

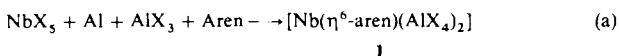
# Reduktion des Systems NbX<sub>5</sub>/AlX<sub>3</sub> mit Aluminium in Gegenwart aromatischer Kohlenwasserstoffe: Ein Zugang zu metallorganischen Niob(II)-, Niob(I)- und Niob(0)-Komplexen\*\*

Von Fausto Calderazzo\*, Guido Pampaloni, Lucia Rocchi, Joachim Strähle und Klaus Wurst

In memoriam Fausto Ungari

Seit der bahnbrechenden Arbeit von E. O. Fischer und F. Röhrscheid<sup>[1]</sup> über die Isolierung der Hexamethylbenzol-(hmb)-Komplexe [Nb<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>(η<sup>6</sup>-hmb)<sub>3</sub>]<sup>n+</sup> (n = 1<sup>[1]</sup>, 2<sup>[2]</sup>) und [Nb<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(η<sup>6</sup>-hmb)<sub>2</sub>]<sup>[1]</sup>, die durch Tieftemperaturhydrolyse nicht identifizierter primärer Reaktionsprodukte des Systems Al/AlX<sub>3</sub>/NbX<sub>5</sub>/Aren hergestellt wurden, ist dieser Syntheseweg nur selten zur Darstellung niedervalenter Organoniob-Verbindungen benutzt worden. Nach unserer Kenntnis ist für die Synthese von Bisarenioniob(0)-Komplexen nur die Methode der Metallatom-Ligand-Cokondensation<sup>[3]</sup> verfügbar. Wir berichten nun über die Identifizierung der primären Reaktionsprodukte im System Al/AlX<sub>3</sub>/NbX<sub>5</sub>/Aren, die weitere Reaktion zu Bis(1,3,5-trimethylbenzol(=mes))niob(0) [Nb(mes)<sub>2</sub>] und über einige neue Ergebnisse zur Reaktivität von [Nb(mes)<sub>2</sub>].

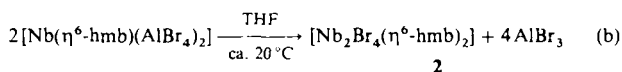
Die Synthese der primären Reaktionsprodukte **1** ist in Gleichung (a) zusammengefaßt. Die Verbindungen **1** wurden in mäßigen Ausbeuten (30–50%) als dunkelbraune, sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe isoliert.



X = Cl, Aren = Benzol, hmb; X = Br, Aren = hmb

Wir nehmen für diese Niob(II)-Derivate **1** eine Halogenverbrückte Struktur an, wie sie bereits für die entsprechenden Titan(II)-Komplexe [(η<sup>6</sup>-aren)Ti{(μ-X)<sub>2</sub>(AlX<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}]<sup>[4]</sup> durch Röntgenbeugung und für die analogen Zirkonium(II)-Spezies<sup>[5]</sup> durch chemische und spektroskopische Befunde nachgewiesen wurde.

Die Umsetzung von **1** (X = Br, Aren = hmb) mit Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur ergibt Verbindung **2** [Gl. (b)]. Vorläufige Ergebnisse einer Kristallstrukturanalyse

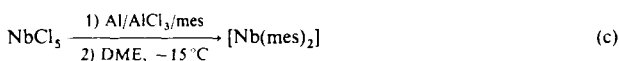


von **2** zeigen einen zentrosymmetrischen dimeren Komplex mit vier verbrückenden Bromatomen und einem Nb-Nb-Abstand von 2.760(2) Å, der bei Berücksichtigung der 18-Elektronen-Regel für das Vorliegen einer Nb-Nb-Einfachbindung<sup>[6]</sup> spricht. Von Wasser wird Verbindung **1** (X = Br, Aren = hmb) bei etwa –30 °C zum Dreikernkomplex [Nb<sub>3</sub>Br<sub>6</sub>(η<sup>6</sup>-hmb)<sub>3</sub>]<sup>[12]</sup> oxidiert (50% Ausbeute).

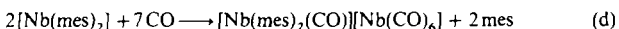
[\*] Prof. F. Calderazzo, Dr. G. Pampaloni, Dr. L. Rocchi  
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale  
Sezione di Chimica Inorganica  
Università di Pisa  
Via Risorgimento 35, I-56126 Pisa (Italien)  
Prof. Dr. J. Strähle, Dipl.-Chem. K. Wurst  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (C.N.R. Roma) und vom Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST) gefördert.

