Lösliche Lanthanid-alkoxide mit niedrigen Koordinationszahlen am Metall-Atom

Michael Wedler, John W. Gilje, Ursula Pieper, Dietmar Stalke, Mathias Noltemeyer und Frank T. Edelmann*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 12. Juli 1990

Key Words: Lanthanide alkoxides / Tritox ligand / Neodymium

Soluble Lanthanide Alkoxides with Low Coordination Numbers at the Metal Atom

$\text{Nd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\text{thf})_2$ (**1**) reacts with $t\text{Bu}_3\text{COH}$ (**2**) to give the monomeric lanthanide alkoxide $(\text{tritox})_3\text{Nd}(\text{thf})$ (**3**). The chloro-bridged dimer $[(\text{tritox})_2\text{Nd}(\mu\text{-Cl})\text{thf}]_2$ (**6**) is obtained by

treatment of $\text{NdCl}_3(\text{thf})_2$ (**4**) with $\text{LiOC}t\text{Bu}_3$ (**5**). The structure of **6** has been determined by X-ray crystallography.

Wohldefinierte Metallalkoxide sind von Bedeutung als Vorstufen für reinste Metalloxide. Zur Umwandlung von Alkoxiden in die entsprechenden Metalloxide dienen in erster Linie Thermolyseverfahren wie die Metal-Organic-Chemical-Vapor-Deposition-(MOCVD-)Technik sowie der Sol-Gel-Prozess¹⁾. Auch von den Lanthanid-Elementen (einschließlich Sc, Y und La) sind zahlreiche Alkoxide und Phenolate bekannt²⁾. Einfache Lanthanid(III)-phenolate bilden in der Regel unlösliche Produkte. Monomere, homoleptische Derivate lassen sich in bewährter Weise durch Einführung sperriger Phenolat-Liganden wie 2,6- $t\text{Bu}_2$ -4-X- $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}^-$ (X = H, Me) gewinnen³⁻⁵⁾. Lanthanid(III)-alkoxide liegen sowohl in Lösung als auch im Festkörper stets als Oligomere vor. Zu den wenigen strukturell gesicherten Beispielen gehört das „Neodym(III)-isopropylat“ $\text{Nd}_6(\mu_6\text{-Cl})(\mu_3\text{-O}i\text{Pr})_2(\mu\text{-O}i\text{Pr})_9(\text{O}i\text{Pr})_6$ ⁶⁾. Eine Reihe von Yttrium(III)-alkoxiden leitet sich von der dreikernigen Einheit $\text{Y}_3(\mu_3\text{-OR})(\mu_3\text{-X})(\mu\text{-OR})_3$ (X = O, OR, Cl) ab⁷⁾. Wir berichten hier über die Verwendung des raumerfüllenden $t\text{Bu}_3\text{CO}^-$ - („tritox“-)-Liganden⁵⁻¹⁰⁾ zur Synthese einfacher Lanthanid(III)-alkoxide mit niedrigen Koordinationszahlen (≤ 5) am Metall-Atom¹¹⁾.

Die Reaktion von $\text{Nd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\text{thf})_2$ (**1**) mit drei Äquivalenten $t\text{Bu}_3\text{COH}$ (**2**) liefert das monomere Neodym(III)-alkoxid $(\text{tritox})_3\text{Nd}(\text{thf})$ (**3**) mit 88% Ausbeute. Die himmelblauen Kristalle von **3** schmelzen bei 172°C und sind auch in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan leicht löslich. Zwei stark hochfeldverschobene ^1H -NMR-Signale bei $\delta = -22.73$ und -46.14 zeigen die Anwesenheit eines koordinierten THF-Moleküls an. Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse¹²⁾ erhält man aus Hexan. Es liegt ein monomeres Lanthanid-alkoxid vor, in dem das Neodym-Zentralatom verzerrt tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben ist.

Anders verläuft die Umsetzung von $\text{NdCl}_3(\text{thf})_2$ (**4**) mit $\text{LiOC}t\text{Bu}_3$ (**5**) im Molverhältnis 1:2. Hier erhält man zunächst ein schwerlösliches, hellblaues Produkt der analytischen Zusammensetzung $\text{Li}[(\text{tritox})_2\text{NdCl}_2(\text{thf})_2]$. Durch eine modifizierte „Toluol-Rückfluß-Methode“¹³⁾ läßt sich das koordinierte Lithiumchlorid entfernen, und man erhält in guter Ausbeute (71%) das dimere Chloroalkoxid $[(\text{tritox})_2\text{Nd}(\mu\text{-Cl})\text{thf}]_2$ (**6**).

