bekannter Vergleichsverbindungen herangezogen.

Im Bereich der Lanthanidenverbindungen besitzt die weitaus grösste Zahl der strukturell charakterisierten Verbindungen die Summenformel  $[\text{Mcp}_2\text{X}]_n$  ( $n = 1, 2, 3, 4, \infty$ ). Die Strukturparameter der Vertreter dieser Klasse lassen sich daher nahezu vollständig und mit hoher Genauigkeit vorherbestimmen. Die Verbindungen des Typs  $[\text{Mcp}_2\text{X}]_n$  streben im Bereich der Lanthaniden Strukturen mit der

Koordinationszahl 8 an. Die Ausbildung dimerer ( $n = 2$ ) oder höher assoziierter Strukturtypen ( $n > 3$ ) ist daher stark begünstigt und nur bei bestimmten, sterisch angespannten Systemen unmöglich. Für  $n = 1$  und  $n = 3$  tritt jeweils nur ein Strukturtyp auf, für  $n = 2$  sind die zwei Typen zu unterscheiden, die wir mit **A** und **B** bezeichnen.

$[Mcp_2X]_n; n = 1$

Bei sehr kleinen Metallionen ( $r_{M^{3+}} \leq 75$  pm bei KZ = 7 [8] z.B.  $V^{3+}$ ) ist auch in Verbindungen mit unsubstituierten Cyclopentadienylringen eine Dimerisierung aufgrund der sterischen Anspannung nicht mehr möglich (z.B.  $Vcp_2Cl$ ). Grössere Metallionen nehmen die günstigere Koordinationszahl 8 an und bilden assoziierte Strukturtypen aus. Bei Metallen mit  $r_{M^{3+}} < 85$  pm bei KZ = 7 lässt sich der monomere Strukturtyp durch Verwendung hochsubstituierter Cyclopentadienylringe (z.B.  $cp^* = C_5(CH_3)_5$ ) erhalten. Der monomere Strukturtyp lässt sich darüberhinaus auch bei grösseren Metallionen ( $r_{M^{3+}} > 85$  pm) durch geeignete Wahl von X erzwingen. So kommt es z.B. bei Verwendung der grossen Reste  $N(SiMe_3)_2$  bzw.  $CH(SiMe_3)_2$  aufgrund der sterischen Anspannung in den assoziierten Strukturtypen mit  $\mu$ -X-Brücken zur Ausbildung des monomeren Typs  $Mcp_2X$ .

$[Mcp_2X]_n; n = 2, 3, 4, \infty$

Während sich der Existenzbereich von  $n = 1$  sicher abgrenzen lässt, ist auf der Basis dieser Modellbetrachtung eine Unterscheidung zwischen  $n = 2, 3, 4$  und  $\infty$  nicht möglich. Vielmehr scheinen die höher assoziierten Typen ( $n = 3, 4$  und  $\infty$ ) in einigen Fällen strukturelle Alternativen, bei gleichen sterischen Anforderungen darzustellen. So konnte für  $Gdcp_2Br$  sowohl der dimere Typ ( $n = 2$ ) als auch der polymere Strukturtyp ( $n = \infty$ ) [10] nachgewiesen werden. Für  $n = 2$  lassen sich die zwei Strukturtypen **A** und **B** beschreiben und gegeneinander abgrenzen (Fig. 3).

Im Typ **A** besitzen beide Metallionen die Koordinationszahl 8. Die Ebene des planaren  $M_2X_2$ -Vierringes schliesst mit der durch die beiden Metallionen ( $M, M'$ ) und die vier Zentren der Cyclopentadienylringe ( $Z(1), Z(2), Z(1'), Z(2')$ ) gebildeten Ebene einen Winkel von  $90^\circ$  ein. Dieser Strukturtyp tritt bei allen Metallionen mit  $r_{M^{3+}} > 75$  pm auf, wenn nicht durch hochsubstituierte Cyclopentadienylringe (z.B.  $cp^*$ ) der Type **B** ( $r_{M^{3+}} > 85$  pm) erzwungen wird. Die sterischen Anforderungen von vier  $cp^*$ -Ringern bewirken eine hohe Anspannung des  $[Mcp_2X]_2$ -Systems. Diese wird im Typ **B** dadurch vermindert, dass die beiden Metallionen ( $M, M'$ ) und die

