

JOM 23727

Lanthanoiden-Komplexe

VI. * Monomere homoleptische $\text{Ln}(\text{R}^{\text{Do}}\text{Cp})_3$ -Komplexe ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) mit aminofunktionalisierten Cyclopentadienyl-Liganden **

Reiner Anwander, Wolfgang A. Herrmann, Wolfgang Scherer und Florian C. Munck

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching bei München (Deutschland)

(Eingegangen den 18. März 1993)

Abstract

The complexes $\text{Ln}(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{Cp})_3$ [$\text{Ln} = \text{Nd}$ (2), La (3)] were synthesized by reaction of LnCl_3 with potassium cyclopentadienide 1 in tetrahydrofuran (THF) at room temperature (1:3 molar ratio), while the same reaction of lutetium(III) chloride yields the complex $\text{Lu}(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{Cp})_2\text{Cl}$ (4). These complexes sublime below $175^\circ\text{C}/10^{-3}$ mm Hg. Single-crystal X-Ray structures performed for 2 and 3 reveal mononuclear structures. Crystals were obtained by slow evaporation of saturated *n*-hexane solutions (2: space group *Pbca*, orthorhombic, $a = 1294.3(3)$ pm, $b = 1711.8(1)$ pm, $c = 4785.7(6)$ pm; $V = 10603 \times 10^6$ pm³; $Z = 16$; $D = 1.385$ g cm⁻³; $R = 0.055$, $R_w = 0.058$; 3: space group *Cc*, monoclinic, $a = 1241.3(13)$, $b = 2458.9(2)$, $c = 859.0(3)$, $\beta = 98.85(2)$; $V = 2590.6 \times 10^6$ pm³; $Z = 4$; $D = 1.404$; $R = 0.038$, $R_w = 0.045$). Structural details are explained in terms of the metal ionic radii of La^{III} and Nd^{III} , while in 2 the trivalent neodymium is coordinated by three η^5 -cyclopentadienyl ligands and the nitrogen atom of one *N*-donor functionality (Nd–N2 2.73(1), Nd–N6 2.70(1) Å), the larger lanthanum(III) centre of 3 is approached by a further nitrogen donor group (La–N2 2.898(6) Å, La–N1 3.688(5) Å).

Zusammenfassung

Die Komplexe $\text{Ln}(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{Cp})_3$ [$\text{Ln} = \text{Nd}$ (2), La (3)] wurden durch Umsetzung der LnCl_3 mit der dreifachen Molmenge an Kaliumcyclopentadienid 1 in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur erhalten, während dieselbe Reaktion mit Lutetium(III)-chlorid den Komplex $\text{Lu}(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{Cp})_2\text{Cl}$ (4) ergab. Die Komplexe 2, 3 und 4 sublimieren unterhalb $175^\circ\text{C}/10^{-3}$ mm Hg. Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von 2 und 3 zeigen eine monomere Konstitution an. Kristalle wurden durch langsames Abdiffundieren des Lösungsmittels aus gesättigten *n*-Hexan-Lösungen erhalten (2: Raumgruppe *Pbca*, orthorhombisch, $a = 1294.3(3)$ pm, $b = 1711.8(1)$ pm, $c = 4785.7(6)$ pm; $V = 10603 \times 10^6$ pm³; $Z = 16$; $D = 1.385$ g cm⁻³; $R = 0.055$, $R_w = 0.058$; 3: Raumgruppe *Cc*, monoklin, $a = 1241.3(13)$, $b = 2458.9(2)$, $c = 859.0(3)$, $\beta = 98.85(2)$; $V = 2590.6 \times 10^6$ pm³; $Z = 4$; $D = 1.404$; $R = 0.038$, $R_w = 0.045$). Die strukturellen Unterschiede sind auf die unterschiedlichen Metallionen-Radien von La^{III} und Nd^{III} zurückzuführen: Während in 2 das Neodym von drei η^5 -Cyclopentadienyl-Liganden und dem Stickstoffatom einer *N*-Donorfunktionalität koordiniert ist (Nd–N2 2.73(1), Nd–N6 2.70(1) Å), kann das größere Lanthan(III)-Zentrum in 3 durch ein weiteres Stickstoffatom einer Donorgruppe kontaktiert werden (La–N2 2.898(6) Å, La–N1 3.688(5) Å).

1. Einleitung

Neben der Verwendung als molekulare Vorstufen für Gasphasenabscheidungen [2] kommen die Systeme

$\text{Ln}(\text{CpR})_3$ auch als Dehalogenierungs-Katalysatoren für Chlorkohlenwasserstoffe [3], als NLO-Materialien (optische Nichtlinearität dritter Ordnung) [4] und als Reagenzien in der Prostaglandin-Synthese (selektive Reaktion mit Alkylsulfonaten zu 5-Alkylcyclopentadienen) in Betracht.

Die Rigidität des Cyclopentadienyl-Liganden entpuppte sich als Paradebeispiel für das Studium der ionischen Bindungsverhältnisse in den solvensfreien homoleptischen LnCp_3 -Systemen. Bis auf die Derivate

Correspondence to: Prof. Dr. W.A. Herrmann.

* Mitteilung vgl. Ref. 1.

** Professor Michael F. Lappert zum 65. Geburtstag und in Würdigung seiner Leistungen in der Chemie der Seltenerdmetalle gewidmet.

der Elemente Cer, Europium und Dysprosium sind alle Komplexe LnCp_3 der dreiwertigen Seltenerdmetalle strukturanalytisch charakterisiert. Die zumeist oligomere Konstitution dieser Verbindungen kann mithilfe substituierter Cyclopentadienyl-Liganden durch kleinere Aggregate ersetzt werden. Abbildung 1 und Tabelle 1 fassen die resultierenden Strukturtypen zusammen [5–21]. Homoleptische, solvensfreie Cyclopentadienyl-Komplexe der zweiwertigen Lanthanoide werden auch als molekulare CVD-Vorstufen diskutiert, Tabelle 1 [22–24]. Ebenfalls beschrieben sind $\text{Ln}(\text{III})$ -Komplexe mit unterschiedlichen Cyclopentadienyl-Liganden in ein- und demselben Molekül [25].

Unser Interesse an dieser Verbindungsklasse gilt in erster Linie dem thermischen Verhalten [26]. Der Cyclopentadienyl-Ligand wird als sterisches Äquivalent des "Tritox"-Liganden bewertet [27,28]. Angeregt durch die Flüchtigkeitsoptimierungen von Seltenerdalkoxiden durch Donorfunktionalisierung sperriger Alkoholat- sowie Einsatz fluorierter Alkoholat-Liganden [29], zogen wir die Verwendung entsprechender Cyclopentadienyl-Liganden in Betracht (Abb. 2, vgl. [30]). Wenig untersucht waren bis vor kurzem Lanthanoid-Komplexe mit funktionalisierten Cp-Liganden

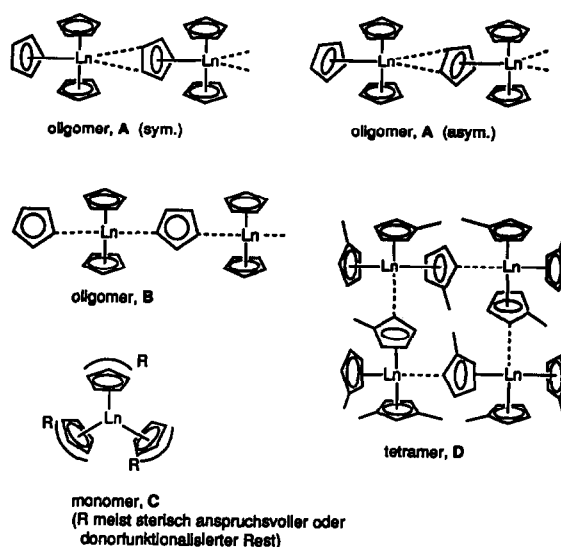


Abb. 1. Strukturtypen der Verbindungsklasse $\text{Ln}(\text{RCp})_3$.