Das primäre Reaktionsprodukt im System Al/AlX<sub>3</sub>/NbX<sub>5</sub>/1,3,5-Trimethylbenzol wurde nicht isoliert. Vielmehr wurde die Reaktionsmischung, die noch unumgesetztes Aluminium enthielt, bei –15 °C mit THF oder Dimethoxyethan (DME) behandelt. Unter diesen Bedingungen erfolgt eine Weiterreduktion, die [Nb(mes)<sub>2</sub>] in 30–50% Ausbeute liefert [Gl. (c)]. Dies ist die erste Synthese für eine Niob(0)-Verbindung, die keine Metallatom-Ligand-Cokondensationstechnik erfordert.

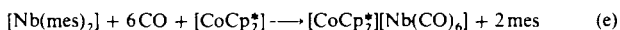


Die Redoxreaktivität von [Nb(mes)<sub>2</sub>] in Gegenwart von Kohlenmonoxid wurde genau untersucht. Es zeigte sich, daß [Nb(mes)<sub>2</sub>] bei Raumtemperatur in *n*-Heptan mit CO nahezu quantitativ zu grünem [Nb(mes)<sub>2</sub>(CO)][Nb(CO)<sub>6</sub>] reagiert [Gl. (d)]. Die Reaktionsdauer hängt dabei vom CO-Druck ab: 48 h bei Atmosphärendruck, 24 h bei 5 atm, 10 h bei 50 atm.



Die Chemie von [Nb(mes)<sub>2</sub>] gleicht derjenigen des analogen Vanadium(0)-Systems<sup>[7]</sup>, nur sind im Fall des Vanadiums drastischere Bedingungen erforderlich. [V(mes)<sub>2</sub>] reagiert unter den Bedingungen, die bei [Nb(mes)<sub>2</sub>] angewendet wurden, nicht mit CO. Das Hexacarbonylniob(0)- und das Tetraphenylborat-Derivat des Bis(mesityl)carbonylniob(0)-Kations wurden durch Oxidation von [Nb(mes)<sub>2</sub>] mit [V(CO)<sub>6</sub>]<sup>+</sup> bzw. (4,4'-Me<sub>2</sub>bipyridyl)(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> unter CO erhalten. Wenn die Oxidation von [Nb(mes)<sub>2</sub>] mit (4,4'-Me<sub>2</sub>bipyridyl)(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> unter Argon in THF durchgeführt wird, entsteht in hoher Ausbeute [Nb(mes)<sub>2</sub>(thf)]BPh<sub>4</sub>.

Von [Nb(mes)<sub>2</sub>] wird berichtet<sup>[8]</sup>, daß es in DME von Kalium zum Anion [Nb(mes)<sub>2</sub>]<sup>–</sup> reduziert wird. Wir haben beobachtet, daß [Nb(mes)<sub>2</sub>] unter Argon in Toluol von [CoCp\*]<sub>2</sub> (Cp\* = (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)) nicht angegriffen wird; es reagiert jedoch unter CO bei Normaldruck in hoher Ausbeute langsam zu [CoCp\*][Nb(CO)<sub>6</sub>] [Gl. (e)]. Dies deutet darauf hin, daß die vermutlich schnelle Übertragung des Elektrons auf ein partiell carbonyliertes Niob(0)-Produkt erfolgt.



## Arbeitsvorschrift

[Nb(mes)<sub>2</sub>]: Eine Suspension von Al-Pulver (5.7 g, 211 mmol), sublimiertem AlCl<sub>3</sub> (4.69 g, 35.2 mmol) und sublimiertem NbCl<sub>5</sub> (9.45 g, 35.0 mmol) in 40 mL Mesitylen wird 15 h bei Raumtemperatur und 4 h bei 120–130 °C gerührt. Die Reaktionsmischung besteht aus zwei braunen flüssigen Phasen. Zu der auf –15 °C gekühlten Reaktionsmischung wird nun unter kräftigem Rühren langsam (30 min) 50 mL DME gegeben. Danach werden weitere 50 mL *n*-Heptan zugefügt, und die tiefrote Suspension wird 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird vom Unlöslichen abfiltriert und das rote Filtrat bei 30–40 °C und 10<sup>–2</sup> Torr zur Trockene eingedampft. Man nimmt den Rückstand in 50 mL *n*-Heptan auf und filtriert. Die Lösung wird bei Raumtemperatur im Vakuum erneut eingedampft und der Rückstand in 5 mL *n*-Heptan teilweise gelöst. Nach Kühlen auf –78 °C entsteht [Nb(mes)<sub>2</sub>] (5.03 g, 43% Ausbeute) in Form dunkelbrauner Mikrokristalle.

