

Journal of Organometallic Chemistry, 433 (1992) 241–252
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22538

Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide

LXIX *. Intramolekulare Stabilisierung der Lanthanoid–Kohlenstoff- σ -Bindung in Mono(cyclopentadienyl)lanthanoidkomplexen

Herbert Schumann, Juliane A. Meese-Marktscheffel, Andreas Dietrich und Joachim Pickardt

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12 (Deutschland)

(Eingegangen den 11. November 1991)

Abstract

The organolanthanides $\text{CpLu}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\overline{\text{NMe}_2}]\text{Cl}(\text{THF})_2$ (**1**) and $\text{CpLu}[(\text{CH}_2)_3\overline{\text{NMe}_2}]\text{Cl}(\text{THF})_2$ (**2**) are accessible by metathesis of $\text{CpLuCl}_2(\text{THF})_3$ and $\text{LiCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{NMe}_2$ or $\text{Li}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$, respectively. $\text{CpLu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2(\text{THF})_n$ ($n = 1, 2$) have been shown to react with two equivalents of $\text{R}_2\text{As}(\text{CH}_2)_3\text{MgCl}$ ($\text{R} = \text{tBu, Me}$) to give $\text{CpLu}[(\text{CH}_2)_3\overline{\text{AsR}_2}]_2$ (**3**, **4**). The single crystal X-ray structure of **1** confirms the stabilisation of the Lu–C σ -bond in such mono(cyclopentadienyl)lanthanoidalkyl complexes by an intramolecular Lu–N coordination. **1** crystallizes as a monomeric THF adduct in the monoclinic space group $C2/c$ (No. 15) with unit cell dimensions a 2480.5(9), b 786.4(3), c 2148.9(7) pm, β 90.06(3)°, V 4191.8 $\times 10^6$ pm³ and $Z = 8$. Least-squares refinement on the basis of 2440 observed reflections leads to a final R value of 0.029.

Zusammenfassung

Die Lanthanoidorganyle $\text{CpLu}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\overline{\text{NMe}_2}]\text{Cl}(\text{THF})_2$ (**1**) und $\text{CpLu}[(\text{CH}_2)_3\overline{\text{NMe}_2}]\text{Cl}(\text{THF})_2$ (**2**) sind über Metathesereaktionen von $\text{CpLuCl}_2(\text{THF})_3$ und $\text{LiCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{NMe}_2$ bzw. $\text{Li}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ zugänglich. $\text{CpLu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2(\text{THF})_n$ ($n = 1, 2$) reagieren mit zwei Äquivalenten $\text{R}_2\text{As}(\text{CH}_2)_3\text{MgCl}$ ($\text{R} = \text{tBu, Me}$) unter Bildung von $\text{CpLu}[(\text{CH}_2)_3\overline{\text{AsR}_2}]_2$ (**3**, **4**). Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **1** bestätigt die Stabilisierung der Lu–C σ -Bindung in derartigen Mono(cyclopentadienyl)lanthanoidalkylen über eine intramolekulare Lu–N-Koordination. **1** kristallisiert als monomeres THF-Addukt in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) mit den Zellparametern a

* LXVIII. Mitteilung siehe Lit. 1.

Correspondence to: H. Schumann, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12 (Deutschland).

2480.5(9), *b* 786.4(3), *c* 2148.9(7) pm, β 90.06(3)°, V 4191.8 × 10⁶ pm³ und $Z = 8$. "Kleinste-Quadrate"-Verfeinerung auf der Basis von 2440 beobachteten Reflexen führt zu einem R -Wert von 0.029.

Einleitung

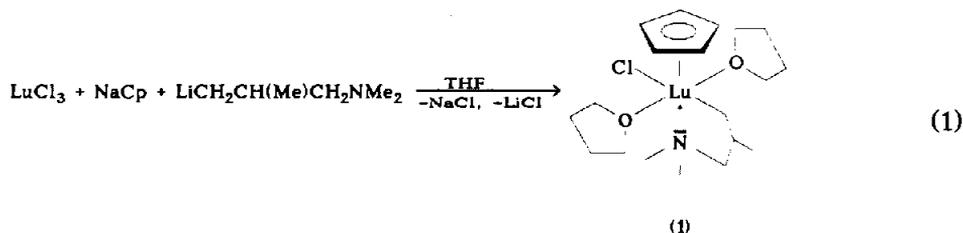
Die Zahl der bisher bekannten Mono(cyclopentadienyl)seltenerd-derivate mit Seltenerd-Kohlenstoff- σ -Bindungen beschränkt sich, klammert man den vierkernigen Neodymcluster $[\text{Li}(\text{DME})_3][(\text{CpNd})_4(\mu\text{-CH}_3)_2(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6]$ aus [2], der sich über den Einbau eines interstitiellen Sauerstoffatoms Stabilität verschafft, auf zwei Verbindungen. Sowohl von dem von Ely und Tsutsui Mitte der siebziger Jahre publizierten solvensfreien Mono(cyclopentadienyl)bis(phenylacetylen)holmiumkomplex $\text{CpHo}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$ [3] als auch von dem von uns im Jahre 1989 beschriebenen Dialkylmono(cyclopentadienyl)lutetiumderivat $\text{CpLu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})_3$ [4] steht eine röntgenographische Absicherung allerdings noch aus.

Daß bis dato keine weiteren derartigen Mono(cyclopentadienyl)komplexe mit monohapto Ln-C Bindungen isoliert werden konnten (z.B. [5,6]), ist sicherlich vor allem auf Schwierigkeiten bei der sterischen Absättigung der hochreaktiven Mono(cyclopentadienyl)-Lanthanoid-Einheit zurückzuführen. Derivate mit einem nicht mehr quasi "nackten" d.h. mit einem polysubstituierten aromatischen Fünfringsystem — hier ist insbesondere das Pentamethylcyclopentadienylanion [7–16] zu nennen — wurden dagegen schon in respektabler Anzahl synthetisiert.

Erfolgversprechend schien daher der Einsatz von Ligandensystemen, die an geeigneter Position über ein Heteroatom mit Donorqualitäten verfügend in der Lage sein sollten, durch Ausbildung einer intramolekularen Wechselwirkung die Koordinationssphäre des Seltenerdmetalles zusätzlich zu stabilisieren.