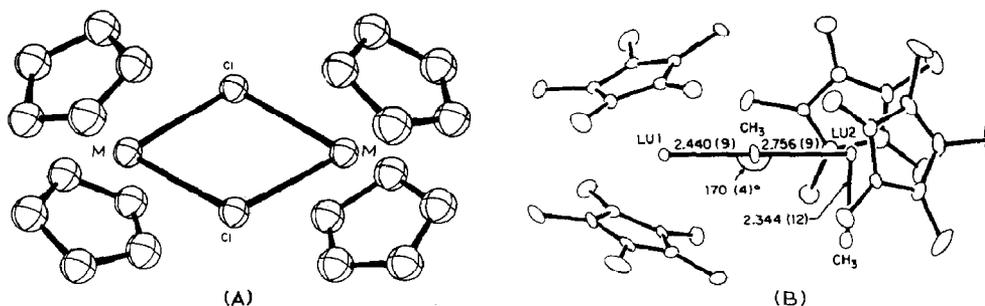


Fig. 3. Die beiden Strukturtypen **A** (z.B.  $[Sccp_2Cl_2]_2$  [18]) und **B** (z.B.  $[(cp^*)_2Lu(CH_3)(\mu-CH_3)Lu(cp^*)_2]$  [12]) für  $n = 2$ .

Zentren der Ringe ( $Z(1)$ ,  $Z(2)$ ,  $Z(1')$ ,  $Z(2')$ ) nicht wie in Typ **A** in einer Ebene angeordnet sind, sondern in zwei Ebenen, die einen Winkel zwischen  $60$  und  $90^\circ$  einschliessen. Diese Anordnung der  $cp^*$ -Ringe führt zur Ausbildung einer Struktur mit einer nahezu linearen  $MXM'$ -Brücke und einer terminalen  $M'X$ -Bindung. Die  $MX$ -Abstände in der Brücke sind stark unterschiedlich, wobei der  $MX$ -Abstand deutlich kürzer ist als der  $M'X$ -Abstand. Im Typ **B** besitzt das Metallion  $M$  nur die  $KZ = 7$ , während  $M'$  die bevorzugt angestrebte Koordinationszahl  $8$  erreicht (siehe Fig. 3).

Nach der Abgrenzung der Existenzbereiche der verschiedenen Strukturtypen bieten sich folgende Möglichkeiten zur Abschätzung der wichtigsten Strukturparameter:

Die Bindungslängen ergeben sich aus der Summe des Metallionenradius (in Abhängigkeit von der Koordinationszahl 'KZ' von Shannon [8] tabelliert) und dem "effektiven Radius" des Bindungspartners. Für den Kohlenstoff im Cyclopentadienylring ist dabei ein Wert von  $160 \pm 4$  pm als typisch anzusehen.

Die Untersuchung bekannter  $Lncp_2X$ -Verbindungen lieferte auch für die Liganden  $X$  verschiedener Strukturtypen einheitliche "effektive Radien". Der Winkel zwischen den beiden  $MZ$ -Verbindungslinien im  $Mcp_2$ -Fragment wird hauptsächlich durch die Koordinationszahl des Metallions bestimmt. Metallionen mit  $KZ = 7$ , wie sie für  $n = 1$  und im Typ **B** ( $n = 2$ ) auftreten, weisen einen  $ZMZ$ -Winkel von  $142 \pm 3^\circ$  auf. Alle anderen Metallionen besitzen  $KZ = 8$  und bilden einen  $ZMZ$ -Winkel von  $131 \pm 4^\circ$  aus. Geringe Abweichungen können aufgrund unterschiedlicher Metallionenradien und/oder Substituenten am  $cp$ -Ring auftreten; sie lassen sich leicht abschätzen. In Tabelle 5 sind die erwarteten Strukturparameter noch einmal zusammengestellt.