[29,31–34]. Wir haben bereits über die Synthese und das thermische Verhalten alkoxy- und aminofunktionalisierter Tris(cyclopentadienyl)-Komplexe des Neodyms berichtet [26]. Die aufgrund des thermischen

TABELLE 1. Strukturell charakterisierte $\text{Ln}(\text{R}_x\text{Cp})_y$ -Komplexe ^a

Rest R (x)	Ln (Ac)	Strukturtyp Olig. grad (CN)	Lit.
y = 4			
H (5)	U	monomer (12)	[5]
(Ind	Th	monomer (12)	[6]
y = 3			
H (5) ^b	Sc, Lu	oligomer, B (8)	[7]
H (5)	Yb ^c	"monomer" ^d , C (9)	[8]
H (5)	La ^c , Pr, Nd, Y, Er, Tm	oligomer, A (10–11, asym.)	[9]
H (5)	La, "Sm"	oligomer, A (11, sym.)	[10]
Me (1)	La, Ce, Nd	tetramer, D, $\eta^5: \eta^1$ (10)	[12]
	Yb ^c	monomer (9)	[13]
	Sc (Gasphase)	monomer, $2 \times \eta^5$ u. $1 \times \eta^{2/3}$	[14]
Me (4)	Tb	monomer (9)	[15]
Me (5)	Sm	monomer (9)	[16]
SiMe_3 (1)	U, Ce ^f	monomer (9)	[12b,17]
SiMe_3 (2)	Ce, Sm, Th	monomer (9)	[12b,18]
$\text{C}_2\text{H}_4\text{OMe}$ (1)	Pr	monomer (11)	[19]
$\text{C}_2\text{H}_4\text{NMe}_2$ (1)	La, Nd	monomer (10, "11")	diese Arbeit
$-\text{C}_5\text{H}_{10}^-$ (1), Me(1)	Nd	monomer (9)	[20]
(Ind	Sm	monomer (9)	[21]
y = 2			
Me (5)	Sm, Eu, Yb	monomer (6)	[23]
SiMe_3 (2)	Eu, Yb	oligomer (7)	[24]

^a Berücksichtigt sind auch entsprechende Actinidenkomplexe. ^b Die Kristallstrukturen von Komplexen der Elemente Pr, Pm, Sm, Gd, Tb, Ho können aufgrund von pulverdiffraktometrischen Untersuchungen dem Typ A zugeordnet werden [11]. ^c Einkristalle wurden hier im Gegensatz zu den anderen $\text{Ln}(\text{RCp})_3$ ($\text{R} = \text{H}$) nicht sublimativ sondern über Kristallisation aus der Flüssigphase erhalten. ^d Der kleinste intermolekulare Yb–C-Abstand beträgt 4.139 Å [8]. ^e Eine Gasphasen-Elektronenbeugungsstudie liefert dasselbe Ergebnis wie die Kristallstrukturanalyse [14]. ^f Laut pulverdiffraktometrischer Studie isostrukturell zum Uranderivat [12b].

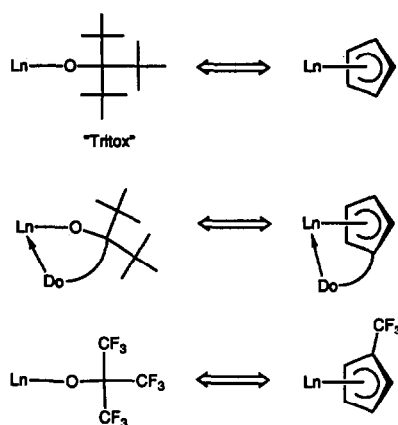


Abb. 2. Analogiebeziehungen in den Systemen "Tritox" und "Cp". Der Ligand $\text{CF}_3\text{C}_5\text{H}_4$ (rechts unten) bezieht sich auf Ref. [30].

Verhaltens von $\text{Nd}(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cp})_3$ getroffene Strukturprognose konnte nun anhand einer Kristallstrukturanalyse bestätigt werden. Des weiteren beschreiben wir hier das Reaktionsverhalten der Lanthanoid-Grenzmethalle Lanthan und Lutetium gegenüber diesem Ligandensystem unter identischen Bedingungen.

2. Experimentelles

Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Lanthanoid-Alkoxide wurden unter nachgereinigtem Argon gehandhabt (Schlenk-, Hochvakuum- und Glove-Box-Technik). Bezüglich der routinemäßigen analytischen und spektroskopischen Untersuchungen sowie der Lösungsmittelvorbereitung sei auf vorangegangene Publikationen dieser Reihe verwiesen [2,35]. Die Startverbindung **1** wurde wie der Neodym-Komplex **2** gemäß Ref. [26] hergestellt, die wasserfreien Lanthanoidhalogenide (LaCl_3 , Fa. Cerac; NdCl_3 , Fa. Alfa; LuCl_3 , Fa. Strem) wurden durch Chloranalyse auf ihre Reinheit überprüft und ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem FT-NMR-Spektrometer JEOL-JMN-GX 400. Dazu wurde die Probe in einer Glove-Box in ein 10 mm-Röhrchen überführt im Hochvakuum entgast und das Röhrchen zugeschmolzen. Das verwendete C_7D_8 wurde durch eintägiges Rühren über Na/K-Legierung getrocknet, in einen Kolben mit Teflon-Hahn umkondensiert und in einer Glove-Box aufbewahrt. Für die ^{139}La -NMR-Messung diente eine 3 N LaCl_3 -Lösung in D_2O als externer Standard. Die Probenkonzentration betrug ca. 0.1 g/3 ml C_7D_8 . Meßparameter (^{139}La): 25°C, Pulsdauer 13.0 μs , Akquisitionszeit 0.328 s, Delay 0.2 s, 65536 Daten-

punkte, Frequenzbreite des Fensters 100,000.0 Hz, Pulsdelay 15.0 μs , 180 Scans, Meßfrequenz 56.474 MHz.

2.1. $\text{Tris}[\eta^5\text{-}(2\text{-dimethylaminoethyl})\text{cyclopentadienyl}]\text{-lanthan(III)}$ (**3**)

In einer Glove-Box werden 0.38 g (2.17 mmol) **1** und 0.18 g (0.73 mmol) LaCl_3 in einem 50-ml-Rundkolben abgewogen. Dann werden in einer Hochvakuum-Apparatur ca. 25 ml THF aufkondensiert. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur in Argon-Atmosphäre wird 40 h gerührt. Die anfänglich bräunliche Suspension bleibt während dieser Reaktionsdauer erhalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der feste Rückstand noch 6 h im Hochvakuum getrocknet. Sublimation des Rückstands bei ca. 160°C/10⁻³ mbar ergibt 0.34 g (86%) **3** als weißes Sublimat. **3** kristallisiert aus n-Hexan bei Raumtemperatur in farblosen Quadern, welche bei 75°C schmelzen. Elementaranalyse Gef.: C, 59.99; H, 7.75; Cl, 0.00; N, 7.43. $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{LaN}_3$ ber. (547.6): C, 59.23; H, 7.73; Cl, 0.00, N, 7.67%.

$^1\text{H-NMR}$ (C_7D_8 , 400 MHz, 25°C): δ (ppm) 2.10 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 2.35 (t, CH_2N); 2.60 (t, CH_2Cp); 5.83 (s, C_5H_4); ^{139}La NMR (C_7D_8 , 400 MHz): δ -496. IR (Nujol): 3086m, 3070m, 1396m, 1366(sh)m, 1303w, 1283w, 1265m, 1235w, 1217m, 1163(sh)m, 1156m, 1129w, 1112w, 1093w, 1066w, 1050(sh)m, 1045s, 1033s, 1006s, 971w, 963w, 943vw, 933vw, 914m, 907m, 868(sh)w, 863w, 851m, 824s, 810m, 773(sh)s, 766s, 753vs, 737vs, 694w, 683m, 662w, 647m, 632vw, 620vw, 603vw, 536w, 458w, 423vw cm^{-1} . Massenspektrum (CI): m/z (%) = 482(2) [$\text{M}^+ - \text{Cp}$], 411 (100) [$\text{M}(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cp})_2^+$].

