

Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide

LXXXV *. Synthese und Strukturaufklärung neuer Cyclooctatetraenyl-cyclopentadienyl-Sandwich-Komplexe der seltenen Erden

Herbert Schumann, Jörn Winterfeld, Mario Glanz, Randolph D. Köhn und Holger Hemling

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)

(Eingegangen den 7. Februar 1994)

Abstract

The mixed sandwich complexes $[(C_8H_8)Ln(C_5Me_4Et)(THF)_x]$ ($Ln = Y$ 1, La 2, Nd 3, Sm 4, Gd 5, Tm 6, Lu 7), $[(C_8H_8)Ln(C_5H_2(SiMe_3)_3)(THF)_x]$ ($Ln = Pr$ 8, Dy 9) and $[(C_8H_8)Pr(C_5Ph_5)]$ (10), have been prepared by the metathetic reaction of $[(C_8H_8)Ln(\mu-Cl)(THF)_n]_2$ with NaC_5Me_4Et , $LiC_5H_2(SiMe_3)_3$ and NaC_5Ph_5 in THF. The 1:2 reaction of 7 with acetylacetonone results in displacement of the (C_8H_8) -ligand to generate the new complex $[(C_5Me_4Et)Ln(acac)_2]$ ($acac = [CH_3C(O)CHC(O)CH_3]^-$) (11). The molecular structures of 7 (monoclinic space group $P2_1/c$ with $a = 990.4(5)$ pm, $b = 1228.2(5)$ pm, $c = 2757.5(16)$ pm, $\beta = 93.92(4)^\circ$, $V = 3346(3) \cdot 10^{-30}$ m³ and $Z = 8$) and 11 (triclinic space group $P\bar{1}$ with $a = 957.3(3)$ pm, $b = 1064.5(2)$ pm, $c = 1068.3(2)$ pm, $\alpha = 94.19(12)^\circ$, $\beta = 96.37(17)^\circ$, $\gamma = 96.71(16)^\circ$, $V = 1070.3(4) \cdot 10^{-30}$ m³ and $Z = 2$) have been determined by X-ray diffraction.

Zusammenfassung

Die gemischten Sandwich-Komplexe $[(C_8H_8)Ln(C_5Me_4Et)(THF)_x]$ ($Ln = Y$ 1, La 2, Nd 3, Sm 4, Gd 5, Tm 6, Lu 7), $[(C_8H_8)Ln(C_5H_2(SiMe_3)_3)(THF)_x]$ ($Ln = Pr$ 8, Dy 9) und $[(C_8H_8)Pr(C_5Ph_5)]$ (10) wurden durch Metathesereaktion von $[(C_8H_8)Ln(\mu-Cl)(THF)_n]_2$ mit NaC_5Me_4Et , $LiC_5H_2(SiMe_3)_3$ und NaC_5Ph_5 in THF hergestellt. 7 reagiert mit Acetylaceton unter Substitution des (C_8H_8) -Liganden und Bildung von $[(C_5Me_4Et)Ln(acac)_2]$ ($acac = [CH_3C(O)CHC(O)CH_3]^-$) (11). Die Molekülstrukturen von 7 (monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 990.4(5)$ pm, $b = 1228.2(5)$ pm, $c = 2757.5(16)$ pm, $\beta = 93.92(4)^\circ$, $V = 3346(3) \cdot 10^{-30}$ m³ und $Z = 8$) und 11 (triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 957.3(3)$ pm, $b = 1064.5(2)$ pm, $c = 1068.3(2)$ pm, $\alpha = 94.19(12)^\circ$, $\beta = 96.37(17)^\circ$, $\gamma = 96.71(16)^\circ$, $V = 1070.3(4) \cdot 10^{-30}$ m³ und $Z = 2$) wurden röntgenographisch bestimmt.

Key words: Lanthanum; Neodymium; Samarium; Gadolinium; Thulium; Lutetium; Praseodymium; Dysprosium

* 84. Mitteilung siehe Lit. 1.

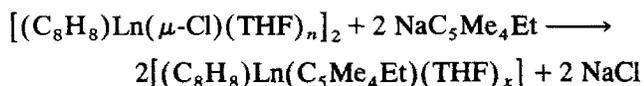
Correspondence to: Prof. Dr. H. Schumann.

1. Einleitung

Flüchtige Organolanthanoid-Verbindungen sind als Ausgangsstoffe für hochreine Oxide dieser Metalle, als Ausgangsmaterialien für spezielle Keramiken, für Hochtemperatursupraleiter und als Dotierstoffe für Halbleiter und Festkörperlaser in den letzten Jahren wichtig geworden [2–4]. Im Rahmen unserer Arbeiten zur Herstellung optimaler Lanthanoid-Precursor für CVD (Chemical Vapour Deposition)-Prozesse, konnten wir zeigen, daß (Cyclooctatetraenyl)(pentamethylcyclopentadienyl)lanthanoid-Komplexe von Y, Dy und Er hervorragende MOCVD-Precursor zur Gewinnung kohlenstofffreier Lanthanoidoxid-Filme darstellen [5]. Um diese Ergebnisse weiter zu verbessern und um mehr Vergleichsmöglichkeiten zu erhalten, haben wir neue (Cyclooctatetraenyl)(cyclopentadienyl)lanthanoid-Derivate mit sterisch anspruchsvoller substituierten Cyclopentadienyl-Liganden, wie (Ethyltetramethylcyclopentadienyl), (Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl) und (Pentaphenylcyclopentadienyl) synthetisiert und die Struktur von zwei dieser Verbindungen röntgenographisch aufgeklärt.

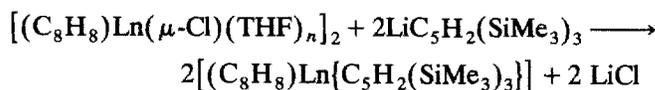
2. Ergebnisse und Diskussion

(Cyclooctatetraenyl)lanthanoidchloride lassen sich nach der Methode von Streitwieser in 50–80% Ausbeute durch äquimolare Reaktion von Lanthanoidtrichloriden mit Kaliumcyclooctatetraendiid herstellen [6,7]. Ihre Umsetzung mit $\text{NaC}_5\text{Me}_4\text{Et}$, $\text{LiC}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3$ und NaC_5Ph_5 in THF führt zu den gemischten Sandwich-Komplexen $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Ln}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})(\text{THF})_x]$, $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Ln}\{\text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3\}]$ und $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Pr}(\text{C}_5\text{Ph}_5)]$.