Durch Umkristallisieren aus Toluol werden große, blauviolette Kristalle erhalten. ^1H -NMR-Signale bei $\delta = -20.47$ und -44.55 sind wiederum koordiniertem THF zuzuordnen. Die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1, Tab. 1) zeigt das Vorliegen eines über Cl verbrückten dimeren Neodym(III)-alkoxids. Die asymmetrische Einheit enthält zwei strukturell nahezu gleiche Moleküle. Beide besitzen ein Inversionszentrum in der Mitte der Nd–Nd-Verbindungsachse. Die Neodym-Atome sind nunmehr fünffach koordiniert. Der zentrale viergliedrige Nd_2Cl_2 -Ring ist planar und besitzt alternierende Nd–Cl-Bindungslängen. Bindungslängen und -winkel in der Nd_2Cl_2 -Einheit ähneln denen im ebenfalls über Chlor-Atome verbrückten $[\eta\text{-}1,3\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{C}_5\text{H}_3]_2\text{Nd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}(\text{thf})_2$ ¹⁴⁾.

Der tritox-Ligand wurde von Wolczanski et al. als sterisches Cyclopentadienyl-Äquivalent in die Übergangsmetallchemie ein-

Abb. 1. Struktur von **6** im Kristall (eines von zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen)

geführt⁵). Auch bei den hier beschriebenen Lanthanid-alkoxiden zeigt sich eine erstaunliche strukturelle Analogie zwischen tritox- und Cyclopentadienyl-Derivaten. Den Titelverbindungen **3** und **6** entsprechen die Cyclopentadienyl-Komplexe $(C_5H_5)_3Nd(thf)^{15}$ und $[(C_5H_5)_2Nd(\mu-Cl)thf]_2^{16}$. So sind etwa die O(tritox)–Nd–O(tritox)-Winkel in **3** (116.5, 117.5 und 120.1°) nahezu gleich den entsprechenden Winkeln zwischen dem Neodym-Atom und den Cyclopentadienyl-Ringmittelpunkten in $(C_5H_5)_3Nd(thf)$ (115.0, 117.1 und 120.5°)¹⁵.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß der tritox-Ligand vorzüglich geeignet ist, nicht nur niedrige Koordinationszahlen an Übergangsmetallen^{8–10} sondern auch an Lanthaniden zu stabilisieren.

Tab. 1. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Winkel [°] von **6**

Molekül 1		Molekül 2	
Nd(1)–Cl(1)	288.3 (1)	Nd(2)–Cl(2)	281.7 (1)
Nd(1)–Cl(1a)	280.8 (1)	Nd(2)–Cl(2a)	286.2 (1)
Nd(1)–O(11)	210.9 (2)	Nd(2)–O(21)	210.8 (2)
Nd(1)–O(12)	209.0 (3)	Nd(2)–O(22)	211.4 (3)
Nd(1)–O(13)	252.9 (2)	Nd(2)–O(23)	252.1 (2)
Cl(1)–Nd(1)–Cl(1a)	74.8 (1)	Cl(2)–Nd(2)–Cl(2a)	74.0 (1)
Nd(1)–O(11)–Cl(1)	163.8 (2)	Nd(2)–O(21)–Cl(2)	166.2 (2)
Nd(1)–O(12)–Cl(1)	174.4 (2)	Nd(2)–O(22)–Cl(2)	168.3 (2)
O(11)–Nd(1)–O(12)	108.9 (1)	O(21)–Nd(2)–O(22)	111.4 (1)
O(11)–Nd(1)–O(13)	93.0 (1)	O(21)–Nd(2)–O(23)	100.3 (1)
O(12)–Nd(1)–O(13)	106.0 (1)	O(22)–Nd(2)–O(23)	94.8 (1)