2.2. $\text{Chlorobis}[\eta^5\text{-}[(2\text{-dimethylamino})\text{ethyl}]\text{cyclopentadienyl}]\text{lutetium(III)}$ (**4**)

In einer Glove-Box werden 0.96 g (5.47 mmol) **1** und 0.51 g (1.81 mmol) LuCl_3 in einem 100-ml-Rundkolben abgewogen und ca. 40 ml THF aufkondensiert (-196°C). Nach 15 min Rühren bei Raumtemperatur erhält man bereits eine klare bräunliche Lösung, die nach 40 h unverändert vorliegt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Reaktionsrückstand 4 h im Hochvakuum getrocknet. **4** wird durch Sublimation (> 145°C/10⁻³ mbar) aus dem Rückstand isoliert (0.72 g, 83%). Schmelzpunkt > 225°C (Zers.). Elementaranalyse Gef.: C, 47.53; H, 5.78; N, 6.02; Cl, 6.18. $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{ClLuN}_2$ Ber. (482.9): C, 44.50; H, 5.84; N, 5.80; Cl 7.34%

IR (Nujol): 3174br, w, 3123w, 3081m, 3069m, 1402w, 1365(sh)m, 1308w, 1262m, 1233m, 1213m, 1160m, 1117m, 1095w, 1063m, 1053m, 1037s, 1024m, 1008s, 964w, 918s, 906w, 890w, 858w, 847m, 823s, 792s, 775vs, 759s, 691m, 624w, 539w, 466w cm^{-1} . Massenspektrum

(CI): m/z (%) = 483 (31) [M^+], 447 (100) [$\text{Lu}(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cp})_2^+$].

2.3. Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Einkristalle von **2** wurden aus einer gesättigten *n*-Pentan-Lösung erhalten: Die Verbindung kristallisiert bei -35°C augenblicklich und voluminös in dünnen Nadeln aus. Die kalte Suspension läßt man im wenig geöffneten Schraubdeckelglas erschütterungsfrei auf Raumtemperatur erwärmen; während das Lösungsmittel langsam abdunstet bilden sich intensiv blaue Platten. **3** kristallisiert aus einer gesättigten *n*-Hexan-Lösung bei Raumtemperatur in farblosen Quadern. Die Einkristalle wurden in der Glove-Box (Schutzgas Argon) unter perfluoriertem Polyether präpariert und in Lindemannkapillaren eingeschmolzen.

Die Gitterkonstanten wurden durch least-squares-Verfeinerung von 25 hochindizierten Reflexlagen bestimmt. Die Datensammlung erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (CAD4 Enraf-Nonius) mit $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung und Graphit-Monochromator. Die Wasserstoffatome wurden in idealer Geometrie ($d_{\text{C-H}}$: 96 pm) berechnet und mit kollektivem, isotropem Auslenkungsparameter in die Strukturfaktorberechnung einbezogen, aber nicht verfeinert. **2** kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit, deren wesentlicher Unterschied in der konformativen Stellung der nichtbindenden 2-Dimethylaminoethyl-Fragmente liegt. Das in Abb. 3 nicht abgebildete Molekül weist zusätzlich wie **3** eine leichte Fehlordnung der (2-Dimethylaminoethyl (cyclopentadienyl)-Liganden auf, die sich in beiden

TABELLE 2. Kristallographische Daten der Komplexverbindungen **2** und **3**

Kristall-Parameter		
Empirische Formel	$\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{Nd}$	$\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{LaN}_3$
Formelmasse (a.m.u.)	1105.8	547.6
Kristallfarbe und -form	blaues Plättchen $0.45 \times 0.425 \times 0.15$ mm	farbloses Bruchstück $0.225 \times 0.25 \times 0.5$ mm
Meßtemperatur ($^\circ\text{C}$)	-70 ± 3	-70 ± 3
Auslöschungen	$hk0$ ($h = 2n + 1$) $h0l$ ($l = 2n + 1$) $0kl$ ($k = 2n + 1$)	$h0l$ ($l = 2n + 1$)
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (orthorhombisch) Int. Tab. Nr. 61	<i>Cc</i> (monoklin) Int. Tab. Nr. 9
<i>a</i> (pm)	1294.3(3)	1241.3(13)
<i>b</i> (pm)	1711.8(1)	2458.9(2)
<i>c</i> (pm)	4785.7(6)	859.0(3)
β ($^\circ$)		98.85(2)
<i>Z</i>	16	4
<i>V</i> (10^6 pm ³)	10 603	2590.6
ρ (g cm ⁻³)	1.385	1.404
<i>F</i> ₀₀₀	4560	1128
λ (pm)	71.07 (Mo-K α)	71.07 (Mo-K α)
Meßparameter		
Meßmodus/Scan-Zeit (s)	ω -scan/max. 60	ω -scan/max. 60
Scan-Breite ($^\circ$)	$(1.0 + 0.30 \cdot \text{tg}\theta) \pm 25\%$	$(0.90 + 0.25 \cdot \text{tg}\theta) \pm 25\%$
gemessene Reflexe	10 232	4973
Meßbereich ($^\circ$)/ <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$2 < \theta < 25$ (0/15) (0/20) (0/56)	$2 < \theta < 25$ (-14/14) (0/29) (-10/10)
unabhängige Reflexe	6248	4510
zur Verfeinerung benutzt	4551 mit $I > 3.0 \cdot \sigma(I)$	4460 mit $I > 3.0 \cdot \sigma(I)$
Reflex/Parameter-Verhältnis	8.3	16.3
Verfeinerung		
Zersetzungskorrektur	keine	keine
Absorptionskorrektur/ μ (cm ⁻¹)	empirisch/20	keine/17
verfeinerte Parameter	549	273
shift/error	< 0.01	< 0.02
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0.055 (0.053) ^a	0.038 (0.021) ^a
$R_w = [\Sigma w(F_o - F_c)^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2}$	0.058 (0.057) ^a	0.045 (0.026) ^a
Gewichtung	Einheitsgewichtung	nach Prince [42]
Restelektronendichte (e \AA^{-3})	+ 1.99 / - 0.93	+ 2.04 / - 1.12

^a In Klammern angegeben sind die Übereinstimmungsfaktoren der Fehlordnungsmodele.

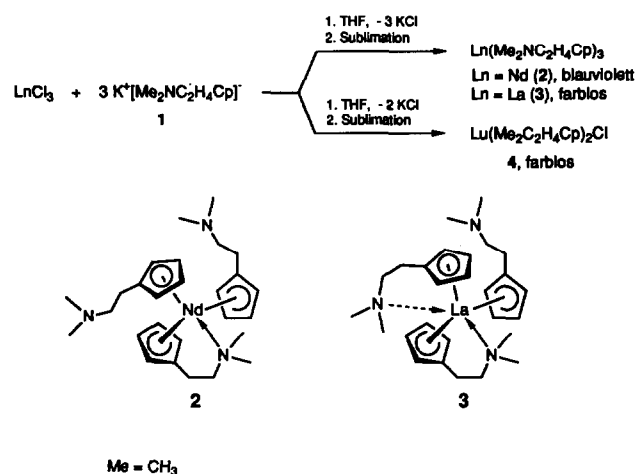
Fällen durch ein Fehlordnungmodell beschreiben läßt. Die Verfeinerung dieser Fehlordnungmodelle führt zu besseren Übereinstimmungsfaktoren aber unzureichender Konvergenz. Deshalb wurden Bindungsabstände und -winkel der Fehlordnungmodelle von 2 nicht und von 3 nur bezüglich der La-N-Abstände diskutiert. Abbildungen und kristallographische Daten der Fehlordnungmodelle befinden sich bei den deponierten Daten. Für 3 ergibt die Strukturverfeinerung der invertierten Struktur deutlich schlechtere Übereinstimmungsfaktoren. Die Datenreduktion erfolgte bei allen drei Messungen mit dem SDP-Programmsystem [36]. Die Atomformfaktoren wurden Ref. [37] entnommen, die anomale Dispersion wurde berücksichtigt [38]. Die Rechnungen zur Strukturermittlung erfolgten mit den Programmen SHELX-86 [39], CRYSTALS [40] und PLATON [41] auf einer DEC-Station 5000-25; zum Gewichtungsschema vgl. Ref. [42].

Weitere Einzelheiten zu den beiden Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57621, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Synthese

Die homoleptischen Cyclopentadienyl-Komplexe von Neodym (2) und Lanthan (3) konnten durch Umsetzung der Trichloride LnCl₃ mit der dreifachen Molmenge K[Me₂NCH₂CH₂Cp] (1, Me = CH₃) in THF synthetisiert werden (Schema 1). Durch Sublimation der Rohprodukte im Vakuum erhält man 2 und 3 in



Schema 1.