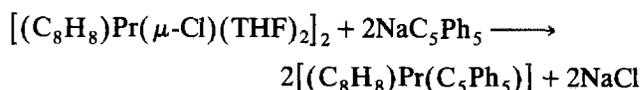


Ln = Y **1**, La **2**, Nd **3**, Sm **4**, Gd **5**, $x = 1$;

Ln = Tm **6**, Lu **7**, $x = 0$



Ln = Pr **8**, Dy **9**



10

Die zehn neuen luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen zeigen die charakteristischen Farben der $[\text{COT Ln}]^+$ -Kationen ihrer Zentralatome. Während **1** und **3–7** aus *n*-Hexan kristallisieren, gelingt die Isolierung von **2** und **8–10** am besten aus Toluol bzw. THF. Die Komplexe **1–5** enthalten koordiniertes THF, das sich aber durch mehrstündiges Trocknen im Ölpumpenvakuum entfernen läßt.

Vergleicht man die Ethyltetramethylcyclopentadienyl-Derivate **1–7** mit den Komplexen $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Ln}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})(\text{THF})_x]$ [8] und $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Ln}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{THF})_x]$ [9,10] mit jeweils dem gleichen Lanthanoid als Zentralatom, so zeigt sich, daß erwartungsgemäß mit zunehmender Alkylierung am Fünfring die Löslichkeit in unpolaren Lösemitteln zunimmt. Beispielsweise ist $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Lu}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})]$ in *n*-Hexan nahezu unlöslich, während sich $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Lu}(\text{C}_5\text{Me}_5)]$ und **7** bequem aus diesem Lösemittel kristallisieren lassen.

Die Zusammensetzungen von **1–10** werden aus massenspektrometrischen, spektroskopischen und elementaranalytischen Befunden bestätigt. Die Massenspektren zeigen den Molpeak bzw. den Molpeak ohne THF sowie weitere charakteristische Metall-Ligand-Fragmente. Die hohe Stabilität von Sm^{2+} -Fragmenten bewirkt, daß im Massenspektrum des Samarium-Komplexes **4** im Vergleich zu denen der Homologen **1–3** und **5–7** als Basispeak das Kation $[\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})]^+$ auftritt (Tabelle 1).

In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der diamagnetischen Verbindungen **1**, **2** und **7** treten die Signale für die Wasserstoff- und Kohlenstoffatome der koordinierten Liganden in den erwarteten Bereichen auf,

TABELLE 1. Ausgewählte massenspektrometrische Fragmente (Intensitäten in % zum Basispeak in Klammern) der Verbindungen **1–7**

Nr.	Ln	Temp. [°C]	$[\text{M}^+]^a$	$[\text{M}^+ - \text{Me}]$	$[\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_8]$	$[\text{M}^+ - \text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}]$
2	La	180	392(45)	377(3)	288(–)	243(100)
3	Nd ¹⁴²	70	395(22)	380(4)	291(2)	246(100)
4	Sm ¹⁵²	80	405(22)	390(–)	301(100)	256(6)
5	Gd ¹⁵⁸	90	411(89)	396(25)	307(1)	262(100)
1	Y	80	342(100)	327(43)	238(–)	193(90)
6	Tm	25	422(100)	407(72)	318(16)	273(87)
7	Lu ¹⁷⁵	25	428(100)	413(69)	324(3)	279(63)

^a Molpeak immer ohne koordiniertes THF.

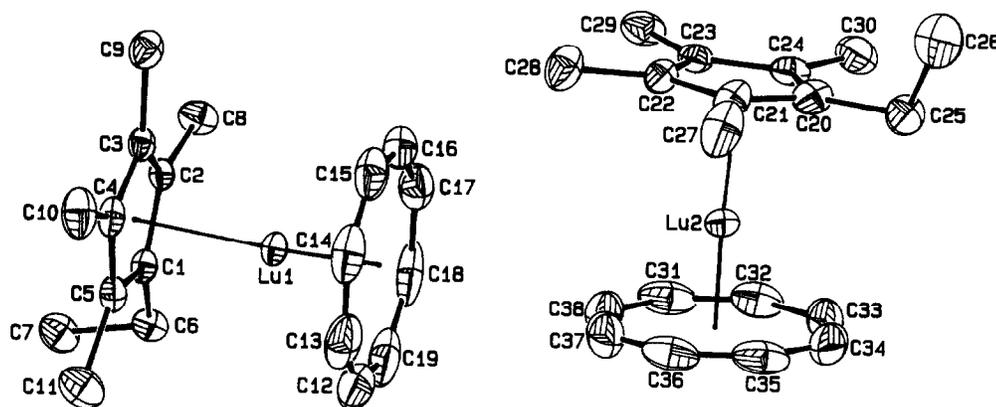
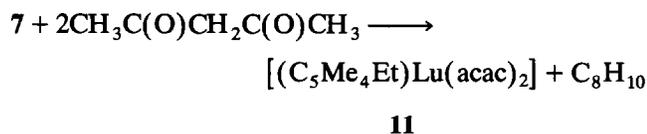


Abb. 1. ORTEP Darstellung [11] von **7** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) (Standardabweichungen in Klammern; Cp und COT beschreiben die Mittelpunkte der Ringe): Lu(1)–Cp(1) 220.4(3), Lu(1)–C(1) 250.4(6), Lu(1)–C(2) 250.7(6), Lu(1)–C(3) 251.3(6), Lu(1)–C(4) 251.7(5), Lu(1)–C(5) 250.4(6), Lu(1)–COT(1) 163.6(3), Lu(1)–C(12) 242.6(9), Lu(1)–C(13) 243.4(8), Lu(1)–C(14) 242.6(8), Lu(1)–C(15) 243.6(8), Lu(1)–C(16) 245.1(8), Lu(1)–C(17) 245.3(8), Lu(1)–C(18) 243.3(8), Lu(1)–C(19) 242.7(9), Lu(2)–Cp(2) 220.4(4), Lu(2)–C(20) 250.9(7), Lu(2)–C(21) 253.0(7), Lu(2)–C(22) 251.5(6), Lu(2)–C(23) 251.0(6), Lu(2)–C(24) 250.2(7), Lu(2)–COT(2) 161.3(4), Lu(2)–C(31) 244.1(8), Lu(2)–C(32) 241.7(8), Lu(2)–C(33) 241.5(8), Lu(2)–C(34) 241.4(8), Lu(2)–C(35) 241.6(8), Lu(2)–C(36) 242.2(8), Lu(2)–C(37) 242.4(9), Lu(2)–C(38) 242.8(9); COT(1)–Lu(1)–Cp(1) 176.60(18), COT(2)–Lu(2)–Cp(2) 177.45(16).