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\times 10^{-1}$) [pm²] von **6**; äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Molekül 1				
Nd(1)	6126(1)	3573(1)	4703(1)	20(1)
Cl(1)	4601(1)	4349(1)	5665(1)	29(1)
O(11)	7632(2)	3307(2)	4259(1)	28(1)
O(12)	5221(2)	2959(2)	4235(1)	27(1)
O(13)	6787(2)	2306(2)	5641(1)	35(1)
Cl(11)	8679(3)	3300(3)	4084(2)	33(1)
C(12)	8601(3)	4287(3)	3576(2)	38(2)
C(13)	9617(3)	4277(4)	3173(2)	53(2)
C(14)	8269(3)	5295(3)	3853(2)	46(2)
C(15)	7701(3)	4460(3)	3120(2)	47(2)
C(16)	9236(3)	2251(3)	3793(2)	37(2)
C(17)	8880(3)	2257(3)	3135(2)	44(2)
C(18)	8904(3)	1359(3)	4169(2)	45(2)
C(19)	10448(3)	1926(3)	3742(2)	52(2)
C(110)	9196(3)	3363(3)	4724(2)	38(2)
C(111)	10208(3)	3668(4)	4638(2)	53(2)
C(112)	9449(3)	2365(3)	5171(2)	48(2)
C(113)	8397(3)	4092(3)	5130(2)	41(2)
C(120)	4533(3)	2570(3)	3965(2)	28(1)
C(121)	5294(3)	1629(3)	3622(2)	34(1)
C(122)	5799(3)	702(3)	4086(2)	52(2)
C(123)	6260(3)	1883(3)	3288(2)	41(2)
C(124)	4750(3)	1266(3)	3144(2)	48(2)
C(125)	3860(3)	3488(3)	3469(2)	34(1)
C(128)	3545(3)	4501(3)	3741(2)	46(2)
C(126)	4500(3)	3713(3)	2874(2)	46(2)
C(127)	2861(3)	3337(3)	3253(2)	44(2)
C(129)	3812(3)	2228(3)	4542(2)	35(2)
C(130)	4444(3)	1744(3)	5126(2)	48(2)
C(131)	2964(3)	3116(3)	4791(2)	45(2)
C(132)	3226(3)	1496(3)	4403(2)	51(2)
C(140)	7104(3)	1224(3)	5655(2)	45(2)
C(141)	6867(8)	830(6)	6288(3)	54(4)
C(141')	7638(10)	808(9)	6266(5)	47(5)
C(142)	7059(4)	1556(3)	6689(2)	62(2)
C(143)	6868(4)	2526(3)	6272(2)	47(2)

Tab. 2 (Fortsetzung)

	x	y	z	U(eq)
Molekül 2				
Nd(2)	9966(1)	-1525(1)	-196(1)	18(1)
Cl(2)	9967(1)	395(1)	-783(1)	27(1)
O(21)	11469(2)	-2471(2)	-414(1)	25(1)
O(22)	8816(2)	-1696(2)	-744(1)	23(1)
O(23)	9469(2)	-2543(2)	771(1)	29(1)
C(21)	12536(3)	-2886(2)	-587(2)	24(1)
C(22)	13175(3)	-3072(3)	48(2)	29(1)
C(23)	12686(3)	-2220(3)	453(2)	42(2)
C(24)	13106(3)	-4001(3)	502(2)	44(2)
C(25)	14356(3)	-3184(3)	-49(2)	44(2)
C(26)	12829(3)	-2056(3)	-1117(2)	29(1)
C(27)	11962(3)	-1585(3)	-1600(2)	41(2)
C(28)	12901(3)	-1123(3)	-851(2)	39(2)
C(29)	13873(3)	-2442(3)	-1496(2)	44(2)
C(210)	12615(3)	-3920(3)	-860(2)	34(1)
C(211)	13742(3)	-4657(3)	-914(2)	46(2)
C(212)	12163(3)	-3755(3)	-1508(2)	46(2)
C(213)	11943(3)	-4516(3)	-465(2)	43(2)
C(220)	7901(3)	-1697(3)	-1024(2)	22(1)
C(221)	6966(3)	-1445(3)	-483(2)	28(1)
C(222)	5835(3)	-1092(3)	-718(2)	41(2)
C(223)	6999(3)	-2339(3)	31(2)	37(2)
C(224)	7083(3)	-643(3)	-108(2)	36(2)
C(225)	7736(3)	-826(3)	-1617(2)	27(1)
C(226)	7345(3)	249(3)	-1439(2)	35(1)
C(227)	8780(3)	-826(3)	-1978(2)	38(2)
C(228)	6957(3)	-865(3)	-2094(2)	40(2)
C(229)	8123(3)	-2811(3)	-1226(2)	29(1)
C(230)	7140(3)	-3103(3)	-1349(2)	42(2)
C(231)	8857(3)	-3002(3)	-1815(2)	41(2)
C(232)	8760(3)	-3632(3)	-731(2)	40(2)
C(240)	9874(3)	-3626(3)	880(2)	45(2)
C(241)	9508(4)	-3961(3)	1512(2)	52(2)
C(242)	8566(3)	-3113(3)	1655(2)	53(2)
C(243)	8807(3)	-2190(3)	1312(2)	39(2)
Moleküle 3 und 4 (Toluol)				
C(50)	995(8)	1148(7)	6896(5)	210(7)
C(51)	104(8)	1946(6)	7096(5)	130(5)
C(52)	-496(10)	1677(8)	7553(4)	158(8)
C(53)	-1363(11)	2410(14)	7787(5)	214(13)
C(54)	-1576(7)	3342(8)	7526(3)	124(5)
C(55)	-943(7)	3618(5)	7042(3)	99(4)
C(56)	-88(6)	2905(5)	6835(3)	78(3)
C(60)	4934(5)	3631(5)	7683(3)	114(4)
C(61)	4514(4)	2769(4)	7683(2)	61(2)
C(62)	4503(4)	2097(5)	8209(3)	79(3)
C(63)	4098(4)	1320(5)	8205(3)	83(3)
C(64)	3707(5)	1178(4)	7687(3)	83(3)
C(65)	3701(4)	1830(5)	7153(3)	80(3)
C(66)	4103(4)	2645(4)	7158(2)	66(2)