Die Bindungswinkel der Verbindung und die  $MC$ -Abstände im  $Mcp_2$ -Fragment lassen sich mit der angegebenen Unsicherheit vorhersagen. Für eine Prognose der von  $X$  abhängigen Bindungslängen und -winkel benötigt man in jeder Klasse Vergleichsstrukturen. Durch Subtraktion des Metallionenradius erhält man aus dem  $MX$ -Abstand die "effektiven Radien" der unterschiedlichen Liganden  $X$ . Diese können zur Abschätzung des  $MX$ -Abstandes in analogen Verbindungen genutzt werden. Die Sicherheit der Vorhersage steigt dabei mit der Zahl der bekannten Vergleichsstrukturen. Da für  $n = 1, 3, 4$  und  $\infty$  sowie den Typ **B** bisher nur wenige Beispiele bekannt sind, können in diesen Klassen die  $MX$ -Abstände nur mit

Tabelle 5

Charakteristische Parameter für die verschiedenen Strukturtypen im Bereich  $[Mcp_2X]_n$ 

	KZ	$r_c$	ZMZ	$XM'X'$	$MXM'$
$Mcp_2(\eta^1-X)$	7	$160 \pm 4$	$142 \pm 3$	–	–
$Mcp_2(\eta^2-X)$	8	$160 \pm 4$	$131 \pm 4$	–	–
$[Mcp_2X]_2$ Typ <b>A</b>	8	$160 \pm 4$	$131 \pm 4$	$75-95^a$	$105-85^a$
$[Mcp_2X]_2$ Typ <b>B</b>	7	$160 \pm 4$	$142 \pm 3$	–	$165 \pm 5^b$
	8	$160 \pm 4$	$131 \pm 4$		
$[Mcp_2X]_3$	8	$160 \pm 4$	$131 \pm 4$	$\sim 85^b$	$\sim 155^b$
$[Mcp_2X]_n$	8/9	$160 \pm 4$	$131 \pm 4$	–	–

<sup>a</sup> Der  $XM'X'$ - und  $MXM'$ -Winkel stellt für jedes  $X$  einen charakteristischen Wert dar, siehe auch Tabelle 6. <sup>b</sup> Für den Typ **B** sowie  $[Mcp_2X]_3$  und  $[Mcp_2X]_n$  wurden bisher nur wenige Beispiele beschrieben; die angegebenen Werte können daher nur Anhaltspunkte sein.

Tabelle 6

[Mcp<sub>2</sub>X]-Verbindungen des Typs A im Bereich der Lanthaniden und Actiniden<sup>a</sup>