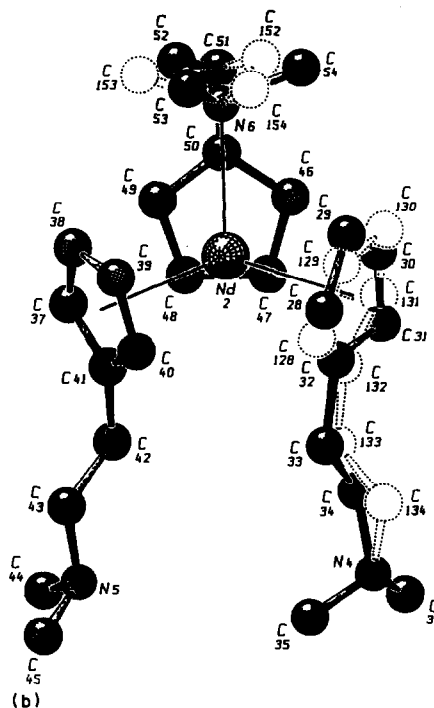
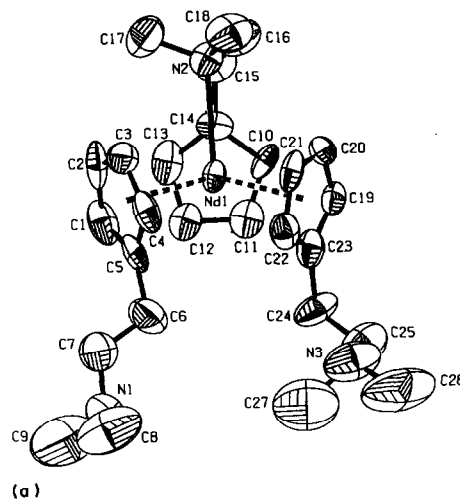


Abb. 3(a). PLATON-Darstellung des ersten kristallographisch unabhängigen Moleküls der Kristallstruktur von 2. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. (b) SCHAKAL-Fehlordnungmodell des zweiten kristallographisch unabhängigen Moleküls von 2.

Reinsubstanz und in ihren typischen Farben (Nd: 175°C/10⁻³ mbar, blauviolett [26]; La: 160°C/10⁻³ mbar, weiß). Überraschend ist die niedrigere Sublimationstemperatur des La-Derivats 3.

Unter gleichen Reaktionsbedingungen ergibt LuCl₃ mit 1 das Metalocen(III)-chlorid Lu(Me₂NCH₂CH₂Cp)₂Cl (4, Me = CH₃, vgl. Schema 1). Diese Unterschiedlichkeit der Produktzusammensetzung hatte

schon Wayda bei den ^tBuCp-Derivaten beobachtet [43]. Auch 4 kann sublimativ in weißen Kristallen isoliert werden. Auffallend ist der unterschiedliche Habitus der Sublimate: Während sich die homoleptischen Derivate 2 und 3 als relativ glatter Überzug am Sublimationsfinger niederschlagen, wachsen die Lanthanocenchloride 4 und Nd(Me₂NCH₂CH₂Cp)₂Cl [26] knospenartig auf. Dieses Phänomen ist wahrscheinlich auf die großen Unterschiede in den Schmelzpunkten zurückzuführen, vgl. Exp. Teil. Aufgrund der für Lanthanocenchloride recht hohen Flüchtigkeit (Subl. ca. 145°C/10⁻³ mbar) muß für 4 eine monomere Molekülstruktur angenommen werden (vgl. Ref. [26]). Im CI-Massenspektrum von 4 finden sich lediglich Signale einkerniger Spezies (*m/e* = 483 für [M⁺], sowie *m/e* = 411 für [M⁺ - Cl]). Die Komplexe 2-4 wurden durch Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie charakterisiert. R.D. Fischer hat für eine Reihe von Addukt-komplexen des Typs Cp₃La(L) ¹³⁹La-Verschiebungen angegeben [44]. Das ¹³⁹La-NMR-Spektrum von 3 zeigt ein breites Sin-

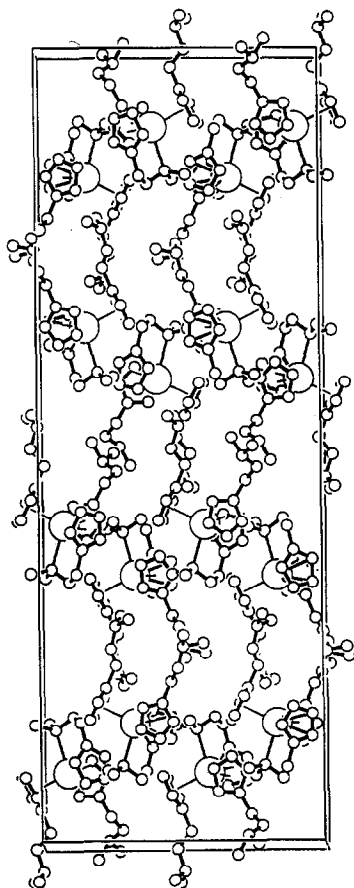


Abb. 4. PLATON, molekulare Packung der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von 2 in der Elementarzelle.

TABELLE 3. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) des Neodym(III)-Komplexes 2

Molekül 1		Molekül 2	
Nd1-N2	2.73(1)	Nd2-N6	2.70(1)
Nd1-C1	2.79(2)	Nd2-C28	2.77(2)
Nd1-C2	2.78(1)	Nd2-C29	2.77(2)
Nd1-C3	2.80(2)	Nd2-C30	2.77(2)
Nd1-C4	2.81(2)	Nd2-C31	2.78(2)
Nd1-C5	2.81(1)	Nd2-C32	2.80(2)
Nd1-C10	2.78(1)	Nd2-C37	2.83(2)
Nd1-C11	2.79(1)	Nd2-C38	2.77(2)
Nd1-C12	2.78(1)	Nd2-C39	2.75(2)
Nd1-C13	2.75(1)	Nd2-C40	2.77(2)
Nd1-C14	2.81(1)	Nd2-C41	2.80(2)
Nd1-C19	2.81(1)	Nd2-C46	2.78(1)
Nd1-C20	2.75(1)	Nd2-C47	2.76(1)
Nd1-C21	2.72(1)	Nd2-C48	2.76(2)
Nd1-C22	2.80(1)	Nd2-C49	2.78(1)
Nd1-C23	2.86(2)	Nd2-C50	2.78(1)
Nd1-C(Ring1)	2.80	Nd2-C(Ring4)	2.78
Nd1-C(Ring2)	2.78	Nd2-C(Ring5)	2.78
Nd1-C(Ring3)	2.79	Nd2-C(Ring6)	2.77
Nd1-z1	2.530	Nd2-z4	2.515
Nd1-z2	2.517	Nd2-z5	2.524
Nd1-z3	2.437	Nd2-z6	2.501
N2-Nd1-z1	100.42	N6-Nd2-z1	100.20
N2-Nd1-z2	90.39	N6-Nd2-z2	103.37
N2-Nd1-z3	106.82	N6-Nd2-z3	90.12
z1-Nd1-z2	118.99	z4-Nd2-z5	119.02
z1-Nd1-z3	118.41	z4-Nd2-z6	118.45
z2-Nd1-z3	114.94	z5-Nd2-z6	116.85

z_x sind die berechneten Zentren der Cp-Ringe: z₁ (C1-C5), z₂ (C10-C14), z₃ (C19-C23), z₄ (C28-C32), z₅ (C37-C41), z₆ (C46-C50).

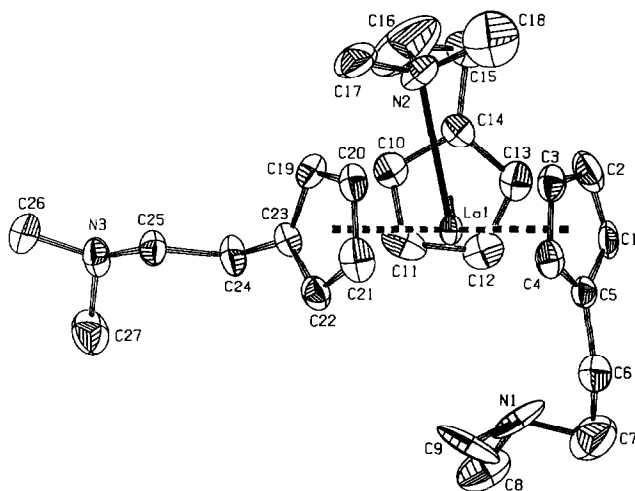


Abb. 5. PLATON-Darstellung der Kristall- und Molekülstruktur von 3. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