während die ^1H - und ^{13}C -Resonanzen der Komplexe **4**, **8** und **9** durch den Paramagnetismus des zentralen Lanthanoidions zu ungewöhnlichen Frequenzen verschoben sind. So liegen beispielsweise die Signale für die Protonen im ^1H -NMR-Spektrum vom Praseodym-Komplex **8** zwischen 35.7 ppm und -12.2 ppm, während sich der Signalbereich der Kohlenstoff-Atome im ^{13}C -NMR zwischen 299 ppm und -10.1 ppm erstreckt. Die Zuordnung der Signale erfolgt durch Integration und Linienbreite.

Eine in Analogie zur Synthese von $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Y}(\text{acac})_2]$ [7] in *n*-Hexan durchgeführte 1:2-Umsetzung von **7** mit Acetylaceton liefert in 57% Ausbeute Bis(acetylacetonato)(ethyltetramethylcyclopentadienyl)lutetium (**11**):



Der Monocyclopentadienyl-Komplex **11** bildet farblose Kristalle, die sich massenspektrometrisch, spektroskopisch und elementaranalytisch eindeutig charakterisieren lassen. Sein Massenspektrum enthält neben dem Molpeak als intensivstes Metall-Ligand-Fragment $[\text{Lu}(\text{acac})_2]^+$. Die luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindung ist bei $81^{\circ}\text{C}/0.1$ mbar gut sublimierbar.

3. Molekülstruktur von **7** und **11**

Die Röntgenstrukturanalyse von **7** zeigt zwei Monomere in einer asymmetrischen Einheit (Abb. 1). In dem gemischten Sandwich-Komplex ist das Lutetiumion η^8 an den Cyclooctatetraenylring und η^5 an den Ethyltetramethylcyclopentadienylring gebunden. Die aromatischen Liganden sind mit Abweichungen aus der Ringebene innerhalb der Fehlergrenzen planar. Der Winkel zwischen den Ringmittelpunkten und dem Schweratom beträgt $176.6(2)^{\circ}$ bzw. $177.4(2)^{\circ}$, wobei

TABELLE 2. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) gemischter Sandwich-Komplexe des Lutetiums (Cp und COT beschreiben die Mittelpunkte der Ringe)

Komplex	$d(\text{Lu}-\text{COT})$	$d(\text{Lu}-\text{Cp})$	$\angle(\text{COT}-\text{Lu}-\text{Cp})$
$[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Lu}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})]^{\text{a}}$ [8]	162.2	221.2	176.3
	164.5	223.1	175.4
$[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Lu}(\text{C}_5\text{Me}_5)]$ [9]	163.4	222.8	172.9
7 ^a	163.6	220.4	176.60
	161.3	220.4	177.45
$[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Lu}(\text{C}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_3)]$ [12]	164.5	225.7	167.6

^a Nicht kongruente Moleküle in einer asymmetrischen Einheit.

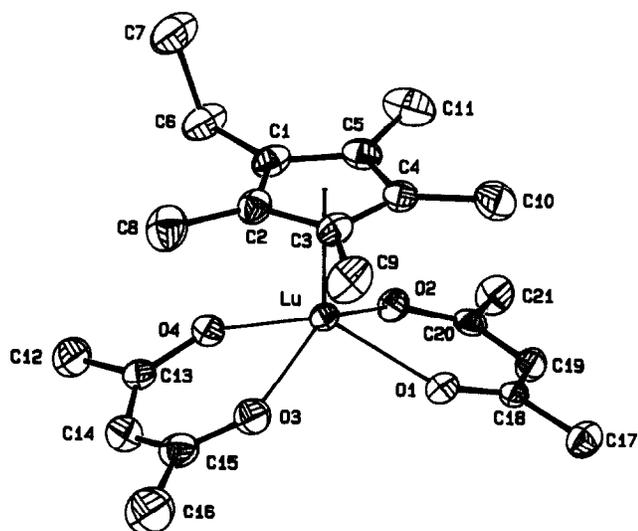


Abb. 2. ORTEP Darstellung [11] von **11** im Kristall (Schwingungselipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) (Standardabweichungen in Klammern; Cp und COT beschreiben die Mittelpunkte der Ringe): Lu–Cp 227.6(2), Lu–C(1) 256.8(4), Lu–C(2) 255.8(4), Lu–C(3) 255.6(4), Lu–C(4) 258.3(4), Lu–C(5) 259.2(4), Lu–O(1) 217.8(2), Lu–O(2) 217.6(2), Lu–O(3) 219.1(2), Lu–O(4) 218.9(2), O(1)–C(18) 126.7(4), C(18)–C(19) 136.6(5), C(19)–C(20) 141.8(5), O(2)–C(20) 127.3(4), O(3)–C(15) 126.8(5), C(14)–C(15) 139.2(6), C(13)–C(14) 138.4(6), O(4)–C(13) 127.4(4); Cp–Lu–O(1) 108.8(1), Cp–Lu–O(2) 111.2(1), Cp–Lu–O(3) 110.8(1), Cp–Lu–O(4) 111.6(1), O(1)–Lu–O(2) 79.10(8), O(1)–Lu–O(3) 88.4(1), O(1)–Lu–O(4) 139.6(1), O(2)–Lu–O(3) 137.9(1), O(2)–Lu–O(4) 85.7(1), O(3)–Lu–O(4) 78.4(1).

die Öffnung zum benachbarten Cyclooctatetraenylring weist. Ebenso wie diese Winkel entsprechen die Abstände des Lutetiumions zu den Zentren des Fünf- und Achtringes mit $d(\text{Lu}–\text{Cp}) = 220.4$ pm und $d(\text{Lu}–\text{COT}) = 163.6$ pm bzw. 161.3 pm denen in den gemischten Sandwich-Verbindungen $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Lu}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})]$ [8], $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Lu}(\text{C}_5\text{Me}_5)]$ [9] und $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Lu}(\text{C}_5(\text{CH}_2\text{Ph})_5)]$ [12] (Tabelle 2). Aufgrund einer Differenz von 1.3 pm bis 2.8 pm zwischen dem minimalen und dem maximalen Lu–C-Abstand des jeweiligen Ringes ist die senkrechte Projektion des Schweratoms auf die Cyclooctatetraenyl- und Cyclopentadienylebene gegenüber den Ringzentren verschoben.