Ergebnisse und Diskussion

Nach äquimolarer Umsetzung von *in situ* präpariertem Dichloromono(cyclopentadienyl)tris(tetrahydrofuran)lutetium(III) [17] mit (3-Dimethylamino)-2-methylpropyllithium gelang die Synthese sowie erstmals auch die röntgenstrukturanalytische Identifizierung eines Lanthanoidorganyls, dessen Seltenerdmetall neben nur einem unsubstituierten Cyclopentadienylanion auch eine Ln-C σ -Bindung trägt (Gl. 1).



Das gemäß obiger Metathesereaktion dargestellte Chloromono(cyclopentadienyl)-[(3-dimethylamino)-2-methylpropyl]bis(tetrahydrofuran)lutetium(III) (1) läßt sich in Form farbloser, benzollöslicher Einkristalle aus auf -30°C gekühlter etherischer Lösung isolieren.

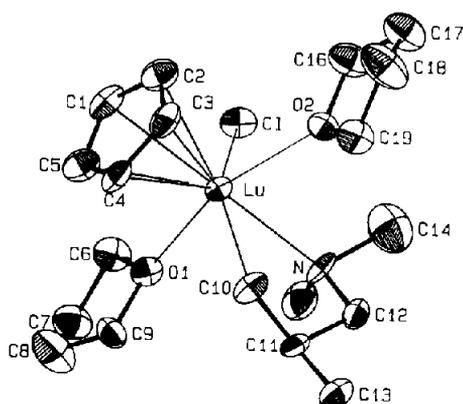


Fig. 1. ORTEP-Plot, Molekülstruktur von **1** im Kristall.

Die postulierte intramolekulare Stabilisierung in **1** konnte anhand einer Einkristallröntgenstrukturanalyse eindeutig bewiesen werden (siehe Fig. 1).

Das eingesetzte pyrophore Lithiumreagenz (3-Dimethylamino)-2-methylpropyl-lithium wird entsprechend dem bereits bekannten Salz (3-Dimethylamino)propyl-lithium [18] aus (3-Dimethylamino)-2-methylpropylchlorid-Hydrochlorid hergestellt, aus dem zunächst das Amin in Freiheit gesetzt und anschließend mit Lithiumpulver zur Reaktion gebracht wird. Nach der Aufarbeitung fällt es als ein weisser, kristalliner Feststoff mit dem, Aminem eigenen Geruch an.

Der Komplex **1**, der zur sterischen Absättigung der Lu-Cp-Einheit neben der intramolekularen Brücke des Aminopropyl-liganden und dem Chloratom mit zwei zusätzlich koordinativ am Lutetium gebundenen THF-Molekülen kristallisiert, erzeugt vergleichsweise diffizile NMR-Spektren.

Die Komplexität des ^1H -NMR-Spektrums von **1** ergibt sich aus der starren Konformation des intramolekular stabilisierend wirkenden Aminoliganden, aus der eine Diastereotopie der jeweiligen beiden geminalen Methylenprotonen H^v/H^w bzw. H^y/H^z resultiert (siehe Schema Fig. 2; die alphabetische Bezeichnung der in der Skizze herausgehobenen Protonen erfolgte rein willkürlich und basiert nicht auf Größenvergleichen von Verschiebungsdifferenzen). Für jedes einzelne dieser beiden Protonensysteme CH_2CH , betrachtet man sie separat, müßten somit die Regeln eines AMX-Spinsystems gelten. Die noch zu Spektren erster Ordnung zählbaren beiden Dreispinsysteme verkomplizieren sich in ihrem Aufspaltungsmuster dadurch, daß offensichtlich die beiden Methylenprotonen H^v bzw. H^y der LuCH_2 - bzw. der CH_2N -Gruppe sterisch in einer W-Anordnung fixiert sind, die zur Ausbildung einer long-range-Kopplung zwischen diesen beiden

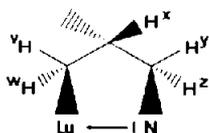


Fig. 2. Schematische Darstellung der aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **1** resultierenden räumlichen Anordnung ausgewählter Protonen.

Protonen führt und sich mit einer Kopplungskonstanten von ${}^4J(\text{H}^v, \text{H}^y) = 3.0$ Hz deutlich im Spektrum bemerkbar macht.

Das Proton H^v koppelt somit zunächst geminal mit H^w (${}^2J(\text{H}^v, \text{H}^w) = 13.4$ Hz), dann mit dem vicinalen H^x (${}^3J(\text{H}^v, \text{H}^x) = 5.4$ Hz) und zuletzt in der schon erwähnten Fernkopplung mit H^y und läßt somit als Resonanzsignal ein Dublett eines Dubletts eines Dubletts erwarten. Da sich alle drei Kopplungen in ihrer Größe beachtlich voneinander unterscheiden, ist für das Proton H^v eine aus acht Linien zusammengesetzte Signallandschaft zu beobachten, die wegen der direkten Nachbarschaft zum Lutetium mit 0.44 ppm eher bei hohen Feldern zu finden ist.

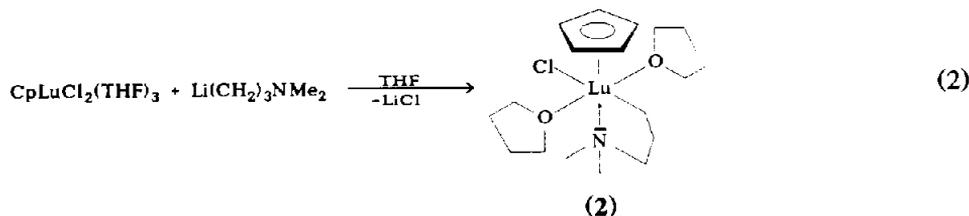
Das Proton H^y wird dagegen durch ein Dublett-Triplett repräsentiert, welches dadurch zustande kommt, daß sich die Kopplungskonstanten von W-Kopplung (mit H^v) und vicinaler Kopplung (mit H^x) in ihrem Wert gleichen (${}^4J(\text{H}^y, \text{H}^v) = 3.0$ Hz = ${}^3J(\text{H}^y, \text{H}^x)$) und folglich die beiden Dubletts zu einem Triplett kombinieren, das durch die geminale Kopplung mit H^z (${}^2J(\text{H}^y, \text{H}^z) = 11.2$ Hz) nochmals verdoppelt wird.