TABELLE 4. Atomkoordinaten und U_{eq} des Neodym(III)-Komplexes 2

Atom	x	y	z	U_{eq} (Å ²) ^a
Nd(1)	0.23828(5)	0.08516(4)	0.09571(2)	0.0395
Nd(2)	0.75773(6)	0.33129(4)	0.15255(2)	0.0414
C(1)	0.340(1)	-0.028(1)	0.0642(5)	0.0725
C(2)	0.319(1)	-0.064(1)	0.0895(5)	0.0750
C(3)	0.215(1)	-0.077(1)	0.0906(3)	0.056(4)
C(4)	0.171(1)	-0.0467(9)	0.0657(4)	0.0633
C(5)	0.250(1)	-0.0141(8)	0.0491(3)	0.0547
C(6)	0.240(2)	0.018(1)	0.0206(4)	0.0985
C(7)	0.282(2)	-0.030(1)	-0.0007(4)	0.0985
C(8)	0.188(2)	-0.039(2)	-0.0417(6)	0.1560
C(9)	0.362(2)	-0.021(2)	-0.0431(7)	0.2566
C(10)	0.344(1)	0.2156(8)	0.1154(4)	0.0492
C(11)	0.367(1)	0.214(1)	0.0870(4)	0.0585
C(12)	0.429(1)	0.1476(9)	0.0808(4)	0.0585
C(13)	0.444(1)	0.110(1)	0.1073(4)	0.0660
C(14)	0.395(1)	0.1515(9)	0.1286(3)	0.0506
C(15)	0.389(1)	0.130(1)	0.1584(4)	0.0777
C(16)	0.278(2)	0.104(1)	0.1672(4)	0.0925
C(17)	0.303(2)	-0.031(1)	0.1564(5)	0.0956
C(18)	0.136(2)	0.018(1)	0.1602(4)	0.956
C(19)	0.109(1)	0.2171(9)	0.0943(4)	0.0508
C(20)	0.066(1)	0.165(1)	0.1132(3)	0.0564
C(21)	0.029(1)	0.1025(8)	0.0972(4)	0.0561
C(22)	0.050(1)	0.117(1)	0.0691(4)	0.0589
C(23)	0.103(1)	0.190(1)	0.0673(4)	0.0607
C(24)	0.135(1)	0.232(1)	0.0411(4)	0.0839
C(25)	0.046(2)	0.273(2)	0.0256(6)	0.1131
C(26)	-0.110(2)	0.261(2)	0.0007(7)	0.2248
C(27)	0.023(3)	0.185(2)	-0.0116(7)	0.2273
C(28)	0.835(2)	0.200(1)	0.1792(7)	0.1180
C(29)	0.786(2)	0.171(1)	0.1569(5)	0.090(7)
C(30)	0.685(1)	0.181(1)	0.1615(5)	0.0720
C(31)	0.670(2)	0.217(1)	0.1865(4)	0.0797
C(32)	0.771(3)	0.229(1)	0.1982(5)	0.1345
C(33)	0.779(5)	0.266(2)	0.2270(7)	0.2776
C(34)	0.760(3)	0.248(3)	0.2487(7)	0.2429
C(35)	0.854(2)	0.315(2)	0.2844(6)	0.1594
C(36)	0.682(2)	0.285(2)	0.2911(6)	0.1377
C(37)	0.881(1)	0.4682(9)	0.1525(6)	0.0731
C(38)	0.916(1)	0.421(1)	0.1306(4)	0.0699
C(39)	0.964(1)	0.355(1)	0.1419(6)	0.0778
C(40)	0.957(1)	0.362(1)	0.1705(6)	0.0798
C(41)	0.906(1)	0.430(1)	0.1767(4)	0.0716
C(42)	0.887(2)	0.464(2)	0.2050(5)	0.1781
C(43)	0.986(2)	0.489(1)	0.2204(4)	0.1084
C(44)	0.932(3)	0.578(3)	0.2533(9)	0.3894
C(45)	1.080(4)	0.510(2)	0.2611(8)	0.2904
C(46)	0.546(1)	0.351(1)	0.1464(4)	0.0650
C(47)	0.572(1)	0.391(1)	0.1714(4)	0.0654
C(48)	0.631(1)	0.457(1)	0.1631(5)	0.0645
C(49)	0.639(1)	0.4565(9)	0.1339(4)	0.0611
C(50)	0.589(1)	0.3910(9)	0.1237(4)	0.0506
C(51)	0.582(1)	0.369(1)	0.0939(4)	0.0869
C(52)	0.716(3)	0.353(1)	0.0818(5)	0.2155
C(53)	0.830(2)	0.254(2)	0.0866(5)	0.1795
C(54)	0.664(2)	0.232(2)	0.0936(5)	0.2082
N(1)	0.274(1)	-0.0050(9)	-0.0295(4)	0.0805
N(2)	0.2384(9)	0.0403(7)	0.1505(3)	0.0549
N(3)	-0.022(2)	0.224(2)	0.0126(5)	0.1187
N(4)	0.773(2)	0.267(2)	0.2772(5)	0.1490
N(5)	0.974(3)	0.507(2)	0.2482(6)	0.1908
N(6)	0.7425(9)	0.2877(8)	0.0985(3)	0.0563

^a U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur der orthogonalisierten U -Matrix.

TABELLE 5. Ausgewählte Lanthan(III)- und Neodym(III)-"N-Donor-Komplexe"

Komplex	$d(\text{Ln}-\text{N}^{\text{D}^{\circ}})$ (Å)	Lit.
$\text{Cp}_3\text{La}(\text{NCCH}_2\text{CH}_3)$	2.657(5)	[48a]
$\text{La}(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{Cp})_3$ 3	2.898(6), "3.688(5)"	diese Arbeit
$\text{Cp}_3\text{La}(\text{NCCH}_2\text{CH}_3)_2$	2.756(9), 2.759(9)	[48a]
$\text{Cp}_3\text{La}(\text{NCCH}_3)_2$	2.785(8)	[48b]
$\text{Cp}_2^*\text{La}(\text{NHCH}_3)(\text{H}_2\text{NCH}_3)$	2.70(1)	[49]
$\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{Py})$	2.668(5)	[45]
$\text{Nd}(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{Cp})_3$ 2	2.73(1), 2.70(1)	diese Arbeit
$\text{Nd}(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{Cp})_3\text{Cl}$	2.772(2), 2.804(2)	[26]
$\text{Nd}(\text{triox})_3(\text{NCCH}_3)_2$	2.627(7), 2.641(7)	[35]
$\text{Nd}_2(\text{ditox})_6(\text{NCCH}_3)$	2.705(5)	[1]

gulett bei -496 ppm und ist damit mit dem des Komplexes $\text{Cp}_3\text{LaNMe}_3$ (-508 ppm, [44b]) vergleichbar.

3.2. Kristallstrukturanalyse von $\text{Nd}(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cp})_3$ (**2**)

In **2** befinden sich die Neodymatome in einer pseudo-tetraedrischen Umgebung (Abb. 3). Die drei Cp-Gruppen der $\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{Cp}$ -Liganden sind symmetrisch π -gebunden (η^5). Die Nd-Atome werden aus der Ebene der Cp-Zentren z_1, z_2, z_3 bzw. z_4, z_5, z_6 durch das Stickstoff-Atom eines "Donorarmes" $\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4$ jeweils in Richtung des koordinierenden N-Atoms verschoben (Nd1: 0.40 Å, Nd2: 0.35 Å. Diese Nd-N-Donorbindungen ergänzen die Koordinations-

sphäre zu einer formalen Koordinationszahl 10. Die zwei anderen N-Atome sind > 6 ppm vom Nd-Zentrum entfernt und zeigen auch keine intermolekularen Kontakte zu benachbarten Nd-Atomen (Abb. 4).

Es liegt folglich dieselbe Stereochemie wie in der Vielzahl bekannter Systeme des Typs " Cp_3LnL " vor ($\text{L} =$ neutraler einzähniger Ligand) [2b]. Repräsentativ seien hier die Komplexe $\text{Cp}_3\text{Nd}(\text{Py})$ [45] und $\text{Nd}(\text{t}^{\text{Bu}}\text{Cp}_3)(\text{THF})$ [26] genannt. Interessant ist der Strukturvergleich mit $\text{Pr}(\text{MeOC}_2\text{H}_4\text{Cp})_3$, wo zwei koordinierende O-Donoratome die formale Koordinationszahl 11 ergeben [19]. Die veränderte Koordinationsituation in **2** ist wohl mehr auf die größere sterische Belastung am Donoratom (N-Atom: 2 Methylgruppen, O-Atom: 1 Methylgruppe) als auf die ringfügige Änderung des Ln^{III} -Ionenradius zurückzuführen (effektiver Ionenradius bei Neunfachkoordination [46]: Pr 1.179 Å, Nd 1.163 Å).