Verbindung	r <sub>M</sub> (pm)	φ(MC) (pm)	r <sub>C</sub> (pm)	Z-M-Z (°)	X-M-X' (°)	M-X-M' (°)	Lit.
<i>X = O</i>							
[(mcp) <sub>2</sub> YOCHCH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	102	265	163	128	73	107	13
<i>X = N</i>							
[(cp) <sub>2</sub> YNC(H)C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	102	264	162	130	79	101	7
[(mcp) <sub>2</sub> YbNH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (erw.)	99	259 ± 4	160 ± 4	131 ± 4	80	100	
(gef.)	99	262	163	131	80	100	<sup>c</sup>
<i>X = C</i>							
[(cp) <sub>2</sub> YbCH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	99	262	163	128	93	87	14
[(cp) <sub>2</sub> YCH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	102	266	164	129	92	88	14
[(mcp) <sub>2</sub> YbCH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	102	265	163	–	93	87	15
[(cp) <sub>2</sub> Er(C≡C-R)] <sub>2</sub>	100	262	162	130	83 <sup>b</sup>	97 <sup>b</sup>	16
[(mcp) <sub>2</sub> Sm(C≡C-R)] <sub>2</sub>	108	272	164	129	84 <sup>b</sup>	96 <sup>b</sup>	17
<i>X = Cl</i>							
[(cp) <sub>2</sub> ScCl] <sub>2</sub>	87	246	159	–	82	98	18
[(cp') <sub>2</sub> ScCl] <sub>2</sub>	87	251	164	131	79	101	19
[(cp) <sub>2</sub> YbCl] <sub>2</sub>	99	258	159	–	82	98	20
[(mcp) <sub>2</sub> YbCl] <sub>2</sub>	99	258	159	127	82	98	11
[(cp') <sub>2</sub> YbCl] <sub>2</sub>	99	262	163	130	80	100	19
[(cp) <sub>2</sub> ErCl] <sub>2</sub>	100	259	159	–	82	98	21
[(cp') <sub>2</sub> PrCl] <sub>2</sub>	112	276	164	130	78	102	19
[(cp') <sub>2</sub> UCl] <sub>2</sub>	115	278	163	131	79	101	22
<i>X = Br</i>							
[(cp) <sub>2</sub> YbBr] <sub>2</sub>	99	255	156	–	85	95	20
[(cp) <sub>2</sub> ErBr] <sub>2</sub>	100	258	158	–	85	95	23
[(cp) <sub>2</sub> DyBr] <sub>2</sub>	103	261	158	–	85	95	23
[(cp) <sub>2</sub> GdBr] <sub>2</sub>	105	263	158	130	85	95	24
[(cp') <sub>2</sub> UBr] <sub>2</sub>	115	275	160	–	85	95	22

<sup>a</sup> Cp' steht für C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(Sime<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, R für C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, mcp für C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>; φ(MC) stellt den Durchschnitt aller M-C(η<sup>5</sup>)-Abstände dar. <sup>b</sup> Siehe Text. <sup>c</sup> Diese Arbeit.

grösserer Unsicherheit vorhergesagt werden. Andererseits ermöglicht das umfangreiche Datenmaterial für Verbindungen des Typs A wohldefinierte Aussagen bezüglich aller Bindungslängen und -winkel.

Wie aus Tabelle 6 ersichtlich, sind die XMX'- und MXM'-Winkel für jeden Liganden X in sich konsistent und stellen somit einen charakteristischen Wert dar, der für die Strukturvorhersagen genutzt werden kann. Auffällig ist der grosse Unterschied der Werte für sp<sup>3</sup>- und sp-hybridisierten Kohlenstoff, der sich auch in den "effektiven Radien" widerspiegelt. Aus den MX-Abständen der Verbindungen erhält man (s.o.) die "effektiven Radien". Aufgrund der Zahl der Vergleichsverbindungen wollen wir nur für die Liganden X = Cl, Br und CH<sub>3</sub> einen Variationsbereich angeben. Die Werte für X = O, N und C(sp) sollten hingegen nur als erste Anhaltspunkte gewertet werden: Cl 169 ± 4 pm, Br 181 ± 3 pm, CH<sub>3</sub> 156 ± 4 pm; (C≡C-R) ~ 144 pm, N ~ 133 pm, und O ~ 126 pm.

Zur Erzeugung eines vollständigen Parametersatzes stehen weitere kristallographische Untersuchungen an Verbindungen des Typs [Mcp<sub>2</sub>X]<sub>2</sub> mit X = N, O,

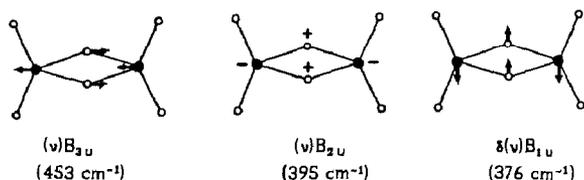
F aus. Für F-verbrückte  $[\text{Mcp}_2\text{X}]_2$ -Verbindungen erwarten wir folgende Parameter: Winkel  $\text{FMF}'$   $70 \pm 3^\circ$ ,  $\text{MFM}'$   $110 \pm 3^\circ$ ; "effectiver Radius"  $\mp 120 \pm 3$  pm.