Eine von **11** durchgeführte Einkristallstrukturanalyse bestätigt eine Molekülstruktur, bei der an das zentrale Lutetiumion ein η^5 -gebundener Ethyltetramethylcyclopentadienylring und zwei zweizählige Acetylacetonato-Liganden koordiniert sind (Abb. 2). Betrachtet man den Mittelpunkt des Fünfringes als das Zentrum des Liganden, so ergibt sich insgesamt für **11** eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie. Auch in **11** ist der Cyclopentadienyl-Ligand mit einer maximalen Abweichung aus der Ringebene innerhalb der Fehlergrenzen planar, und als Folge

einer Differenz zwischen dem kürzesten und dem längsten Lu–C-Abstand von 3.6 pm steht das Lanthanoidion nicht mehr über dem Mittelpunkt des Cyclopentadienylringes. Die Entfernung des Lutetiums zum Zentrum des Cyclopentadienylringes beträgt 227.6(2) pm, der durchschnittliche Lu–C-Abstand liegt bei 257.1(4) pm. Der gemittelte Abstand des Lu^{3+} -Ions zu den Sauerstoffatomen der Acetylacetonato-Liganden ($\bar{d}(\text{Lu}–\text{O}) = 218.4(2)$ pm) ist ebenso wie der gemittelte Bindungswinkel des Lutetiums zu den beiden Sauerstoffatomen eines chelatisierenden Liganden ($\angle(\text{O}–\text{Lu}–\text{O}) = 78.8(1)^{\circ}$) mit denen im $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Yb}(\text{acac})]$ ($\bar{d}(\text{Yb}–\text{O}) = 218.7(5)$ pm, $\angle(\text{O}–\text{Yb}–\text{O}) = 80.0(2)^{\circ}$) [13] nahezu konsistent. Die von den Atomen Lu, O(1), O(2), C(18), C(19) und C(20) sowie Lu, O(3), O(4), C(13), C(14) und C(15) gebildeten Sechsringe sind mit der größten Abweichung von 7.6(4) pm und 2.1(5) pm aus der Ringebene planar.

4. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter gereinigtem Argon mittels Schlenk- und Vakuum-Techniken durchgeführt. Die Lösemittel wurden mit Natrium getrocknet und unter Argon abdestilliert, um sie dann direkt zu verwenden. Die benötigten (Cyclooctatetraenyl)-lanthanoidchloride [6,7], $\text{LiC}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3$ [14] und NaC_5Ph_5 [15] ließen sich nach bekannten Literaturmethoden herstellen. Natrium-ethyltetramethylcyclopentadienid wurde durch Umsetzung von Natriumamid mit Ethyltetramethylcyclopentadien in THF bei Raumtemperatur in 80% Ausbeute erhalten. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte aus gesättigten Lösungen an einem Bruker AM 270 mit Meßfrequenzen von 270 MHz (^1H) und 67.89 MHz (^{13}C) bei 25°C. Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden an einem Varian MAT-311 mit 70 eV Elektronenstoßenergie durchgeführt. Die Ermittlung der Elementaranalysen erfolgte an einem Gerät des Typs Perkin-Elmer 240C CHN-Analysator.

4.1. (Cyclooctatetraenyl)(ethyltetramethylcyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)yttrium(III) (1)

Zu einer Suspension von 1.47 g (2.4 mmol) $[(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Y}(\mu\text{-Cl})(\text{THF})_2]_2$ in 50 ml THF werden bei Raumtemperatur unter Rühren portionsweise 0.84 g (4.9 mmol) $\text{NaC}_5\text{Me}_4\text{Et}$ gegeben. Nach 12 h Rühren wird die gelbe Suspension im Vakuum vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wird mit 40 ml *n*-Hexan extrahiert, die filtrierte, klare Lösung auf 30 ml eingengt und zur Kristallisation bei -25°C aufbewahrt. Ausbeute 0.40 g (20%) farblose Kristalle. Schmp.: $121^{\circ}\text{C}/0.1$ mbar (Zers.). Analysen; gef.: C, 66.54; H, 7.95. $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{OY}$ (1) ber.: C, 66.66; H, 8.03%. $^1\text{H-NMR}$

(C₆D₆, 270 MHz): δ : 6.31 (s, 8H, C₈H₈); 3.48 (m, 4H, THF); 2.02 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.5$ Hz, 2H, CH₂CH₃); 1.68 (s, 6H, CH₃); 1.64 (s, 6H, CH₃); 1.36 (m, 4H, THF); 0.82 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.5$ Hz, 3H, CH₂CH₃). ¹³C-NMR (C₆D₆, 67.89 MHz): δ : 123.4 (C₅Et); 116.5 (C₅Me); 115.5 (C₅Me); 94.7 (d, $^1J(^{89}\text{Y}, ^{13}\text{C}) = 2.8$ Hz, C₈H₈); 68.2 (THF); 25.7 (THF); 18.2 (CH₂CH₃); 16.4 (CH₂CH₃); 10.0 (CH₃); 9.7 (CH₃).