sieren. Mit **6** steht erstmals ein einfaches funktionalisierbares Lanthanid(III)-alkoxid zur Verfügung, das eine interessante Folgechemie ermöglichen sollte.

Wir danken Herrn Prof. Dr. Herbert W. Roesky und Herrn Prof. George M. Sheldrick für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit und Frau Dr. Sally Brooker für wertvolle Diskussionsbeiträge. F. T. E. ist der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Habilitationsstipendiums zu Dank verpflichtet. J. W. G. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für die Zuerkennung eines Humboldt-Forschungspreises.

Experimenteller Teil

(Tetrahydrofuran)tris(tri-tert-butylmethoxy)neodym(III) (**3**): Zu einer Lösung von 2.50 g (3.3 mmol) $Nd[N(SiMe_3)_2]_3(thf)_5^{17}$ in 50 ml Hexan werden unter N_2 1.95 g (9.8 mmol) tBu_3COH^{18} in 20 ml Hexan getropft. Nach 15stdg. Rühren bei Raumtemp. wird durch eine dünne Schicht Celite filtriert und das Filtrat auf 20 ml einge-

engt. Bei -25°C bilden sich himmelblaue Kristalle von **3**; Ausb. 2.32 g (83%), Schmp. 172°C . — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1247\text{ cm}^{-1}$ sst, 979 st, 941 st, 844 sst, 757 st. — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6 , 32°C): $\delta = 6.46$ (s, 8 H, *t*Bu), -22.73 (m, 4 H, THF), -46.14 (m, 4 H, THF).

$\text{C}_{43}\text{H}_{89}\text{NdO}_4$ (841.4) Ber. C 63.4 H 11.0 Gef. C 63.2 H 11.2

Bis[μ -chloro(tetrahydrofuran)]*bis*(tri-*tert*-butylmethoxy)neodym-(III) (**6**): Zu einer Lösung von 2.96 g (7.50 mmol) $\text{NdCl}_3(\text{thf})_2$ ¹⁹ in 70 ml THF tropft man unter N_2 3.09 g (15.0 mmol) LiOCtBu _{8,10} in 30 ml THF. Nach 15stdg. Rühren bei Raumtemp. wird zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird auf eine Fritte gegeben und mit ca. 100 ml siedendem Toluol so lange extrahiert, bis das Filtrat farblos abläuft. Die Extraktionslösung wird durch eine dünne Schicht Celite filtriert. Kristallisation bei 0°C liefert 3.46 g (71%) große, blauviolette Kristalle. Beim Trocknen i. Vak. verliert die Substanz das locker gebundene Kristall-Toluol und geht in ein himmelblaues Pulver über, Schmp. 175°C (Zers.). — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1183\text{ cm}^{-1}$ st, 1055 sst, 1033 st, 992 sst, 925 st, 886 st, 671 sst. — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6 , 32°C): $\delta = 12.10$ ($\nu_{1/2} = 40\text{ Hz}$, 108 H, *t*Bu), -20.47 (m, 8 H, THF), -44.55 (m, 8 H, THF).