### Schwingungsspektroskopie

Das Schwingungsspektrum von  $[\text{Yb}(\text{mecp})_2\text{NH}_2]_2$  setzt sich aus den Banden des Methylcyclopentadienylanions [9], den Absorptionen der  $\text{NH}_2$ -Gruppen sowie den  $\text{Yb}_2\text{N}_2$ -Gerüstschwingungen zusammen.

Im Bereich der  $\text{NH}_2$ -Valenzschwingungen wird nur eine sehr scharfe Bande mittlerer Intensität beobachtet. Eine weitere, schwächere Absorption bei niedrigeren Wellenzahlen, wie sie für  $[\text{Ybcp}_2\text{NH}_2]_2$  [2] beschrieben wird, ist trotz hoher Substanzkonzentration und hoher Auflösung nicht zu erkennen. Die scharfe Bande bei  $3320\text{ cm}^{-1}$  wird daher (mit Vorbehalt) der asymmetrischen und symmetrischen  $\text{NH}_2$ -Valenzschwingung gemeinsam zugeordnet. Die symmetrische  $\text{NH}_2$ -Deformation erscheint als intensive Bande in normaler Grössenordnung bei  $1550\text{ cm}^{-1}$ ; bei  $1353\text{ cm}^{-1}$  liegt die  $\text{NH}_2$ -wagging-Schwingung und schliesslich kann die  $\rho(\text{NH}_2)$  der ebenfalls intensiven Absorption bei  $690$  Wellenzahlen zugeordnet werden.

Für das planare  $\text{Yb}_2\text{N}_2$ -Gerüst werden 3 IR-aktive Schwingungen (zwei mit überwiegendem Valenz- und eine mit Deformationscharakter) unterhalb  $500\text{ cm}^{-1}$  erwartet. Zu Vergleichszwecken bieten sich die spektroskopischen Ergebnisse der dimeren Organoindiumamide  $[\text{Me}_2\text{InNR}_2]_2$  ( $\text{R} = \text{Me}$  [25], Et,  $^1\text{Pr}$ ,  $\text{SiMe}_3$  [26]) an, doch führt der im Vergleich zu In und N noch drastischere Massenunterschied zwischen Yb und N zu einer markanten Frequenzverschiebung. Während nämlich die beiden Ringmoden mit Valenzcharakter bei  $453$  und  $395\text{ cm}^{-1}$  noch den entsprechenden Schwingungen des  $\text{In}_2\text{N}_2$ -Rings bei  $482$  und  $445\text{ cm}^{-1}$  [25] vergleichbar sind, ist die verbleibende  $\text{Yb}_2\text{N}_2$ -out-of-plane Deformation nicht mehr mit der  $\text{In}_2\text{N}_2$ -Ring"Biege"schwingung adäquat. Im ersten Fall ist praktisch keine Beteiligung der Schweratome mehr anzunehmen, so dass nur die Bewegung der N-Atome stattfindet und somit eine vergleichsweise höhere Frequenz erwartet werden darf. Was dieses Zusammenrücken der drei IR-aktiven Ringvibrationen anbelangt, ist z.B. das  $\text{B}_2\text{H}_2$ -Skelett des Diborans (Massenverhältnis ebenfalls etwa 11/1, Absorptionen bei  $2612$ ,  $1915$  und  $1606\text{ cm}^{-1}$  [27]) das günstigere Vergleichsmolekül. Auf Grund dieser Überlegungen ordnen wir die frequenzhöchsten der insgesamt 5 scharfen Banden unterhalb  $500\text{ cm}^{-1}$  ( $453$ ,  $395$ ,  $376$ ,  $333$ ,  $325\text{ cm}^{-1}$ ) wie folgt zu:



Die Zuordnung der Absorptionen bei  $453$  und  $395\text{ cm}^{-1}$  steht im Einklang mit anderen Stickstoffverbindungen der Lanthaniden: so wurde eine Bande mittlerer Intensität im Spektrum von  $(\text{cp}_3\text{Yb})_2 \cdot \text{Pyrazin}$  [28] und die Absorptionen bei  $382 \pm 1\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $370 \pm 1\text{ cm}^{-1}$  in  $\text{Ln}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$  den Ln-N-Valenzschwingungen zugeordnet ( $\text{Ln} = \text{La}$  bis  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$  bis  $\text{Gd}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Lu}$ ) [29].

Als Indizien für die Kopplung der beiden  $\text{Yb}(\text{mecp})_2$ -Einheiten aufgrund der sehr stabilen  $\text{NH}_2$ -Brücken können die Aufspaltung der Bande bei  $330 \pm 5\text{ cm}^{-1}$  (Deformationsschwingung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe gegen den Ring  $\parallel$  zur Ebene) und der

Tabelle 7

IR-Frequenzen von  $[\text{Yb}(\text{mecp})_2\text{NH}_2]_2$  (Festkörper)

IR	(Int.) <sup>a</sup>	Zuordnung, Rasse <sup>b</sup>	
		mecp( $C_{2v}$ )	$[\text{YbNH}_2]_2$ ( $D_{2h}$ )
3320 m			$\nu_{\text{as,s}}(\text{NH}_2)$
3095 s-m		$\nu(\text{CH,Ring}), A_1$	
3085 s-m		$\nu(\text{CH,Ring}), A_1/B_1$	
3070 s-m		$\nu(\text{CH,Ring}), B_1$	
2960 Sch		$\nu(\text{CH,CH}_3), B_2$	
2930 m		$\nu(\text{CH,CH}_3), A_1/B_1$	
2910 Sch			
2865 m		Oberton	
2740 s		Oberton	
1550 st			$\delta_s(\text{NH}_2)$
1494 m		$\nu(\text{CC,Ring}), A_1$	
1460 s-m,br		$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3), B_1/B_2$	
1390 Sch		$\delta_s(\text{CH}_3), A_1$	
1378 s-m		$\nu(\text{CC,Ring}), B_1$	
1353 s-m,br			$\omega(\text{NH}_2)$
1240 s	}	$\nu(\text{C-CH}_3), A_1$	
1235 ss			
1210 ss, br		Verunreinigung (DME?)	
1065 m		$\delta(\text{CH,   }), A_1$	
1045 st		$\delta(\text{CH,   }), B_1$	
1034 st		$\nu(\text{CC, "Ringpulsation"}), A_1$	
1015 Sch		$\delta(\text{CH, CH}_3, \perp), B_2$	
975 ss,br		$\delta(\text{C-CH}_3,   ), B_1$	
936 m		$\delta(\text{CH,   }), A_1$	
870 ss, br		$\delta(\text{Ring,   }), B_1$	
854 Sch		$\delta(\text{Ring,   }), A_1$	
845 st	}	$\rho(\text{CH, } \perp)$	
833 sst			
782 sst	}	$\rho(\text{CH, } \perp)$	
765 sst			
690 sst			$\rho(\text{NH}_2)$
630 m		$\gamma(\text{Ring}), A_2$	
620 Sch			
453 st			$\nu(\text{Yb-N}), B_{3u}$
395 st			$\nu(\text{Yb-N}), B_{2u}$
376 st			$\delta(\nu)(\text{Yb-N}), B_{1u}$
333 m	}	$\delta(\text{C-CH}_3,   ), B_1$	
325 m			

<sup>a</sup> Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ , es bedeuten: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, br = breit. <sup>b</sup> || (parallel), und  $\perp$  (senkrecht) beziehen sich auf die  $C_5$ -Ebene des Cyclopentadienylrings.