4.2. (Cyclooctatetraenyl)(ethyltetramethylcyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)lanthan(III) (2)

Analog 1 aus 1.38 g (1.6 mmol) [(C₈H₈)La(μ -Cl)(THF)₂]₂ und 0.26 g (3.3 mmol) NaC₅Me₄Et; die Produktisolierung erfolgt jedoch aus Toluol. Ausbeute 0.24 g (16%) weißes Pulver. Schmp.: 156°C/0.1 mbar (Zers.). Analysen: gef.: C, 59.33; H, 7.20. C₂₃H₃₃LaO (2) ber.: C, 59.48; H, 7.16%. ¹H-NMR (THF-D₈, 270 MHz): δ : 6.05 (s, 8H, C₈H₈); 2.31 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz, 2H, CH₂CH₃); 1.84 (s, 6H, CH₃); 1.80 (s, 6H, CH₃); 0.84 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.4$ Hz, 3H, CH₂CH₃). ¹³C-NMR (THF-D₈, 67.89 MHz): δ : 125.1 (C₅Et); 118.3 (C₅Me); 117.5 (C₅Me); 96.3 (C₈H₈); 19.9 (CH₂CH₃); 16.2 (CH₂CH₃); 11.1 (CH₃); 10.9 (CH₃).

4.3. (Cyclooctatetraenyl)(ethyltetramethylcyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)neodym(III) (3)

Analog 1 aus 0.54 g (0.8 mmol) [(C₈H₈)Nd(μ -Cl)(THF)₂]₂ und 0.26 g (1.5 mmol) NaC₅Me₄Et. Ausbeute 0.29 g (41%) grüne Kristalle. Schmp.: 140°C/0.1 mbar (Zers.). Analysen: gef.: C, 58.72; H, 7.13. C₂₃H₃₃NdO (3) ber.: C, 58.81; h, 7.08%.

4.4. (Cyclooctatetraenyl)(ethyltetramethylcyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)samarium(III) (4)

Analog 1 aus 1.02 g (1.4 mmol) [(C₈H₈)Sm(μ -Cl)(THF)₂]₂ und 0.48 g (2.8 mmol) NaC₅Me₄Et. Ausbeute 0.38 g (29%) dunkelrote Kristalle. Schmp.: 117°C/0.1 mbar (Zers.). Analysen: gef.: C, 58.03; H, 6.97. C₂₃H₃₃OSm (4) ber.: C, 58.05; H, 6.99%. ¹H-NMR (C₆D₆, 270 MHz): δ : 9.94 (s, 8H, C₈H₈); 5.26 (m, 4H, THF); 2.58 (m, 4H, THF); 1.30 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$ Hz, 2H, CH₂CH₃); 0.67 (s, 6H, CH₃); 0.59 (s, 6H, CH₃); 0.25 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.3$ Hz, 3H, CH₂CH₃). ¹³C-NMR (C₆D₆, 67.89 MHz): δ : 115.6 (C₅Et); 109.8 (C₅Me); 108.7 (C₅Me); 81.2 (C₈H₈); 77.5 (THF); 27.3 (THF); 26.3 (CH₂CH₃); 19.1 (CH₃); 18.7 (CH₃); 10.5 (CH₂CH₃).

4.5. (Cyclooctatetraenyl)(ethyltetramethylcyclopentadienyl)(tetrahydrofuran)gadolinium(III) (5)

Analog 1 aus 1.37 g (1.9 mmol) [(C₈H₈)Gd(μ -Cl)(THF)₂]₂ und 0.64 g (3.7 mmol) NaC₅Me₄Et. Ausbeute 0.71 g (40%) farblose Kristalle. Subl.: 81°C/0.1

mbar (Zers.). Analysen: gef.: C, 57.28; H, 6.80. C₂₃H₃₃GdO (5) ber.: C, 57.22; H, 6.89%.

4.6. (Cyclooctatetraenyl)(ethyltetramethylcyclopentadienyl)thulium(III) (6)

Analog 1 aus 0.91 g (1.2 mmol) [(C₈H₈)Tm(μ -Cl)(THF)₂]₂ und 0.41 g (2.4 mmol) NaC₅Me₄Et. Ausbeute 0.25 g (25%) gelbe Kristalle. Schmp.: 75°C/0.1 mbar (Zers.). Analysen: gef.: C, 54.10; H, 5.91. C₁₉H₂₅Tm (6) ber.: C, 54.03; H, 5.97%.

4.7. (Cyclooctatetraenyl)(ethyltetramethylcyclopentadienyl)lutetium(III) (7)

Analog 1 aus 1.63 g (2.1 mmol) [(C₈H₈)Lu(μ -Cl)(THF)₂]₂ und 0.73 g (4.2 mmol) NaC₅Me₄Et. Ausbeute 0.81 g (45%) farblose Kristalle. Schmp.: 73°C/0.1 mbar (Zers.). Analysen: gef.: C, 53.20; H, 5.81. C₁₉H₂₅Lu (7) ber.: C, 53.27; H, 5.88%. ¹H-NMR (C₆D₆, 270 MHz): δ : 6.25 (s, 8H, C₈H₈); 2.05 (q, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.5$ Hz, 2H, CH₂CH₃); 1.67 (s, 6H, CH₃); 1.66 (s, 6H, CH₃); 0.83 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.5$ Hz, 3H, CH₂CH₃). ¹³C-NMR (C₆D₆, 67.89 MHz): δ : 122.0 (C₅Et); 115.1 (C₅Me); 114.4 (C₅Me); 93.4 (C₈H₈); 18.5 (CH₂CH₃); 16.5 (CH₂CH₃); 10.1 (CH₃); 9.8 (CH₃).

4.8. (Cyclooctatetraenyl)(tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl)praseodym(III) (8)

Zu 0.73 g (0.9 mmol) [(C₈H₈)Pr(μ -Cl)(THF)₂]₂ in 50 ml THF werden bei Raumtemperatur unter Rühren 7.0 ml (1.6 mmol) einer 0.23 m Lösung von LiC₅H₂(SiMe₃)₃ in THF getropft. Nach 20 h Rühren wird im Vakuum das Lösemittel abgezogen und der verbleibende ölige Rückstand mit 50 ml Toluol extrahiert. Die klare Lösung wird abdekantiert, auf 10 ml eingengt und auf -25°C gekühlt. Ausbeute 0.70 g (83%) gelb-grüne Kristalle. Schmp.: 150°C. Analysen: gef.: C, 50.20; H, 7.24. C₂₂H₃₇PrSi₃ (8) ber.: C, 50.17; H, 7.08%. ¹H-NMR (C₆D₆, 270 MHz): δ : 35.7 ($\nu_{1/2} = 370$ Hz, C₅H₂); -8.3 ($\nu_{1/2} = 8$ Hz, SiMe₃); -8.2 ($\nu_{1/2} = 8$ Hz, SiMe₃); -12.2 ($\nu_{1/2} = 71$ Hz, C₈H₈). ¹³C-NMR (C₆D₆, 67.89 MHz, 52°C): δ : 299 (C₅H₂(SiMe₃)₃); 279 (C₅H₂(SiMe₃)₃); 260 (C₅H₂(SiMe₃)₃); 191 (C₈H₈); -6.8 (SiMe₃); -10.1 (SiMe₃). MS (70 eV, 40°C): m/z (%) = 526 (12) [M⁺]; 511 (1) [M⁺ - Me]; 422 (2) [M⁺ - C₈H₈]; 282 (13) [C₅H₃(SiMe₃)₃⁺]; 245 (1) [(C₈H₈)Pr⁺]; 104 (12) [C₈H₈⁺]; 73 (100) [SiMe₃⁺] und weitere Fragmente.