$\text{C}_{60}\text{H}_{124}\text{Cl}_2\text{Nd}_2\text{O}_6$ (1301.0) Ber. C 55.4 H 9.6 Cl 5.4
Gef. C 55.4 H 9.9 Cl 4.9

*Kristallstrukturanalyse von 6*²⁰: $\text{C}_{60}\text{H}_{124}\text{Cl}_2\text{Nd}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ($M_r = 1485.2$); Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 1338.8(3)$, $b = 1410.4(4)$, $c = 2171.8(5)\text{ pm}$; $\alpha = 81.46(1)$, $\beta = 85.01(1)$, $\gamma = 72.28(2)^{\circ}$; $V = 3.8592\text{ nm}^3$; $Z = 2$; $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 1.450\text{ mm}^{-1}$; Kristallgröße $0.5 \times 0.5 \times 0.6\text{ mm}$; $T = -120^{\circ}\text{C}$; STOE-Vierkreisdiffraktometer; max./min. Transmission 0.895/0.836; 12854 Reflexe bis $2\theta_{\text{max}} = 45^{\circ}$ gemessen, davon 9890 symmetrieunabhängig und 8937 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ beobachtet; semiempirische Absorptionskorrektur; Strukturlösung und -verfeinerung mit SHELXS-86; 766 verfeinerte Parameter; $R = 0.027$; $R_w = 0.033$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0001 \cdot F_o^2$. Atomkoordinaten und Thermalparameter finden sich in Tab. 2.

CAS Registry Numbers

1: 132622-49-2 / 3: 132622-50-5 / 6: 132622-51-6 / $\text{NdCl}_3(\text{thf})_2$: 126184-13-2

¹⁹ Übersichten: ^{1a)} L. G. Hubert-Pfalzgraf, *New J. Chem.* **11** (1987) 663. — ^{1b)} D. C. Bradley, *Chem. Rev.* **89** (1989) 1317.

- ²⁾ ^{2a)} D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London 1978. — ^{2b)} D. C. Bradley, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **15** (1972) 259.
- ³⁾ ^{3a)} P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Singh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1499. — ^{3b)} P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, *Inorg. Chim. Acta* **139** (1987) 183.
- ⁴⁾ W. J. Evans, J. M. Olofson, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 4308.
- ⁵⁾ ^{5a)} H. E. Stecher, A. Sen, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 1130. — ^{5b)} H. J. Heeres, A. Meetsma, J. H. Teuben, R. D. Rogers, *Organometallics* **8** (1989) 2637.
- ⁶⁾ R. A. Andersen, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 1962.
- ⁷⁾ J. M. Olofson, R. E. Golden, J. W. Ziller, W. J. Evans, *44th ACS Northwest Regional Meeting*, Reno, Nevada, 14. bis 16. Juni 1989.
- ⁸⁾ T. V. Lubben, P. T. Wolczanski, G. D. Van Duyne, *Organometallics* **3** (1984) 977.
- ⁹⁾ J. Hvosllef, H. Hope, B. D. Murray, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1438.
- ¹⁰⁾ G. Beck, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. A. MacKinnon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1312.
- ¹¹⁾ $(\text{tritox})_3\text{Ce}$ wurde kürzlich erwähnt, aber nicht charakterisiert: H. E. Stecher, A. Sen, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 3280.
- ¹²⁾ Kristalldaten von **3**²⁰: $\text{C}_{43}\text{H}_{83}\text{O}_4\text{Nd}$ ($M_r = 808.3$); Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 1220.1(4)$, $b = 1316.5(5)$, $c = 1693.6(6)\text{ pm}$; $\alpha = 69.88(2)$, $\beta = 87.62(2)$, $\gamma = 62.34(1)^{\circ}$, $Z = 2$. Die Datensammlung erfolgte bei $T = 20^{\circ}\text{C}$. Die Kristallstrukturanalyse bestätigt eindeutig das Vorliegen der monomeren Verbindung $(\text{tritox})_3\text{Nd}(\text{thf})$. Allerdings sind mehrere *tert*-Butyl-Gruppen in diesem Molekül so stark fehlgeordnet, daß eine eingehende Diskussion der Bindungslängen und -winkel von **3** nicht sinnvoll erscheint.
- ¹³⁾ C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Organomet. Chem.* **325** (1987) 31.
- ¹⁴⁾ M. F. Lappert, A. Singh, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1191.
- ¹⁵⁾ F. Benetollo, G. Bombicri, C. B. Castellani, W. Jahn, R. D. Fischer, *Inorg. Chim. Acta* **95** (1984) L7.
- ¹⁶⁾ Q. Shen, W. Chen, Y. Jin, C. Shan, *Pure Appl. Chem.* **60** (1988) 1251 und dort zit. Lit.
- ¹⁷⁾ D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1021.
- ¹⁸⁾ L. Syper, *Rocz. Chem.* **47** (1973) 433.
- ¹⁹⁾ K. Rossmann, *Monatsh. Chem.* **100** (1969) 1484.
- ²⁰⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54720, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[246/90]