$\rho(\text{CH})_{\perp}$ -Schwingungen bei  $\text{ca. } 770 \pm 10$  und  $840 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  angesehen werden. Diese Absorptionsbanden sind jeweils zweifach aufgespalten, mit nur geringfügig unterschiedlicher Intensität der Einzellinien.

### Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden mittels Schlenktechnik in einer Atmosphäre von nachgereinigtem Inertgas ( $\text{N}_2$  oder Ar) ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel

wurden über Na/K-Legierung/Benzophenon getrocknet. Ammoniak wurde über Na getrocknet und direkt in das Reaktionsgefäß einkondensiert. Die Umsetzung von metallischem Ytterbium mit frisch gecracktem Methylcyclopentadien liefert, wie früher beschrieben [1], ein gelbliches Rohprodukt.  $[\text{Yb}(\text{mecip})_2\text{NH}_2]_2$  kann mittels Toluolextraktion des Rohproduktes oder fraktionierter Kristallisation aus 1,2-Dimethoxyethan bei  $0^\circ\text{C}$  erhalten werden. Die letztgenannte Methode lieferte für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle. Schmelzpunkt  $242\text{--}244^\circ\text{C}$ .

Anal. Gef.: C, 40.30; H, 4.56; N, 3.86; Yb, 49.6.  $\text{Yb}_2\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2$  ber.: C, 41.50; H, 4.64; N, 4.03; Yb, 49.82%.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ -Angaben in ppm bezogen auf  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$   $\delta = 7,26$ ; in Klammern sind die Halbwertsbreiten der Signale in Hz angegeben.

$^1\text{H}$ -NMR:  $-51.1$  (140) (s, 4H, Ring);  $-16$  (140) (s, 4H, Ring);  $22.5$  (100) (s, 6H,  $\text{CH}_3$ );  $112.0$  (210) (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR:  $-24.6$ / $-23.0$  (250) \*;  $-9.4$  (110);  $32.2$  (60);  $37.6$  (57) \*.

Die Registrierung der IR-Spektren erfolgte im Bereich von  $4000\text{--}1330$  an Hostaflonsuspensionen, von  $1330\text{--}250\text{ cm}^{-1}$  an Nujolsuspensionen zwischen CsI-Fenstern mit einem Perkin Elmer Gerät, Modell 283. Ramanspektren konnten nicht erhalten werden. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden in  $\text{C}_6\text{D}_6$  an einem CXP 300 der Fa. Bruker aufgenommen.

Bei der Kristallstrukturanalyse erfolgte die Bestimmung der Gitterkonstanten durch Optimieren der Winkelwerte  $2\theta$ ,  $\omega$ , und  $\chi$  von ausgesuchten Reflexen (siehe Tab. 1) und anschließender Verfeinerung der Messwerte. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit  $\omega$ -Abtastung über einen Bereich von  $2^\circ$  und einer Abtastgeschwindigkeit, die in Abhängigkeit von der Intensität zwischen  $2$  und  $30^\circ/\text{min}$  variierte. Die Umrechnung der Intensitäten in relative Strukturformfaktoren ist nach Standardmethoden durchgeführt worden. Die  $F_0$ -Werte waren dabei mit Gewichten versehen, zu deren Berechnung die Standardabweichung aufgrund der statistischen Fehler der Messung diente. Rechnungen zur Absorptionskorrektur wurden nicht durchgeführt. Alle Rechnungen wurden mit dem Programmsystem X-Ray [30] auf der Rechenanlage Cray 2/M-Cyber 174 des Universitätsrechenzentrums Stuttgart durchgeführt. Für die Berechnung der Atomformfaktoren lagen die Werte von Cromer und Mann [31], bei Wasserstoffatomen diejenigen von Stewart und Mitarb. [32] zugrunde.

## Dank

Unser Dank gilt Herrn Dr. W. Schwarz für die kristallographischen Messungen, dem Fonds der Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Sachmitteln und der Robert-Bosch-Stiftung für die Gewährung eines Stipendiums (A.H.).