4.9. (Cyclooctatetraenyl)(tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl)dysprosium(III) (9)

Analog 8 aus 1.21 g (1.6 mmol) [(C₈H₈)Dy(μ -Cl)(THF)₂]₂ und 14.0 ml (3.2 mmol) einer 0.23 m Lösung von LiC₅H₂(SiMe₃)₃ in THF. Ausbeute 0.90 g (51%)

gelbes Pulver. Schmp.: 150°C. Analysen: gef.: C, 45.04; H, 6.77. $C_{22}H_{37}DySi_3$ (**9**) ber.: C, 48.19; H, 6.80%. 1H -NMR (C_6D_6 , 270 MHz): δ : 129 ($\nu_{1/2} = 2050$ Hz, C_8H_8); 56 ($\nu_{1/2} = 5080$ Hz, C_5H_2); 13.4 ($\nu_{1/2} = 470$ Hz, $SiMe_3$); -6.6 ($\nu_{1/2} = 510$ Hz, $SiMe_3$). MS (70 eV, Dy^{164} , 45°C): m/z (%) = 549 (100) [M^+]; 533 (26) [$M^+ - Me$]; 476 (2) [$M^+ - SiMe_3$]; 445 (15) [$M^+ - C_8H_8$]; 282 (14) [$C_5H_3(SiMe_3)_3^+$]; 268 (18) [$(C_8H_8)Dy^+$]; 104 (11) [$C_8H_8^+$]; 73 (35) [$SiMe_3^+$] und weitere Fragmente.

4.10. (Cyclooctatetraenyl)(pentaphenylcyclopentadienyl)-praseodym(III) (**10**)

Zu einer Suspension von 1.30 g (1.5 mmol) [$(C_8H_8)Pr(\mu-Cl)(THF)_2$] $_2$ in 100 ml THF werden langsam 18 ml (3.2 mmol) einer 0.18 m Lösung von NaC_5Ph_5 in THF gegeben. Nach 16 h Rühren wird absetzen gelassen und die THF-Lösung abdekantiert. Dann wird die Lösung auf 15 ml im Vakuum eingengt, erneut von festem Rückstand abdekantiert und zur

Kristallisation bei -20°C aufbewahrt. Nach einer Woche haben sich gelbe Kristalle gebildet, die aus THF/Toluol (1:10) umkristallisiert werden. Ausbeute 0.57 g (27%) gelbes Pulver. Schmp.: > 400°C. Analysen: gef.: C, 73.77; H, 5.22. $C_{43}H_{33}Pr$ (**10**) ber.: C, 74.78; H, 4.82%. MS (70 eV, 300°C): m/z (%) = 690 (100) [M^+]; 586 (5) [$M^+ - C_8H_8$]; 446 (25) [$C_5Ph_5^+$]; 245 (41) [$(C_8H_8)Pr^+$] und weitere Fragmente.

4.11. Bis(acetylacetonato)(ethyltetramethylcyclopentadienyl)lutetium(III) (**11**)

Zu einer Lösung von 1.37 g (3.2 mmol) **7** in 40 ml *n*-Hexan werden bei Raumtemperatur unter Rühren langsam 0.64 g (6.4 mmol) Acetylaceton getropft. Nach 12 h Rühren wird die klare Lösung zur Kristallisation bei -25°C aufbewahrt. Ausbeute 0.95 g (57%) farblose Kristalle. Subl.: 81°C/0.1 mbar. Analysen; gef.: C, 48.23; H, 5.95. $C_{21}H_{31}LuO_4$ (**11**) ber.: C, 48.28; H, 5.98%. 1H -NMR (THF- D_8 , 270 MHz): δ : 5.29 (s, 2H, $CH(C(O)CH_3)_2$), 2.30 (q, $^3J(^1H, ^1H) = 7.5$ Hz, 2H,

TABELLE 3. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von **7** und **11**

Komplex	7	11
Summenformel	$C_{19}H_{25}Lu$	$C_{21}H_{31}LuO_4$
Molmasse, g mol $^{-1}$	428.38	522.45
Kristallgröße, mm	0.1 × 0.2 × 0.2	0.2 × 0.2 × 0.3
Gitterkonstanten ^a , pm bzw.°	$a = 990.4(5)$ $b = 1228.2(5)$ $c = 2757.5(16)$ $\beta = 93.92(4)$	$a = 957.3(3)$ $b = 1064.5(2)$ $c = 1068.3(2)$ $\alpha = 94.19(12)$ $\beta = 96.37(17)$ $\gamma = 96.71(16)$
Zellvolumen ^a , 10 $^{-30}$ m 3	3346(3)	1070.3(4)
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$	triklin, $P\bar{1}$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	8	2
Dichte (berechnet), g cm $^{-3}$	1.701	1.621
Linearer Absorptionskoeffizient, cm $^{-1}$	59.1	44.47
$F(000)$	1680	520
Strahlung, pm	Mo-K α , $\lambda = 71.069$	Mo-K α , $\lambda = 71.069$
Monochromator	Graphitkristall	Graphitkristall
Meßtemperatur, K	165	165
Meßbereich, °	$4 < 2\theta < 50$	$4 < 2\theta < 50$
h, k, l Grenzen	$-11 \rightarrow 0, -14 \rightarrow 0,$ $-32 \rightarrow 32$	$-11 \rightarrow 11, -0 \rightarrow 12,$ $-12 \rightarrow 12$
Abtastmodus	$\omega - 2\theta$	$\omega - 2\theta$
Abastwinkel, °	$(0.60 + 0.35 \tan \theta)$	$(0.60 + 0.35 \tan \theta)$
Apertur, mm	2.0	2.0
Zahl der gemessenen Reflexe	5750	3915
Zahl der unabhängigen Reflexe	5436 ($R_{int} = 0.0205$)	3694 ($R_{int} = 0.0137$)
Zahl der beobachteten Reflexe	4669 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	3586 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
maximaler shift/error (Δ/σ)	0.000	-0.001
Restelektronendichte, e \AA^{-3}	max. 2.554, min. -1.958	max. 0.686, min. -1.27
Anzahl der verfeinerten Parameter	361	235
$R = \sum \ F_o\ - \ F_c\ / \sum \ F_o\ $	0.0385	0.0230
$R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$	0.0284	0.0236
$w =$	$1/\sigma^2(F_o) + 0.00001(F_o)$	$1/\sigma^2(F_o) + 0.00001(F_o)$