Während das Methinproton H^x , dessen Resonanz zusätzlich zu den Kopplungen zu den vier chemisch nicht äquivalenten Methylenprotonen H^v , H^w , H^y und H^z noch durch die Kopplung mit der direkt benachbarten Methylgruppe $\text{CH}(\text{Me})$ aufgespalten wird, als breites Multiplett bei 1.7–1.8 ppm erscheint, ist das H^z entsprechende Signal von dem linken THF-Multiplett überlagert.

Das zweite, dem Lutetium über ein Kohlenstoffatom verbundene Proton H^w verfügt aufgrund seiner räumlichen Situation in dem Fünfring, anders als H^v , nicht über ein "Pendant"-Proton in starrer W-Stellung. Folglich liegt keine zusätzliche long-range-Kopplung vor, sondern lediglich die geminale Kopplung zu H^v sowie die vicinale zu dem quasi *trans*-ständigen H^x (${}^3J(\text{H}^w, \text{H}^x) = 11.0$ Hz); diese entsprechen dem bei 0.16 ppm vorliegenden Aufspaltungsmuster eines Dublett-Dubletts.

Darüberhinaus sind in den NMR-Spektren des extrem empfindlichen Mono(cyclopentadienyl)derivates **1** zusätzlich zu den erwarteten Signalen auch Resonanzen des aus dem Zerfall des Lanthanoidorganyls resultierenden Amins $\text{Me}_2\text{CHCH}_2\text{NMe}_2$ zu finden.

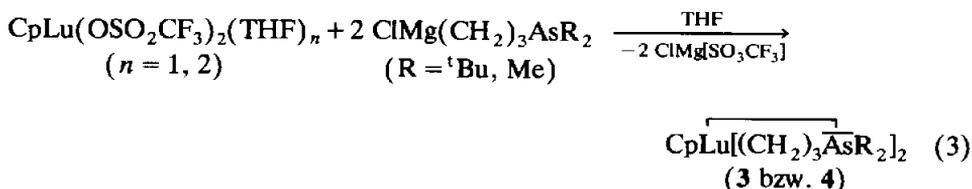
Das **1** eng verwandte Derivat Chloromono(cyclopentadienyl)[(3-dimethylamino)propyl]bis(tetrahydrofuran)lutetium(III) (**2**), in dem als intramolekulare Brücke die unsubstituierte (3-Dimethylamino)propyl-Einheit fungiert, läßt sich ähnlich der Synthesevorschrift von **1** in Form farbloser Kristalle gewinnen (Gl. 2).



Im Gegensatz zu Lu–N-Wechselwirkungen sind Bindungen zwischen dem harten Seltenerdmetall Lutetium und dem eher weichen Donoratom Arsen nicht sonderlich prädestiniert [19]. Doch da bereits metallorganische Komplexe des Lutetiums mit direkten Lu–As-Bindungen bekannt sind [20,21], sollten bei Verwendung

geeigneter arsenhaltiger Liganden auch koordinativ stabilisierende Lu-As-Wechselwirkungen nicht auszuschließen sein.

Die Reaktion von dem THF-Addukt Mono(cyclopentadienyl)bis(trifluormethansulfonato)lutetium(III) [4] mit der doppelten molaren Menge eines frisch aus (3-Chlorpropyl)bis(t-butyl)arsan präparierten Grignard-Reagenzes führt zur Ausbildung des dialkylierten Mono(cyclopentadienyl)lutetiumkomplexes **3**, der nach der Aufarbeitung in Form eines kräftig gelb gefärbten Öls anfällt. Die entsprechende Umsetzung zu Mono(cyclopentadienyl)bis[(3-dimethylarsano)propyl]lutetium(III) (**4**) mit dem Arsanliganden (3-Dimethylarsano)propylmagnesiumchlorid [22–26] nimmt einen ähnlichen Verlauf (Gl. 3).



Die in der Reaktionsgleichung formulierte zweifache intramolekulare Lu-As-Fixierung konnte bislang röntgenographisch noch nicht bewiesen werden, da es bis heute nicht gelungen ist, röntgenfähige Einkristalle von **3** oder **4** zu züchten. Die nach Ablauf eines halben Jahres bei Raumtemperatur entstandenen kristallinen anmutenden, in Benzol ausgezeichnet löslichen Teilchen der ${}^t\text{Bu}$ -Spezies erwiesen sich auf dem Diffraktometer als amorphe Partikel. Aus Analogiegründen zu der bereits bekannten, ähnlich strukturierten Mono(pentamethylcyclopentadienyl)-yttriumverbindung $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Y}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2$ [14] ist die hier postulierte doppelte intramolekulare Stabilisierung jedoch als sehr wahrscheinlich anzusehen.

Der unter Elektronenstoß-Bedingungen (EI) bei 280°C in einem Massenspektrum von **3** erscheinende $[M - 1]^+$ -Molpeak untermauert die Existenz eines Lanthanoidorganyls dieser Summenformel; auch die übrigen Fragmente lassen sich mit einem solchen Komplex vereinbaren. Unwahrscheinlich, da im Massenspektrum nicht zu erkennen, ist das Vorliegen intermolekular stabilisierter dimerer oder sogar oligomerer Spezies.

Während in den NMR-Spektren und auch im Massenspektrum noch Reste von vermutlich nicht vollständig abgezogenem THF auftreten, sprechen die angefertigten Elementaranalysen sowohl des Bis(t-butyl)arsan- als auch des Dimethylarsanderivates für das Vorliegen lösungsmittelfreier Verbindungen.