In Tabelle 3 finden sich ausgewählte Bindungslängen und -winkel, in Tabelle 4 die Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren von **2**. Die Abstände Nd-C(Cp) und somit Nd-zx liegen im erwarteten Bereich, vgl. dazu die durchschnittlichen Nd-C-Abstände in $\text{NdCp}_3(\text{THF})$ (2.79(4) Å, [47]), $\text{NdCp}_3(\text{Py})$ (2.805(13) Å, [45]) und $\text{Nd}(\text{t}^{\text{Bu}}\text{Cp}_3)(\text{THF})$ (2.793(4), [26]). Die Nd-N-Abstände (2.73(1), 2.70(1) Å) sind vergleichbar den Daten von $\text{Nd}(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{Cp})\text{Cl}$ (2.772(2), 2.804(2) Å, Tabelle 5).

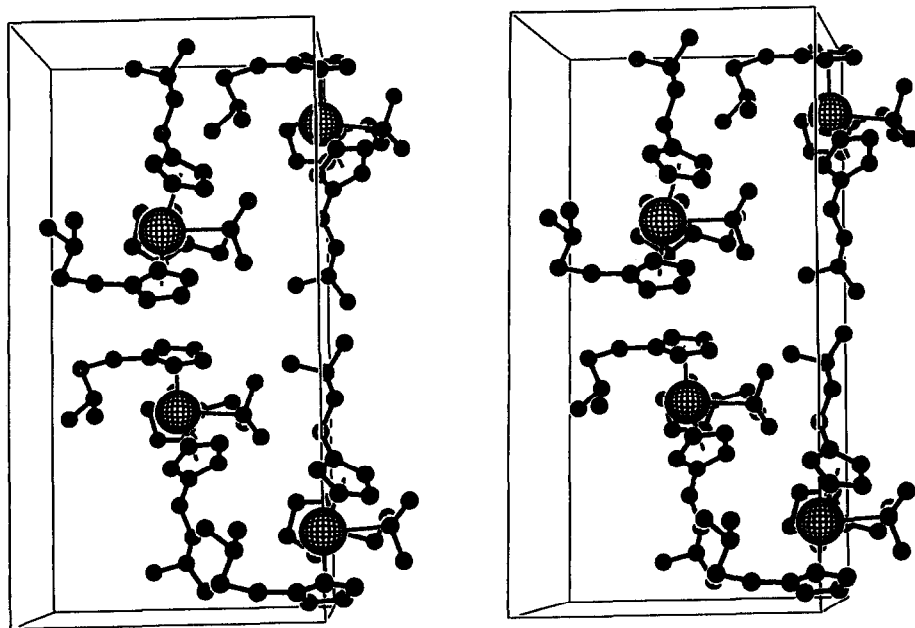
Abb. 6. Elementarzelle der Kristallstruktur von **3** in stereoskopischer Darstellung.

TABELLE 6. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Lanthan(III)-Komplexes 3

Bindungslängen (Å)			
La-N2	2.898(6)	La-C(Ring 1)	2.834
La-N1	3.688(5)	La-C(Ring 2)	2.870
		La-C(Ring 3)	2.870
La-C1	2.862(9)	La-z1	2.572
La-C2	2.77(1)	La-z2	2.606
La-C3	2.808(6)	La-z3	2.608
La-C4	2.861(5)		
La-C5	2.871(6)	Bindungswinkel (°)	
La-C10	2.873(6)	N2-La-z1	100.01
La-C11	2.838(7)	N2-La-z2	76.7
La-C12	2.832(6)	N2-La-z3	79.42
La-C13	2.897(6)	N1-La-z1	74.84
La-C14	2.910(6)	N1-La-z2	100.10
La-C19	2.863(6)	N1-La-z3	108.59
La-C20	2.781(5)	N1-La-N2	171.97
La-C21	2.803(8)	z1-La-z2	118.17
La-C22	2.939(6)	z1-La-z3	122.11
La-C23	2.962(6)	z2-La-z3	117.81

z_x sind die berechneten Zentren der Cp-Ringe: z₁ (C1–C5), z₂ (C9–C14), z₃ (C19–C23).

3.3. Kristallstrukturanalyse von La(Me₂NCH₂CH₂Cp)₃ (3)

Ein wesentliches Charakteristikum der Lanthanoidchemie ist die unterschiedliche Strukturchemie bei Variation des Metalls (Metallgröße) aber identischer Ligandenumgebung, gleichbedeutend mit der Dominanz sterischer Faktoren. Frappierend ist diese Eigenschaft dann, wenn sich beim Übergang von einem Element zum benachbarten der Strukturtyp sprunghaft ändert, wie im eingangs erwähnten System LnCp₃ und speziell beim Übergang Tm–Yb–Lu. Ein weiteres Beispiel hierfür ist die Serie von Adduktcomplexen LnCp₃(CH₃CN)₂, deren strukturelle Charakterisierung für die Elemente Lanthan, Cer und Praseodym gelang, aber für das darauffolgende Element Neodym Schwierigkeiten bereitet [48].

Der "effektive Ionenradius" von La^{III} bei Neunfachkoordination beträgt 1.216 Å [46], ist also um nur 0.05 Å größer als jener von Nd^{III}. Dennoch zieht dieser kleine Unterschied unterschiedliche Strukturtypen

TABELLE 7. Atomkoordinaten und U_{eq} des Lanthan(III)-Komplexes 3

Atom	x	y	z	U _{eq} (Å ²) ^a
La	0.0000	0.146427(8)	0.0000	0.0224
N(1)	-0.2771(4)	0.1203(4)	0.0877(7)	0.0572
N(2)	0.2151(5)	0.1523(3)	-0.0908(8)	0.0457
N(3)	0.0144(5)	0.4100(2)	0.0931(7)	0.0403
C(1)	-0.0500(9)	0.0329(4)	0.007(1)	0.0422
C(2)	0.064(1)	0.0383(4)	0.030(1)	0.0547
C(3)	0.1022(5)	0.0609(2)	0.1829(7)	0.0359
C(4)	0.0097(5)	0.0697(2)	0.2521(7)	0.0349
C(5)	-0.0811(5)	0.0531(2)	0.1461(7)	0.0324
C(6)	-0.2005(6)	0.0553(3)	0.1706(9)	0.0503
C(7)	-0.3206(9)	0.0684(5)	0.095(1)	0.0837
C(8)	-0.3727(7)	0.1555(5)	-0.001(1)	0.0748
C(9)	-0.2543(9)	0.1541(5)	0.251(1)	0.0731
C(10)	0.0122(6)	0.1937(3)	-0.3027(7)	0.0373
C(11)	-0.0976(6)	0.1928(4)	-0.2902(8)	0.0417
C(12)	-0.1302(6)	0.1365(3)	-0.2997(8)	0.0411
C(13)	-0.0388(6)	0.1047(3)	-0.3190(7)	0.0389
C(14)	0.0503(5)	0.1399(2)	-0.3193(7)	0.0324
C(15)	0.1598(6)	0.1241(3)	-0.3556(8)	0.0453
C(16)	0.206(2)	0.165(1)	-0.267(2)	0.1366
C(17)	0.2794(6)	0.1934(4)	0.008(1)	0.0625
C(18)	0.257(1)	0.0946(7)	-0.065(2)	0.108(5)
C(19)	0.1420(5)	0.2379(2)	0.0705(7)	0.0331
C(20)	0.1557(5)	0.2039(2)	0.2028(7)	0.0348
C(21)	0.0600(8)	0.2087(4)	0.2728(9)	0.0445
C(22)	-0.0071(6)	0.2463(2)	0.1862(8)	0.0380
C(23)	0.0414(5)	0.2639(2)	0.0581(7)	0.0317
C(24)	-0.0028(6)	0.3097(2)	-0.0501(7)	0.0374
C(25)	0.0458(5)	0.3642(3)	0.0109(8)	0.0349
C(26)	0.0812(7)	0.4570(3)	-0.045(1)	0.0625
C(27)	-0.0989(6)	0.4252(3)	-0.094(1)	0.0595

^a Siehe Tabelle 4.