^a Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

CH_2CH_3); 1.86 (s, 12H, $\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2$); 1.83 (s, 6H, C_5CH_3); 1.80 (s, 6H, C_5CH_3); 0.89 (t, 3H, CH_2CH_3). ^{13}C -NMR (THF- D_8 , 67.89 MHz): δ : 190.6 ($\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2$); 121.9 (C_5Et); 115.5 (C_5Me); 114.5 (C_5Me); 101.7 ($\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2$); 27.6 ($\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2$); 19.6 (CH_2CH_3); 15.9 (CH_2CH_3); 10.7 (C_5CH_3); 10.5 (C_5CH_3). MS (70 eV, Lu^{175} , 25°C): m/z (%) = 522 (14) [M^+]; 373 (100 [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$]); 150 (11) [$\text{C}_5\text{Me}_4\text{EtH}^+$]; 100 (3) [$\text{CH}_2\{\text{C}(\text{O})\text{CH}_3\}_2^+$] und weitere Fragmente.

4.12. Röntgenstrukturanalyse von 7 und 11

Geeignete Einkristalle von 7 und 11 wurden auf ein Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer, das durch einen

TABELLE 4. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (\AA^2) von 7 mit Standardabweichungen in Klammern ($B_{\text{eq}} = 8\pi^2/3 \sum_i \Sigma_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$).

Atom	x	y	z	B_{eq}
Lu1	0.05287(3)	0.12351(2)	0.64374(1)	2.75
Lu2	0.45055(3)	0.13082(2)	0.86334(1)	3.08
C1	-0.1501(7)	0.0881(5)	0.5867(2)	2.80
C2	-0.0680(6)	-0.0046(5)	0.5848(2)	2.60
C3	0.0528(6)	0.0252(5)	0.5638(2)	2.70
C4	0.0454(6)	0.1359(6)	0.5525(2)	3.46
C5	-0.0802(7)	0.1760(5)	0.5668(2)	3.27
C6	-0.2915(6)	0.0926(5)	0.6031(2)	3.36
C7	-0.4000(7)	0.0797(6)	0.5607(3)	4.45
C8	-0.1040(7)	-0.1174(5)	0.6032(2)	3.99
C9	0.1662(7)	-0.0485(6)	0.5525(2)	4.18
C10	0.1513(8)	0.1996(7)	0.5274(3)	5.51
C11	-0.1353(8)	0.2901(6)	0.5595(3)	5.29
C12	0.0300(16)	0.2736(10)	0.6998(4)	7.76
C13	0.1587(17)	0.2844(8)	0.6812(4)	7.73
C14	0.2615(11)	0.2145(11)	0.6713(3)	6.53
C15	0.2859(9)	0.1058(10)	0.6772(3)	5.94
C16	0.2199(10)	0.0223(8)	0.6956(3)	5.32
C17	0.0989(11)	0.0060(7)	0.7149(3)	5.38
C18	-0.0097(12)	0.0729(12)	0.7245(3)	6.99
C19	-0.0407(11)	0.1843(1)	0.7182(3)	7.72
C20	0.6672(7)	0.0362(6)	0.8905(3)	4.06
C21	0.6900(7)	0.827(6)	0.8449(3)	4.41
C22	0.6036(6)	0.0301(6)	0.8097(2)	3.41
C23	0.5272(7)	-0.0494(5)	0.8323(2)	3.52
C24	0.5656(7)	-0.0466(6)	0.8831(3)	3.65
C25	0.7402(7)	0.0655(7)	0.9382(3)	5.06
C26	0.8764(11)	0.0219(9)	0.9428(4)	9.98
C27	0.7894(8)	0.1808(8)	0.8347(3)	6.97
C28	0.5960(8)	0.0506(7)	0.7559(2)	5.40
C29	0.4249(7)	-0.1267(6)	0.8081(3)	4.87
C30	0.5175(8)	-0.1198(6)	0.9217(3)	5.30
C31	0.2038(8)	0.1243(8)	0.8543(4)	6.17
C32	0.2398(9)	0.1128(7)	0.9019(4)	5.69
C33	0.3288(13)	0.1630(10)	0.9349(3)	7.36
C34	0.4307(11)	0.2503(10)	0.9320(4)	7.22
C35	0.4695(9)	0.3158(7)	0.8928(5)	6.29
C36	0.4307(9)	0.3233(7)	0.8451(4)	5.89
C37	0.3352(11)	0.2704(9)	0.8141(3)	6.32
C38	0.2458(10)	0.1915(9)	0.8178(3)	6.14

TABELLE 5. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (\AA^2) von 11 mit Standardabweichungen in Klammern ($B_{\text{eq}} = 8\pi^2/3 \sum_i \Sigma_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$).