Molekülstruktur von **1**

1 kristallisiert monoklin als Monomeres in der Raumgruppe $C2/c$. Im Kristall liegen diskrete Moleküle ohne nennenswerte intermolekulare Wechselwirkungen vor, wobei jeweils 8 dieser Moleküle eine Zelle aufbauen. Das Lutetiumatom, das eine formale Koordinationszahl von acht besitzt, ist verzerrt oktaedrisch vom Zentrum des pentahapto gebundenen Cp-Systems, dem über das Stickstoffatom intramolekular stabilisierend wirkenden (3-Dimethylamino)-2-methylpropylliganden sowie einem Chloratom und zwei THF-Molekülen umgeben (Fig. 1). Die

Tabelle 1

Kristallographische Daten für 1

Formel	$C_{10}H_{35}ClLuNO_2$
Formelmass	519.91
Raumgruppe	$C2/c$
a , pm	2480.5(9)
b , pm	786.4(3)
c , pm	2148.9(7)
β , °	90.06(3)
V , pm ³	4191.8×10^6
Z	8
ρ_{calc} , g cm ⁻³	1.64
μ , cm ⁻¹	48.6
$F(000)$	2080
Diffraktometer	Syntex P2 ₁
Strahlung, λ , pm	Mo- K_{α} , 71.069
Scan-Methode	$\omega-2\theta$
gemessene Reflexe	4873 (halbe Kugel)
unabhängige Reflexe	2498
zur Verfeinerung benutzt mit $I \geq 2\sigma(I)$	2440
Korrekturen	Lorentz-, Polarisations-, empirische Absorptionskorrektur
$R = \Sigma[F_o - F_c]/\Sigma F_o $	0.029
Parameterzahl	244
Restelektronendichte, e pm ⁻⁶	0.69

Kristall- und Meßparameter sind in Tab. 1 wiedergegeben. Atomlagen und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren sind in Tab. 2, wichtige Bindungslängen und -winkel in Tab. 3 zusammengestellt.

In einem Winkel von 175.35° zueinander stehend, nehmen die Cp-Gruppe und die Aminofunktion die imaginären axialen Positionen des verzerrten Oktaeders ein. Die vier äquatorialen Stellungen sind etwas in Richtung der Aminofunktion, von dem Cp-System weg abgewinkelt; dabei bilden Chloranion und Kohlenstoff-Verknüpfungsstelle des Alkylaminoliganden die eine und die beiden THF-Moleküle die andere *trans*-Einheit.

Der (3-Dimethylamino)-2-methylpropylligand ist fehlgeordnet. Die Kohlenstoffatome C11 und C12 nehmen zwei Lagen ein, einmal oberhalb und einmal unterhalb der durch die Atome C10, C13 und N definierten Ebene (C111 und C121 bzw. C112 und C122); sie wurden jeweils mit einem Besetzungsfaktor von 1/2 verfeinert. In Fig. 1 ist nur eine der beiden möglichen Lagen dargestellt.

Die Länge der Lu-C_{Alkyl}-Bindung entspricht mit 241.1(7) pm den Erwartungen, wenn man sie z.B. mit den entsprechenden gefundenen Daten der homoleptischen Lanthanoidorganyle $Lu(C_6H_4-o-CH_2NMe_2)_3$ (245.5(7), 242.6(7) und 242.5(7) pm) [27], $[Li(THF)_4][Lu(C_6H_3Me_2)_4]$ (242.5(15), 243.9(16), 244.2(15) und 250.1(17) pm) [28], $[Li(DME)_3][LuMe_6]$ (Mittelwert 253(2) pm) [29], dem COT-Komplex $(C_8H_8)Lu(C_6H_4-o-CH_2NMe_2)(THF)$ (239.5(6) pm) [30] oder den Bis(cyclopentadienyl)lutetiumderivaten $Cp_2Lu(tBu)(THF)$ (247(2) pm) [31], $Cp_2Lu(CH_2SiMe_3)(THF)$ (237.6(17) pm) [32] bzw. $Cp_2Lu(C_6H_4-p-Me)(THF)$ (234.5(39) pm) [32] vergleicht. Die durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffs hervorgerufene

Tabelle 2

Atomparameter für 1

Atom	x	y	z	B_{eq}^a
Lu	0.3503(0)	0.1550(0)	0.1223(0)	1.72
Cl	0.3251(1)	0.4306(2)	0.0614(1)	2.75
O1	0.3748(2)	0.3381(6)	0.2051(3)	2.37
O2	0.3519(2)	0.0256(6)	0.0231(2)	2.24
N	0.4450(3)	0.2629(7)	0.0828(4)	2.50
C1	0.2492(4)	0.1787(10)	0.1565(5)	3.81
C2	0.2501(4)	0.0476(10)	0.1129(5)	3.35
C3	0.2782(4)	-0.0887(10)	0.1377(5)	3.24
C4	0.2939(4)	-0.0440(10)	0.1986(5)	3.15
C5	0.2762(4)	0.1199(10)	0.2103(5)	3.52
C6	0.3544(4)	0.5111(8)	0.2126(4)	3.06
C7	0.3814(4)	0.5757(10)	0.2716(4)	3.87
C8	0.3866(6)	0.4190(12)	0.3081(5)	5.22
C9	0.3967(4)	0.2789(10)	0.2634(4)	3.06
C10	0.4194(4)	-0.0383(9)	0.1573(5)	3.06
C13	0.5201(4)	-0.1167(11)	0.1529(5)	3.58
C14	0.4511(6)	0.2736(13)	0.0135(6)	5.78
C15	0.4617(5)	0.4318(12)	0.1051(5)	4.25
C16	0.3236(4)	0.0853(10)	-0.0323(4)	4.13
C17	0.3252(5)	-0.0601(10)	-0.0778(4)	3.88
C18	0.3341(6)	-0.2113(10)	-0.0394(4)	5.35
C19	0.3672(4)	-0.1522(9)	0.0139(4)	3.24
C111	0.4731(6)	-0.0236(16)	0.1181(7)	1.77
C112	0.4762(7)	0.0278(18)	0.1510(9)	2.86
C121	0.4897(8)	0.1666(16)	0.1204(7)	2.87
C122	0.4843(8)	0.1152(17)	0.0886(9)	2.64

$$^a B_{\text{eq}} = (8\pi/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i a_j a_i \cdot a_j$$