nach sich (Abb. 5 und 6, Tabellen 6 und 7). Auch bei **3** liegen diskrete monomere Moleküle vor, doch kann sich nun ein weiteres *N*-Donoratom dem Metallzentrum nähern. Diese zusätzliche "La-N1-Donorbindung" ist sehr lang (3.688(5) Å), aber schwache elektrostatische Wechselwirkungen zwischen La und N1 können nicht ausgeschlossen werden. Unter Berücksichtigung dieser zusätzlichen Wechselwirkung resultiert formal eine veränderte Koordinationsgeometrie: Das Lanthan(III)-Zentrum ist verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert, wobei die Ringzentren z_1 , z_2 und z_3 die äquatoriale Ebene aufspannen ($\Sigma(\alpha)$ 358.09°, vgl. **2**: 352.34, 354.32°) und die N-Atome die apikalen Positionen einnehmen ($\alpha_{N1-La-N2}$, 171.97°). Diese Geometrie findet man auch in den Verbindungen Cp_3LaL_2 ($L = NCCH_3, NCCH_2CH_3$). Im Gegensatz zu **2** liegt nun das La-Zentralatom 0.21 Å unterhalb der durch z_1, z_2, z_3 aufgespannten Ebene zu N1 hin verschoben. Auch die La-N2-Bindung (2.898(6) Å) ist im Vergleich zu anderen La-N-Donorbindungen recht lang (Tabelle 5 [1,26,35,45,48,49]). Die La-C(Cp)-Abstände liegen mit 2.77(1)–2.962(6) Å (Durchschnitt 2.88 Å) im erwarteten Bereich, vgl. dazu

die durchschnittlichen La-C(Cp)-Bindungslängen in $LaCp_3$ (2.85(8) Å, [10a]), $La(MeCp)_3$ (2.843(3) Å, [12c]), $LaCp_3(THF)$ (2.82(4) Å, [50]), $LaCp_3(NCCH_2CH_3)$ (2.830(5) Å, [48a]), $LaCp_3(NCCH_2CH_3)_2$ (2.86(1) Å, [48a]) und $LaCp_3(NCCH_3)_2$ (2.88 Å, [48b]).

Hohe Restelextronendichte im Bereich der "Donor"-dimethylaminofunktion und Analyse der thermischen Auslenkungsparameter führten zur Formulierung des Fehlordnungsmodells für **3** (Abb. 7). Eine Verfeinerung des Besetzungsfaktors zeigt, daß ca. 15% der beiden betreffenden "Donorarme" eine andere Konformation aufweisen (gepunktet abgebildet). Offensichtlich scheinen beide Donoratome volle Koordinationsfähigkeit zu besitzen, wobei sich jedoch immer ein naher und ein ferner Donorkontakt ausbildet. Danach lassen sich zwei Paare von Donorkontakten feststellen N1/N2 (La-N1 2.887(4), La-N2 3.715(4) Å) und N101/N102 (La-N101 3.47(5), La-N102 3.06(5) Å). Die Standardabweichungen bezüglich N101/N102 sind mit Vorsicht zu interpretieren, da diese Atome nur einen sehr geringen Besetzungsfaktor aufweisen (15%) und eine Verfeinerung des Fehlordnungsmodells nur unzureichend konvergiert.

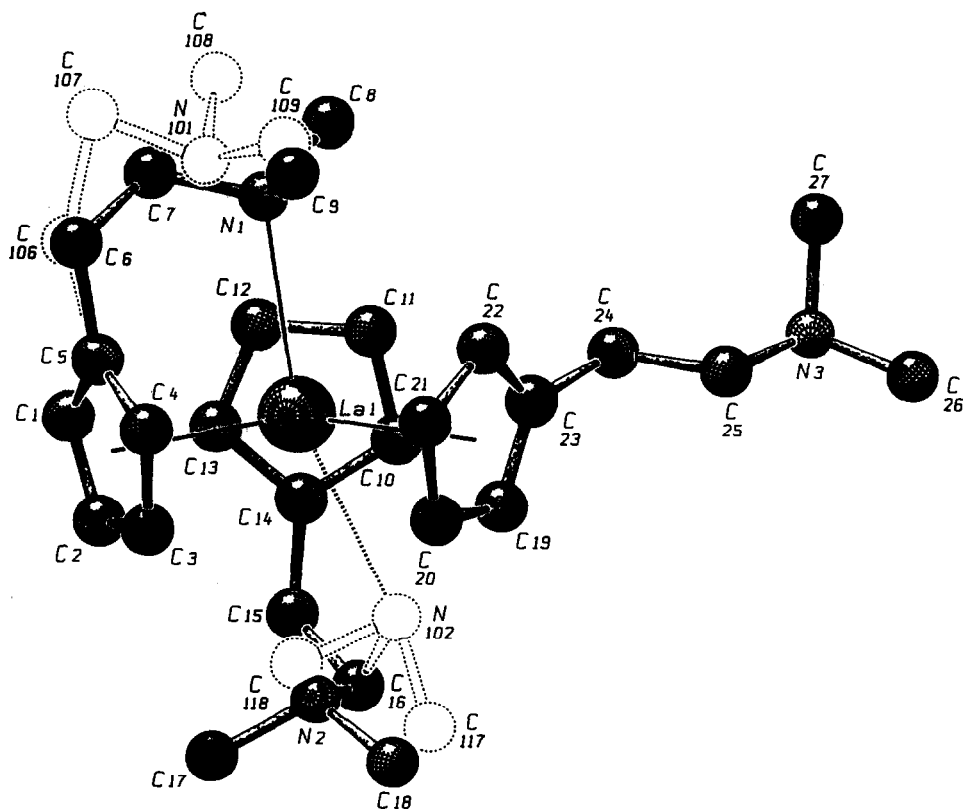


Abb. 7. SCHAKAL-Fehlordnungsmodell der Molekülstruktur von **3**.

4. Schlußbetrachtung

In den homoleptischen Cp-Derivaten **2** und **3** manifestiert sich der Einfluß der Lanthanoid-Ionengröße auf die Molekülgeometrie bei identischer Ligandenumgebung. Zur Erreichung maximaler sterischer Absättigung wird die Koordinationssphäre bei den größeren Seltenerdmetallen in der Regel durch *intermolekulare* Wechselwirkungen oder Brückenbindungen erweitert. Daraus resultieren dann Änderungen der physikalischen Eigenschaften, z.B. geringere Flüchtigkeit. Der La^{III}-Komplex **3** ist ein Beispiel dafür, daß auch das größere Metall den flüchtigeren Metallkomplex ergeben kann. Hier wird nämlich durch zweifache *intramolekulare* Stabilisierung die "imaginäre Kugelgestalt" besser erreicht. Das Prinzip der intramolekularen Stabilisierung mit harter Donor-Funktionalität sollte nicht nur bei der Erzeugung flüchtiger Verbindungen effektiv sein. Die Flexibilität dieser Cyclopentadienyl-Derivate könnte auch bei den katalyseaktiven Metallocen(III)-Systemen der Seltenerdmetalle hilfreich sein. Des weiteren ist die Erzeugung heterometallischer Komplexe mit "frühen" *d*-Übergangsmetallen denkbar (z.B. Zr, Hf, Ta), in welchen z.B. die zwei freien Donorarme des Systems **2** das andere Metall wie eine Zange greifen.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Firma Osram GmbH großzügig gefördert. Der Bayerischen Forschungsförderung danken wir für die großzügige Gewährung von Sachmitteln. Zu Dank verbunden sind wir Herrn M. Barth und Frau O. Krüger für die Durchführung der Mikroanalysen, Herrn apl. Prof. F.R. Kreißl und Frau R. Dumitrescu für die Massenspektren. Besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Chem. Franz-Robert Klingan für die NMR-Untersuchungen.