Atom	x	y	z	B_{eq}
Lu	0.16468(2)	0.20948(2)	0.19803(1)	1.71
O1	0.1563(3)	0.0032(2)	0.1740(2)	2.20
O2	0.1619(3)	0.1785(2)	-0.0063(2)	2.33
O3	0.0148(3)	0.1851(3)	0.2284(2)	3.03
O4	0.0294(3)	0.3577(2)	0.1566(2)	2.65
C1	0.3644(4)	0.3953(4)	0.2558(4)	2.07
C2	0.3294(4)	0.3510(4)	0.3713(4)	2.16
C3	0.3688(4)	0.2272(4)	0.3776(3)	2.15
C4	0.4303(4)	0.1967(4)	0.2670(4)	2.21
C5	0.4280(4)	0.2993(4)	0.1925(4)	2.29
C6	0.3459(5)	0.5243(4)	0.2141(4)	3.00
C7	0.4681(5)	0.6249(4)	0.2715(5)	3.58
C8	0.2601(5)	0.4234(4)	0.4688(4)	3.42
C9	0.3489(5)	0.1412(4)	0.4813(4)	4.12
C10	0.4942(5)	0.0777(5)	0.2372(5)	3.80
C11	0.4878(5)	0.3075(5)	0.0676(4)	4.34
C12	-0.1279(5)	0.5120(4)	0.1520(5)	3.92
C13	-0.0742(4)	0.3982(4)	0.2059(4)	2.14
C14	-0.1341(5)	0.3439(4)	0.3048(4)	3.53
C15	-0.0859(5)	0.2445(4)	0.3686(4)	2.69
C16	-0.1533(6)	0.2041(5)	0.4831(5)	5.64
C17	0.1793(4)	-0.2088(4)	0.1083(4)	2.96
C18	0.1730(4)	-0.0730(3)	0.0812(4)	1.74
C19	0.1835(4)	-0.0410(4)	-0.0395(4)	2.30
C20	0.1755(4)	0.0823(4)	-0.0805(3)	1.88
C21	0.1834(4)	0.1056(4)	-0.2160(3)	3.03

Mikro-VAX II Computer kontrolliert und mit einer Tieftemperaturanlage ausgestattet ist, aufgebracht. Die Gitterparameter wurden durch "Kleinste-Quadrate"-Anpassung an die 2θ -Werte von 25 Reflexen im Bereich $18^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ bestimmt. Ein Intensitätsverlust von 3.2% innerhalb von 90.6 h bei 7 und von 1.7% innerhalb von 52.4 h bei 11 machte eine Decay-Korrektur (7: min.: 1.000, max.: 1.016; 11: min.: 1.000, max.: 1.009) nötig. Bei 7 wurde eine Psican-Korrektur (min. 76.64%, max. 99.95%) vorgenommen. Die Rohdatensätze von 7 und 11 wurden auf Lorenz- und Polarisationskorrektur korrigiert. Eine dreidimensionale Pattersonsynthese ergab die Schweratomposition. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die H-Atome mit konstanten Bindungslängen ($d(\text{C}-\text{H}) = 95$ pm) berechnet. Eine durchgeführte Absorptionskorrektur (DIFABS: 7: min.: 0.834, max.: 1.152, ϕ : 0.985; 11: min.: 0.907, max.: 1.140, ϕ : 1.008) senkte den R-Wert für 7 auf 3.85% und für 11 auf 2.30% [16]. Aufgrund von Absorptionsproblemen und Abbrucheffekten befindet sich bei 7 eine Restelektronendichte von 2.55 e \AA^{-3} im Abstand von 83 pm zu dem Schweratom Lu(2), die sich auch durch Korrekturen nicht verringern läßt. Die Atomstreu Faktoren für die Schweratome, Sauerstoff und Kohlenstoff wurden aus den Referenzen [17,18] und die des Wasserstoffs aus [19]

entnommen. Die Datenreduktion erfolgte mit dem SDP-Software-Paket [20]. Alle anderen Berechnungen wurden mit SHELX-76 [18] vollzogen. Die Kristallparameter und weitere Daten zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 3 wiedergegeben, Atomlagen und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren in Tabelle 4 und Tabelle 5. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58118, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesminister für Bildung und Wissenschaft (Graduiertenkolleg "Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen") für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 J.E. Cosgriff, G.B. Deacon, B.M. Gatehouse, H. Hemling und H. Schumann, *Austral. J. Chem.*, im Druck.
- 2 W.A. Herrmann, R. Anwender, M. Kleine und W. Scherer, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 1971.
- 3 H. Suhr, C. Oehr, H. Holzschuh, F. Schmaderer, G. Wahl, T. Kruck und A. Kinnen, *Physica C*, 153–155 (1988) 784.
- 4 A. Weber und H. Suhr, *Mod. Phys. Lett.*, B3 (1989) 1001.
- 5 A. Weber, H. Suhr, H. Schumann und R.D. Köhn, *App. Phys.*, A 51 (1990) 520.
- 6 K.O. Hodgson, F. Mares, D.F. Starks und A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 8650.
- 7 A.L. Wayda, *Organometallics*, 2 (1983) 565.
- 8 H. Schumann, M. Glanz, J. Winterfeld und H. Hemling, *J. Organomet. Chem.*, 456 (1993) 77.
- 9 H. Schumann, R.D. Köhn, F.-W. Reier, A. Dietrich und J. Pickardt, *Organometallics*, 8 (1989) 1388.
- 10 H. Schumann, J. Winterfeld, R.D. Köhn, L. Esser, J. Sun und A. Dietrich, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 907.
- 11 C.K. Johnson, *ORTEP-II, Report ORNL-5138*, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1976.
- 12 H. Schumann, C. Janiak, R.D. Köhn, J. Loebel und A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.*, 365 (1989) 137.
- 13 L. Shi, H. Ma, Y. Yu und Z. Ye, *J. Organomet. Chem.*, 339 (1988) 277.
- 14 P. Jutzi und R. Sauer, *J. Organomet. Chem.*, 50 (1973) C29.
- 15 R. Zhang, M. Tsutsui und D.E. Bergbreiter, *J. Organomet. Chem.*, 229 (1982) 109.
- 16 D. Walker und D. Stewart, *Acta Crystallogr., Sect. A* 39 (1983) 159.
- 17 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A* 24 (1968) 321.
- 18 D.T. Cromer und D. Libermann, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 19 R.F. Stewart, E.R. Davidson und W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3175.
- 20 B.A. Frenz, Enraf-Nonius, *SDP-Plus Structure Determination Package*, Version 3.0, Enraf-Nonius, Delft, 1985.
- 21 G.M. Sheldrick, *SHELX 76 Programm for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge, England.