koordinative, transannulare Lutetium–Stickstoff-Wechselwirkung weicht dagegen erwartungsgemäß mit einer Bindungslänge von 263.7(8) pm signifikant von den sehr viel kürzeren Bindungen anionischer Stickstoffliganden zum Lutetium ab (z.B. $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{NPh}_2)_2] \cdot (\text{Et}_2\text{O})$: 229.0(7), 229.3(7) pm [33]; $\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{THF})$: 228.9(4) pm [34]). Sie ist aber immer noch etwa 15 pm länger als die koordinativen Lu–N-Bindungen in $(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Lu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-CH}_2\text{NMe}_2)(\text{THF})$ (247.9(6) pm) [30] oder $(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3\text{Lu}(\text{NC}_6\text{H}_7)$ (249.2(8) pm) [35] und liegt erstaunlicherweise — vor allem nach Berücksichtigung der unterschiedlichen Ionenradien der beiden Seltenerdmetalle Lu und Y (für KZ 8: Y^{3+} (101.9 pm) und Lu^{3+} (97.7 pm)) [36] — deutlich über der Y–N-Bindungslänge von 243(2) bzw. 254(2) pm in dem ebenfalls einen intramolekular stabilisierenden Aminoalkylliganden enthaltenden Bis(cyclopentadienyl)yttriumkomplex $\text{Cp}_2\text{Y}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-CH}_2\text{NMe}_2)$ [37]. Auch in dem homoleptischen, durch drei intramolekulare Lu–N-Wechselwirkungen stabilisierten Lutetiumkomplex $\text{Lu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-CH}_2\text{NMe}_2)_3$ liegt selbst der größte Lu–N-Abstand (258.8(5) pm) [27] immer noch merklich unter der hier auftretenden Bindungslänge. Da der effektive Ionenradius von dreiwertigem Ytterbium der Koordinationszahl 8 mit 98.5 pm [36] nur unwesentlich größer als der des Lutetiums ist, läßt sich der Lu–Cl-Abstand von 260.8(2) pm problemlos mit dem des Ytter-

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für **1**

Lu-Cl	260.8(2)	C1-C2	139(1)
Lu-O1	236.8(4)	C1-C5	142(1)
Lu-O2	236.1(5)	C2-C3	139(1)
Lu-N	263.7(8)	C3-C4	141(1)
Lu-C1	262.1(10)	C4-C5	139(1)
Lu-C2	263.2(9)	C6-C7	152(1)
Lu-C3	264.3(9)	C7-C8	147(1)
Lu-C4	266.4(10)	C8-C9	148(1)
Lu-C5	265.2(10)	C10-C111	158(2)
Lu-C10	241.1(7)	C10-C112	151(2)
O1-C6	146.0(8)	C13-C111	157(1)
O1-C9	144.3(7)	C13-C112	157(2)
O2-C16	146.1(7)	C16-C17	151(1)
O2-C19	146.2(9)	C17-C18	147(1)
N-C14	150(2)	C18-C19	148(1)
N-C15	147(1)	C111-C121	155(2)
N-C121	157(1)	C112-C122	152(3)
N-C122	152(1)		
O1-Lu-Cl	86.1(1)	C8-C9-O1	105(1)
C10-Lu-Cl	148.3(2)	C121-C111-C10	106(1)
C10-Lu-O1	88.1(2)	C13-C111-C10	110(1)
N-Lu-Cl	77.6(1)	C13-C111-C121	104(1)
N-Lu-O1	79.5(2)	C122-C112-C10	111(1)
N-Lu-C10	70.7(3)	C13-C112-C10	113(1)
O2-Lu-Cl	84.8(1)	C13-C112-C122	105(2)
O2-Lu-O1	159.3(2)	N-C122-C112	110(2)
O2-Lu-N	80.4(2)	C14-N-C121	118(1)
C5-C1-C2	107.5(7)	C14-N-C122	93(1)
C3-C2-C1	108.8(7)	C15-N-C121	94(1)
C4-C3-C2	107.7(8)	C15-N-C122	119(1)
C5-C4-C3	108.3(7)	C15-N-C14	104(1)
C4-C5-C1	107.7(8)	C19-O2-C16	108.8(5)
C9-O1-C6	109.6(5)	C17-C16-O2	105.9(6)
C7-C6-O1	104.5(5)	C18-C17-C16	104.7(7)
C8-C7-C6	101.8(6)	C19-C18-C17	105.3(7)
C9-C8-C7	107.0(8)	C18-C19-O2	105.1(6)

biumorganyls $\text{CpYbCl}_2(\text{THF})_3$ [38] (Yb-Cl : 259.1 pm) vergleichen; analoges gilt für den gemittelten Abstand des Ytterbiums zu den fünf Kohlenstoffatomen des Cp-Ringes (264.1 pm) [38]. In dem Mono(cyclopentadienyl)lutetiumderivat $\text{CpLu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2(\text{THF})_3$ ergeben die Messungen eine mittlere Bindungslänge des Lutetiums zu den Cp-Kohlenstoffen von 262.4 pm [4] und bestätigen somit gleichfalls die Normalität des hier gefundenen Wertes von 264.3 pm. Der mittlere Bindungsabstand des Lutetiums zu den Sauerstoffatomen der beiden THF-Moleküle ist mit jeweils 236.5 pm im oberen Bereich gängiger Lu-O(THF)-Abstände angesiedelt (z.B. $\text{CpLu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2(\text{THF})_3$: 230.6(4), 237.2(4), 229.3(4) pm [4]; $\text{Cp}_3\text{Lu}(\text{THF})$: 239(2) pm [39]; $\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{NC}_4\text{H}_2\text{Me}_2)(\text{THF})$: 230.2(3) pm [34]; $\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{THF})$: 228.8(10) pm [32]; $\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})(\text{THF})$: 226.5(28) pm [32]; $\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{}^i\text{Bu})(\text{THF})$: 231(2) pm [31]; $(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Lu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-CH}_2\text{NMe}_2)(\text{THF})$: 236.8(5) pm [30]).

Experimentelles

Aufgrund der extremen Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der gehandhabten metallorganischen Verbindungen wurden alle Arbeiten unter strengstem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit mittels Schlenktechnik in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon durchgeführt. Bei allen Reaktionen wurden ausschließlich Lösungsmittel eingesetzt, die zuvor unter Argon nach gängigen Verfahren absolutiert worden waren.