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, R. Anwander, W. Scherer, *Chem. Ber.*, **126** (1993) 1533.
- 2 (a) W.A. Herrmann, R. Anwander, M. Kleine, K. Öfele, J. Riede, W. Scherer, *Chem. Ber.*, **125** (1992) 2391; (b) R. Anwander, *Dissertation*, Technische Universität München, 1992; (c) A. Hammel, *Dissertation*, Universität Stuttgart, 1989.
- 3 (a) C. Qian, Y. Ge, D. Deng, Y. Gu, C. Zhang, *J. Organomet. Chem.*, **344** (1988) 175; (b) C. Qian, D. Zhu, Y. Gu, *J. Mol. Catal.*, **63** (1990) L1; (c) C. Qian, D. Zhu, Y. Gu, *J. Organomet. Chem.*, **401** (1991) 23.
- 4 H.S. Nalwa, *Appl. Organomet. Chem.*, **5** (1991) 349.
- 5 J.H. Burns, *J. Organomet. Chem.*, **69** (1974) 225.
- 6 J. Rebizant, M.R. Spirlet, B. Kanellakopulos, E. Dornberger, *Acta Crystallogr.*, **B42** (1986) 1497.
- 7 (a) J.L. Atwood, K.D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) 1488; (b) S.H. Eggers, H. Schultze, J. Kopf, R.D. Fischer, *Angew. Chem.*, **98** (1986) 631.
- 8 S.H. Eggers, J. Kopf, R.D. Fischer, *Acta Crystallogr.*, **C43** (1987) 2288.
- 9 (a) J. Rebizant, C. Apostolidis, M.R. Spirlet, B. Kanellakopulos, *Acta Crystallogr.*, **C44** (1988) 614; (b) W. Hinrichs, D. Melzer, M. Rehwoald, W. Jahn, R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **251** (1983) 299; (c) W. Jahn, W. Hinrichs, R.D. Fischer, unveröffentlichte Ergebnisse, zitiert in R.D. Fischer, L. Xing-Fu, *J. Less-Common Met.*, **112** (1985) 303; (d) M. Adam, U. Behrens, R.D. Fischer, *Acta Crystallogr.*, **C47** (1991) 968; (e) S.H. Eggers, W. Hinrichs, J. Kopf, W. Jahn, R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **311** (1986) 313.
- 10 (a) S.H. Eggers, J. Kopf, R.D. Fischer, *Organometallics*, **5** (1986) 383; (b) C.-H. Wong, Y.-Y. Lee, Y.-T. Lee, *Acta Crystallogr.*, **B25** (1969) 2580.
- 11 (a) P.G. Laubereau, J.H. Burns, *Inorg. Chem.*, **9** (1970) 1091; (b) H.O. Haug, *J. Organomet. Chem.*, **30** (1971) 53.
- 12 (a) J.H. Burns, W.H. Baldwin, F.H. Fink, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 1916; (b) S.D. Stults, R.A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics*, **9** (1990) 115; (c) Z. Xie, F.E. Hahn, C. Quian, *J. Organomet. Chem.*, **414** (1991) C12.
- 13 A. Hammel, W. Schwarz, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.*, **363** (1989) C29.
- 14 J. Weidlein, Universität Stuttgart, persönliche Mitteilung an R.A., März, 1993.
- 15 H. Schumann, M. Glanz, H. Hemling, *J. Organomet. Chem.*, **445** (1993) C1.
- 16 W.J. Evans, S.L. Gonzales, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 7423.
- 17 A. Zalkin, J.G. Brennan, R.A. Andersen, *Acta Crystallogr.*, **C44** (1988) 2104.
- 18 (a) W.J. Evans, R.A. Keyer, J.W. Ziller, *J. Organomet. Chem.*, **394** (1990) 87; (b) P.C. Blake, M.F. Lappert, J.L. Atwood, H. Zhang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1148.
- 19 C. Qian, B. Wang, D. Deng, G. Wu, P. Zheng, *J. Organomet. Chem.*, **427** (1992) C29.
- 20 W.A. Herrmann, R. Anwander, H. Riepl, C.R. Whitaker, W. Scherer, *Organometallics*, im Druck.
- 21 J.L. Atwood, J.H. Burns, P.G. Laubereau, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) 1830.
- 22 G.B. Deacon, P. MacKinnon, R.S. Dickson, G.N. Pain, B.O. West, *Appl. Organomet. Chem.*, **4** (1990) 439.
- 23 (a) W.J. Evans, L.A. Hughes, T.P. Hanusa, *Organometallics*, **5** (1986) 1285; (b) R.A. Andersen, J.M. Boncella, C.J. Burns, R. Blom, A. Haaland, H.V. Volden, *J. Organomet. Chem.*, **312** (1986) C49.
- 24 P.B. Hitchcock, J.A.K. Howard, M.F. Lappert, S. Prashar, *J. Organomet. Chem.*, **437** (1992) 177.
- 25 (a) W.J. Evans, T.A. Ulibarri, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 4292. (b) Z. Zhennan, W. Zhongzhi, D. Baohu, Y. Zhongwen, *Polyhedron*, **8** (1989) 17.
- 26 W.A. Herrmann, R. Anwander, F.C. Munck, W. Scherer, *Chem. Ber.*, **126** (1993) 331.
- 27 (a) T.V. Lubben, P.T. Wolczanski, G.D. Van Duyne, *Organometallics*, **3** (1984) 977; (b) T.V. Lubben, P.T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 424; (c) R.E. LaPointe, P.T. Wolczanski, G.D. Van Duyne, *Organometallics*, **4** (1985) 1810.
- 28 M. Wedler, F. Knösel, M. Noltemeyer, F.T. Edelman, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, **388** (1990) 21.
- 29 (a) W.A. Herrmann, R. Anwander, M. Denk, *Chem. Ber.*, **125** (1992) 2399; (b) R. Anwander, W.A. Herrmann, DE 4208689.2 v.

- 18.3.1992, Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen mbH.
- 30 W.A. Herrmann, F.C. Munck, unveröffentlichte Ergebnisse, 1993.
- 31 (a) D. Deng, B. Ling, C. Qian, *Polyhedron*, **9** (1990) 1453; (b) D. Deng, C. Qian, G. Wu, P. Zheng, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990) 880.
- 32 (a) C. Qian, Z. Xie, Y. Huang, *J. Organomet. Chem.*, **323** (1987) 285; (b) C. Qian, Z. Xie, Y. Huang, *J. Organomet. Chem.*, **398** (1990) 251; (c) C. Qian, X. Wang, Y. Li, C. Ye, *Polyhedron*, **9** (1990) 479; (d) Z. Xie, C. Qian, Y. Huang, *J. Organomet. Chem.*, **412** (1991) 61; (e) C. Qian, D. Zhu, D. Li, *J. Organomet. Chem.*, **430** (1992) 175; (f) C. Qian, D. Zhu, *J. Organomet. Chem.*, **445** (1993) 79.
- 33 G.B. Deacon, B.M. Gatehouse, P.A. White, *Aust. J. Chem.*, **45** (1992) 1939.
- 34 H. Schumann, J.A. Meese-Marktscheffel, B. Gorella, F.H. Görlitz, *J. Organomet. Chem.*, **428** (1992) C27.
- 35 W.A. Herrmann, R. Anwander, M. Kleine, W. Scherer, *Chem. Ber.*, **125** (1992) 1971.
- 36 B.A. Frenz, The Enraf-Nonius CAD4 sDP system, in *Computing in Crystallography*, Delft University Press, Holland, 1978.
- 37 D.T. Cromer, J.T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tabelle 2.2.B., Kynoch Press, Birmingham, England, 1974.
- 38 D.T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tabelle 2.3.1, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974.
- 39 G.M. Sheldrick, SHELX-86, Universität Göttingen, 1986, BRD.
- 40 D.J. Watkin, P.W. Betteridge, J.R. Carruthers, *CRYSTALS User Manual*, Oxford University Computing Laboratory, Oxford, 1986.
- 41 A.L. Spek, The EUCLID package, in D. Sayre (ed.), *Computational Crystallography*, Clarendon Press, Oxford, 1982, p. 528.
- 42 E. Prince, *Mathematical Technical Techniques in Crystallography*, Springer Verlag, Berlin, 1982.
- 43 A.L. Wayda, *J. Organomet. Chem.*, **361** (1989) 73.
- 44 (a) S.H. Eggers, R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **315** (1986) C61; (b) S.H. Eggers, M. Adam, E.T.K. Haupt, R.D. Fischer, *Inorg. Chim. Acta*, **139** (1987) 315.
- 45 G.B. Deacon, B.M. Gatehouse, S.N. Platts, D.L. Wilkinson, *Aust. J. Chem.*, **40** (1987) 907.
- 46 R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **A32** (1976) 751.
- 47 F. Benetello, G. Bombieri, C. Bisi Castellani, W. Jahn, R.D. Fischer, *Inorg. Chim. Acta*, **95** (1984) L7.
- 48 (a) M.R. Spirlet, J. Rebizant, C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, *Inorg. Chim. Acta*, **139** (1987) 211; (b) L. Xing-Fu, S. Eggers, J. Kopf, W. Jahn, R.D. Fischer, C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, F. Benetollo, A. Polo, G. Bombieri, *Inorg. Chim. Acta*, **100** (1985) 183.
- 49 M.R. Gagne, C.L. Stern, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 275.
- 50 R.D. Rogers, J.L. Atwood, A. Emad, D.J. Sikora, M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, **216** (1981) 383.