## Literatur

- 1 A. Hammel, W. Schwarz und J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.*, 378 (1989) 347.
- 2 E.O. Fischer und H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 3 (1965) 181; 6 (1966) 141; H. Fischer Dissertation, Universität München, 1965.
- 3 J. Müller, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 152.
- 4 R.G. Hayes und J.L. Thomas, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2521.

\* jeweils 2 Signale, Halbwertsbreite des gesamten Signals.

- 5 International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 1, Kynoch Press, Birmingham, England, 1969.
- 6 C.K. Johnson, Ortep-Report ORNL-3794, Oak Ridge, National Laboratory, Oak Ridge Tennessee, 1965; zur Darstellung der Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit genutztes Programm.
- 7 W.J. Evans, J.H. Meadows, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 1291.
- 8 R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A*, 32 (1976) 751.
- 9 A. Hammel, Dissertation, Universität Stuttgart, 1989.
- 10 W. Lamberts, H. Lueken und U. Elsenhans, *Inorg. Chim. Acta*, 121 (1986) 81.
- 11 E.C. Baker, L.D. Brown und K.N. Raymond, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1376.
- 12 P.L. Watson und G.W. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, 18 (1985) 51.
- 13 W.J. Evans, R. Dominguez und T.P. Hanusa, *Organometallics*, 5 (1986) 1291.
- 14 J. Holton, M.F. Lappert, D.G.H. Ballard, R. Pearce, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1976) 480; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 54.
- 15 W.J. Evans, D.K. Drummond, T.P. Hanusa und R.J. Doedens, *Organometallics*, 6 (1987) 2279.
- 16 J.L. Atwood, W.E. Hunter, A.L. Wayda und W.J. Evans, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 4115.
- 17 W.J. Evans, I. Bloom, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *Organometallics*, 2 (1983) 709.
- 18 J.L. Atwood und K.D. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 2487.
- 19 M.F. Lappert, A. Singh, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1981) 1190.
- 20 H. Lueken, J. Schmitz, W. Lamberts, P. Hannibal und K. Handrick, *Inorg. Chim. Acta*, 156 (1989) 119.
- 21 W. Lamberts, H. Lueken und B. Hessner, *Inorg. Chim. Acta*, 134 (1987) 155.
- 22 P.C. Blake, M.F. Lappert, R.G. Taylor, J.L. Atwood, W.E. Hunter und Hongming Zhang, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1986) 1394.
- 23 H. Lueken, W. Lamberts und P. Hannibal, *Inorg. Chim. Acta*, 132 (1987) 111.
- 24 W. Lamberts, H. Lueken und U. Elsenhans, *Inorg. Chim. Acta*, 121 (1986) 81.
- 25 K. Mertz, W. Schwarz, B. Eberwein, J. Weidlein, H. Hess und H.D. Hausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 429 (1977) 99.
- 26 K.A. Aitchison, J.D.J. Backer-Dirks, D.C. Bradley, M.M. Faktor, D.M. Frigo, M.B. Hursthouse, B. Hussain und R.L. Short, *J. Organomet. Chem.*, 366 (1989) 11.
- 27 J.H. Carpenter, W.J. Jones, R.W. Jotham und L.H. Long, *Spectrochim. Acta A*, 27 (1971) 1721.
- 28 E.C. Baker und K.N. Raymond, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2710.
- 29 P.G. Eller, D.C. Bradley, M.B. Hursthouse und D.W. Meek, *Coord. Chem. Rev.*, 24 (1977) 1.
- 30 J.M. Stewart, P.A. Machin, C.W. Dickinson, H.L. Ammon, H. Heck und H. Flack, X-Ray 76, Computer Science Center, Maryland, University of Maryland, 1976.
- 31 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr. A*, 24 (1968) 321.
- 32 R.F. Stewart, E.R. Davidson und W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3175.