Aufgrund ihrer hohen Toxizität sind die, Arsen in der Oxidationsstufe +III enthaltenden Verbindungen mit äußerster Vorsicht zu manipulieren.

Chloromono(cyclopentadienyl)[(3-dimethylamino)-2-methylpropyl]bis(tetrahydrofuran)lutetium(III) (1)

Bei Raumtemperatur werden zu einer weißen Suspension von 3.32 g (5.8 mmol) $\text{LuCl}_3 \cdot 3.76(\text{THF})$ in 80 ml THF 5.8 ml (5.8 mmol) einer 1.007 M NaCp-THF-Lösung getropft. Das Gemisch wird 2 h gerührt und das THF im Vakuum bis auf ein Lösungsmittelvolumen von 20 ml abgezogen. Nach Zugabe von 120 ml frischem Et_2O werden zu der weißen, opalisierend schimmernden Suspension über einen Zeitraum von 2 h bei Raumtemperatur 0.62 g (5.8 mmol) $\text{LiCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{NMe}_2$ [analog 18], gelöst in 25 ml THF, getropft. Das Reaktionsgemisch, das während des Zutropfvorganges deutlich klarer erscheint, wird 15 h bei Raumtemperatur gerührt und durch Trockenziehen im Ölpumpenvakuum von den Lösungsmitteln befreit. Der weißliche, schleimige Rückstand wird in 50 ml Et_2O aufgenommen und die Lösung vom Niederschlag separiert. In der auf die Hälfte ihres Volumens eingeeengten Lösung entwickeln sich weiße Flocken, von denen die Lösung anschließend dekantiert wird. Aus der letztendlich so erhaltenen klaren, fahlgelben Lösung kristallisiert 1 nach mehrtägigem Ruhen bei -30°C in Form farbloser, extrem luftempfindlicher Einkristalle. Ausbeute: 1.25 g (41%). Zersetzungspunkt: $\approx 65^\circ\text{C}$ (LM-Verlust), $\approx 80^\circ\text{C}$ (Braunfärbung). Analysen: Gef.: C, 43.51; H, 6.54; N, 2.80; Lu, 33.40; $\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{ClLuNO}_2$ (1) ber.: C, 43.89; H, 6.79; N, 2.69; Lu, 33.65%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 270 MHz, 25°C ; siehe Fig. 2): δ (ppm) 6.00 (s, C_5H_5), 3.58 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1.7–1.8 (m, $\text{CH}^x(\text{CH}_3)$), 1.64 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.49 (dtr, H^y , $^2J(\text{H}^y, \text{H}^z) = 11.2$, $^3J(\text{H}^y, \text{H}^x) = 3.0$, $^4J(\text{H}^y, \text{H}^v) = 3.0$ Hz), 1.35 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}^z$), 1.11 (d, $\text{CH}^x(\text{CH}_3)$, $^3J(\text{H}, \text{H}^x) = 6.3$ Hz), 0.44 (ddd, H^v , $^2J(\text{H}^v, \text{H}^w) = 13.4$, $^3J(\text{H}^v, \text{H}^x) = 5.4$, $^4J(\text{H}^v, \text{H}^y) = 3.0$ Hz), 0.16 (dd, H^w , $^2J(\text{H}^w, \text{H}^v) = 13.4$, $^3J(\text{H}^w, \text{H}^x) = 11.0$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , BB, 67.922 MHz, 25°C): δ (ppm) 110.56 (s, C_5H_5), 71.40 (s, CH_2N), 68.81 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 50.55 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 35.98 (s, LuCCH_2), 30.96 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)$), 28.07 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)$), 25.59 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$).

Chloromono(cyclopentadienyl)[(3-dimethylamino)propyl]bis(tetrahydrofuran)-lutetium(III) (2)

Zu einer Lösung von 2.54 g (4.8 mmol) $\text{CpLuCl}_2(\text{THF})_3$ [16] in 50 ml THF werden bei Raumtemperatur möglichst langsam 0.45 g (4.8 mmol) $\text{Li}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ [18] in 30 ml THF getropft: Die Reaktionsmischung wird zunächst im Verlauf der Zugabe immer klarer, trübt sich dann aber zum Ende hin wieder etwas ein. Nach zwölfstündigem Rühren wird von der weißlichen Suspension das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen, der hellgelbe, klare Schleim in 35 ml Et_2O aufgenommen und das Gemisch zum Absetzen des entstandenen flockigen, weißen

Niederschlag über Nacht stehengelassen. Die gelbe Lösung wird vom Feststoff dekantiert und auf ca. 10 ml eingengt. Bei -30°C fallen aus der Lösung farblose Kristalle aus, die sich, ähnlich **1**, schon bei Anwesenheit geringster Spuren von Sauerstoff bzw. protischer Reagenzien unter Eintrübung und Verfärbung zersetzen. Ausbeute: 1.19 g (50%). Analysen: Gef.: C, 41.79; H, 6.45; N, 3.06; $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{Cl-LuNO}_2$ (**2**) ber.: C, 42.74; H, 6.58; N, 2.77%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 270 MHz, 25°C): $\delta(\text{ppm})$ 5.97 (s, C_5H_5), 3.57 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.25–2.35 (m, CH_2N), 2.23 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.73 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), -0.25 – (-0.31) (m, LuCH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , BB, 20.15 MHz, 25°C): $\delta(\text{ppm})$ 112.37 (s, C_5H_5), 69.84 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 63.04 (s, CH_2N), 46.50 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 28.00 (s, LuCH_2), 26.54 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 21.81 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

Mono(cyclopentadienyl)bis{[3-bis(tert-butyl)arsano]propyl}lutetium(III) (3)

58.1 ml (18.0 mmol) einer 0.31 M etherischen Lösung von $(^t\text{Bu})_2\text{As}(\text{CH}_2)_3\text{MgCl}$ [analog 22–26] werden innerhalb von 4 h zu einer Lösung von 5.48 g (9.0 mmol) $\text{CpLu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2(\text{THF})$ [4] und 50 ml THF getropft. Von dem dunkelgelben, stark trüben Reaktionsgemisch wird nach einstündigem Nachrühren das Lösungsmittel abgezogen und der dunkelgelbe, blasige Schleim in 70 ml Et_2O aufgenommen. Die Suspension wird zum Absetzen 12 h stehengelassen und die klare, gelborange Lösung vom schmutzigweißen Niederschlag dekantiert. Um das bei der Umsetzung anfallende Magnesiumsalz möglichst quantitativ von dem Lanthanoidorganyl abzutrennen, wird das Lösungsmittel erneut von der Lösung abgezogen, der gelbe, ölige Rückstand in 20 ml Toluol aufgenommen und die gelbe Lösung von den teils weiß flockig, teils farblos kristallin ausgefallenen Partikeln dekantiert; dieser Arbeitsgang wird noch fünfmal mit jeweils wenig Benzol und dreimal mit wenig Pentan wiederholt. Da sich auch nach Einengen der letztlich resultierenden Lösung auf ca. 5 ml eines tiefgelben, hochviskosen Öls und dreiwöchigem Kühlen desselben auf -78°C keinerlei Kristallwachstum erkennen läßt, wird das gelbe Öl bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach einem halben Jahr haben sich wenige gelbe Kristalle in dem Öl gebildet, wobei beim Unterfangen, einige dieser Kristalle mit einem Spatel zu Analysezwecken zu entnehmen, blitzartig ein "Kristallisationsprozess" einsetzt. Der Versuch, das Lanthanoidorganyl röntgenstrukturanalytisch zu untersuchen, scheitert daran, daß die mit dem bloßen Auge kristallin anmutenden klaren, gelben Teilchen in Wirklichkeit in einer amorphen Form vorliegen. Ausbeute: 2.88 g (46%). Analysen: Gef.: C, 46.29; H, 8.22; Lu, 24.39; $\text{C}_{27}\text{H}_{53}\text{As}_2\text{Lu}$ (**3**) ber.: C, 46.16; H, 7.60; Lu, 24.91%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 80 MHz, 25°C): $\delta(\text{ppm})$ 5.94 (s, C_5H_5), 3.72 (m, THF), 1.2–2.0 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{As}$), 1.53 (m, THF), 1.12 (s, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), 1.04 (s, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), -0.1 – (-0.4) (m, LuCH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , BB, 20.15 MHz, 25°C): $\delta(\text{ppm})$ 109.15 (s, C_5H_5), 69.28 (s, THF), 32.00 (s, CH_2As), 31.62 (s, $\text{As}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$), 30.56 (s, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), 30.20 (s, $\text{AsC}(\text{CH}_3)_3$), 25.42 (s, THF), 23.05 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). MS (EI, 280°C , m/z : wichtigste Peaks in Reihenfolge abnehmender Intensitäten): 57 [^tBu] $^+$, 41 [C_3H_5] $^+$, 42 [C_3H_6] $^+$, 66 [C_5H_6] $^+$, 71 [$\text{THF} - 1$] $^+$, 176 [LuH] $^+$, 105 [$\text{As}(\text{CH}_3)_3$] $^+$, 117 [AsC_3H_6] $^+$, 133 [$\text{AsC}_4\text{H}_{10}$] $^+$, 72 [THF] $^+$, 65 [C_5H_5] $^+$, 232 [$^t\text{Bu}_2\text{AsC}_3\text{H}_7$] $^+$, 293 [$\text{LuC}_3\text{H}_6\text{AsH}$] $^+$, 405 [$\text{LuC}_3\text{H}_6\text{As}(^t\text{Bu})(\text{C}_4\text{H}_8)$] $^+$, 349 [$\text{LuC}_3\text{H}_6\text{As}^t\text{Bu}$] $^+$, 251 [LuAsH] $^+$, 363 [$\text{LuAs}(^t\text{Bu})(\text{C}_4\text{H}_8)$] $^+$, 523 [$\text{Lu}(\text{C}_3\text{H}_6\text{As}^t\text{Bu})_2$] $^+$, 579 [$M - 1 - \text{C}_5\text{H}_5 - ^t\text{Bu}$] $^+$, 701 [$M - 1$] $^+$.

Mono(cyclopentadienyl)bis[(3-dimethylarsano)propyl]lutetium(III) (4)

Zu einer Lösung von 4.02 g (5.9 mmol) $\text{CpLu}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2(\text{THF})_2$ [4] in 40 ml THF werden langsam bei Raumtemperatur 19.3 ml (11.8 mmol) einer 0.612 M $\text{Me}_2\text{As}(\text{CH}_2)_3\text{MgCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung [22–26] getropft: Im Verlauf der Zugabe trübt sich die vormals fahlgelbe Reaktionslösung — unter Farbvertiefung nach dunkelgelb — immer stärker ein. Ist alles zugetropft, wird die nun gelborange Suspension weitere 24 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird erst in 30 ml Benzol, dann in 30 ml Toluol aufgenommen, wobei die dunkelgelbe Lösung jeweils von dem weißen Niederschlag dekantiert wird; nach Einengen auf ca. 15 ml und Kühlen auf -78°C trennt man die Lösung von dem erneut ausgefallenen weißen Niederschlag ab und engt sie wiederum etwas im Vakuum ein. Auch bei -30°C fallen aus der Lösung keine gelben Kristalle aus. Wird das Lösungsmittel vollständig entfernt, so bleibt ein gelboranges Öl zurück, das bei längerem Trockenziehen im Ölpumpenvakuum in einen gelborangen Schaum gummiartiger Konsistenz übergeht. Ausbeute: 2.10 g (66%). Analysen: Gef.: C, 32.45; H, 5.16; $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{As}_2\text{Lu}$ (4) ber.: C, 33.73; H, 5.47%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 80 MHz, 25°C): δ (ppm) 6.06 (s, C_5H_5), 3.63 (m, THF), 1.5–2.3 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{As}$), 1.25 (m, THF), 0.97 (s, $\text{As}(\text{CH}_3)_2$), 0.15–(–0.25) (m, LuCH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , BB, 20.15 MHz, 25°C): δ (ppm) 109.55 (s, C_5H_5), 69.53 (s, THF), 32.04 (s, CH_2As), 28.31 (s_{br} , LuCH_2), 25.28 (s, THF), 20.32 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 9.53 (s, $\text{As}(\text{CH}_3)_2$).

Röntgenstrukturanalyse von 1

Ein bei -30°C aus etherischer Lösung gezüchteter Einkristall ($0.20 \times 0.42 \times 0.49$ mm³) von **1** wurde unter Anwendung einer speziellen Tieftemperaturtechnik [40] auf die Spitze eines Glasfadens geklebt und direkt in den von gekühltem Stickstoff umspülten Goniometerkopf (Meßtemperatur 173(5) K) eines Syntex P2₁-Vierkreisdiffraktometers eingesetzt. Die Gitterkonstanten wurden aus 25 sorgfältig zentrierten Reflexen mit $5^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$ ermittelt. Lorentz-, Polarisations- sowie empirische Absorptionskorrekturen (DIFABS [41], max. und min. Korrekturfaktoren 1.149 bzw. 0.845) wurden durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit Patterson-Methoden (SHELXS-86 [42]), die anisotrope Verfeinerung mit dem Programmsystem SHELX-76 [43] (volle Matrix), die H-Atompositionen wurden berechnet und dem Strukturmodell mit festem Temperaturfaktor ($U = 8 \times 10^2$ pm²) hinzugefügt (mit Ausnahme der Wasserstoffatome an den fehlgeordneten Kohlenstoffatomen), CH_3 -Gruppen wurden als starre Gruppen behandelt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, Deutschland, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56366, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Doktorandenstipendium von J.A.) (M.-M.), von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Bundesminister für Bildung und Wissenschaft im Rahmen des Graduiertenkollegs "Synthese und Struktur niedermolekularer Verbindungen" finanziell unterstützt.

Literatur

- 1 M.N. Bochkarev, I.L. Fedushkin, V.K. Cherkasov, V.I. Nevodchikov, H. Schumann und F.H. Görlitz, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- 2 Z.-S. Jin, J.-W. Guan, G.-C. Wei, J.-Y. Hu und Q. Shen, *Jiegou Huaxue (J. Struct. Chem.)*, 9 (1990) 140.
- 3 N.M. Ely und M. Tsutsui, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2680.
- 4 H. Schumann, J.A. Meese-Marktscheffel und A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) C5.
- 5 A.L. Wayda, *J. Organomet. Chem.*, 361 (1989) 73.
- 6 W. Genthe, Dissertation, TU Berlin (1981).
- 7 H. Schumann, I. Albrecht, J. Pickardt und E. Hahn, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) C5.
- 8 I. Albrecht und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.*, 310 (1986) C29.
- 9 H.J. Heeres, A. Meetsma, J.H. Teuben und R.D. Rogers, *Organometallics*, 8 (1989) 2637.
- 10 H. v. d. Heijden, P. Pasman, E.J.M. de Boer, C.J. Schaverien und A.G. Orpen, *Organometallics*, 8 (1989) 1459.
- 11 H. v. d. Heijden, C.J. Schaverien und A.G. Orpen, *Organometallics*, 8 (1989) 255.
- 12 C.J. Schaverien, H. v. d. Heijden und A.G. Orpen, *Polyhedron*, 8 (1989) 1850.
- 13 M. Booij, N.H. Kiers, H.J. Heeres und J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.*, 364 (1989) 79.
- 14 M. Booij, N.H. Kiers, A. Meetsma, J.H. Teuben, W.J.J. Smeets und A.L. Spek, *Organometallics*, 8 (1989) 2454.
- 15 W.E. Piers, E.E. Bunel und J.E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.*, 407 (1991) 51.
- 16 C.J. Schaverien, J.H.G. Frijns, H.J. Heeres, J.R. van den Hende, J.H. Teuben und A.L. Spek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 642.
- 17 S. Manastyrskij, R.E. Maginn und M. Dubeck, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 904.
- 18 K.-H. Thiele, E. Langguth und G.E. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 462 (1980) 152.
- 19 R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3533.
- 20 H. Schumann, E. Palamidis, J. Loebel und J. Pickardt, *Organometallics*, 7 (1988) 1008.
- 21 H. Schumann, E. Palamidis und J. Loebel, *J. Organomet. Chem.*, 384 (1990) C49.
- 22 G.A.C. Gough und H. King, *J. Chem. Soc.*, (1928) 2426.
- 23 A. Tzschach, H. Nindel und C. König, *Z. Chem.*, 10 (1970) 195.
- 24 H. Gilman, P.D. Wilkinson, W.P. Fishel und C.H. Meyers, *J. Am. Chem. Soc.*, 45 (1923) 150.
- 25 G.A. Barclay, R.S. Nyholm und R.V. Parish, *J. Chem. Soc.*, 4 (1961) 4433.
- 26 A. Tzschach und H. Nindel, *Z. Chem.*, 10 (1970) 118.
- 27 A.L. Wayda, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *Organometallics*, 3 (1984) 939.
- 28 S.A. Cotton, F.A. Hart, M.B. Hursthouse und A.J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 1225.
- 29 H. Schumann, H. Lauke, E. Hahn und J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) 29.
- 30 A.L. Wayda und R.D. Rogers, *Organometallics*, 4 (1985) 1440.
- 31 W.J. Evans, A.L. Wayda, W.E. Hunter und J.L. Atwood, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 292.
- 32 H. Schumann, W. Genthe, N. Bruncks und J. Pickardt, *Organometallics*, 1 (1982) 1194.
- 33 H. Schumann, E. Palamidis und J. Loebel, *J. Organomet. Chem.*, 390 (1990) 45.
- 34 H. Schumann, P.R. Lee und A. Dietrich, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1331.
- 35 S.J. Schuchart Wasson, D.E. Sands und W.F. Wagner, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 187.
- 36 R.D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 32 (1976) 751.
- 37 M.D. Rausch, D.F. Foust, R.D. Rogers und J.L. Atwood, *J. Organomet. Chem.*, 265 (1984) 241.
- 38 M. Adam, X.-F. Li, W. Oroschin und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 296 (1985) C19.
- 39 C. Ni, D. Deng und C. Qian, *Inorg. Chim. Acta*, 110 (1985) L7.
- 40 M. Veith und H. Bärnighausen, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 30 (1974) 1806.
- 41 N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 39 (1983) 158.
- 42 G.M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, Deutschland (1986).
- 43 G.M. Sheldrick, *SHELX-76*, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England (1976).