[Nb(mes)<sub>2</sub>(CO)][Nb(CO)<sub>6</sub>]: Eine Lösung von [Nb(mes)<sub>2</sub>] (1.02 g, 3.1 mmol) in 100 mL *n*-Heptan wird in einen Glasautoklaven (Büchi, Uster, Schweiz) überführt und 24 h unter 5 atm CO-Druck gerührt. Das hellgrüne Produkt wird abfiltriert, im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet und als [Nb(mes)<sub>2</sub>(CO)][Nb(CO)<sub>6</sub>] (0.64 g, 67% Ausbeute) identifiziert. Analyse: gef. CO 31.1, Nb 28.9; ber. für C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: CO 31.5, Nb 29.3%. IR (THF):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>–1</sup>] = 1990 m, 1889 m (sh), 1859 vs.

Eingegangen am 4. September 1990 [Z 4168]

CAS-Registry-Nummern:

1 (Aren = Benzol, X = Cl), 131078-97-2; 1 (Aren = hmb, X = Cl), 131078-98-3; 1 (Aren = hmb, X = Br), 131078-99-4; 2, 131079-00-0; hmb, 87-85-4; mes, 108-67-8; NbCl<sub>5</sub>, 10026-12-7; NbBr<sub>5</sub>, 13478-45-0; AlCl<sub>3</sub>, 7446-70-0; AlBr<sub>3</sub>, 7727-15-3; [V(CO)<sub>6</sub>], 14024-00-1; [Nb<sub>3</sub>Br<sub>6</sub>(η<sup>6</sup>-hmb)<sub>3</sub>]Br, 37328-49-7; [Nb(mes)<sub>2</sub>], 68088-96-0; [Nb(mes)<sub>2</sub>(CO)] [Nb(CO)<sub>6</sub>], 131079-02-2; [Nb(mes)<sub>2</sub>(thf)]BPh<sub>4</sub>, 131079-04-4; [CoCp<sub>2</sub>][Nb(CO)<sub>6</sub>], 131079-05-5; [CoCp<sub>2</sub>], 74507-62-3; (4,4'-Me<sub>2</sub>bipyridyl)(BPh<sub>4</sub>), 80777-50-0; Al, 7429-90-5; Benzol, 71-43-2.

- [1] E. O. Fischer, F. Röhrscheid, *J. Organomet. Chem.* 6 (1966) 53.  
[2] M. R. Churchill, S. W. Y. Chang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 248;  
R. B. King, D. M. Braitsch, P. N. Kapoor, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 60;

- S. Z. Goldberg, B. Spivack, G. Stanley, R. Eisenberg, D. M. Braitsch, J. S. Miller, M. Abkowitz, *ibid.* 99 (1977) 110; F. Stollmaier, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* 222 (1981) 227.  
[3] F. G. N. Cloke, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 1938.  
[4] U. Thewalt, F. Österle, *J. Organomet. Chem.* 172 (1979) 317; U. Thewalt, F. Stollmaier, *ibid.* 228 (1982) 149; S. I. Troyanov, V. B. Rybakov, *Metalloorg. Khim.* 1 (1988) 1280; *ibid.* 2 (1989) 1382.  
[5] F. Calderazzo, S. Pallavicini, G. Pampaloni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1990, 1813.  
[6] C. E. Holloway, M. Melnik, *J. Organomet. Chem.* 303 (1986) 1, zit. Lit.; F. A. Cotton, M. P. Diebold, W. J. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5506.  
[7] F. Calderazzo, R. Cini, *J. Chem. Soc. A* 1965, 818.  
[8] J. A. Bandy, K. Prout, F. G. N. Cloke, H. C. deLemos, J. M. Wallis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 1475.

## BUCHBESPRECHUNGEN

Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an folgende Adresse senden: Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 10 11 61, W-6940 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

**International Encyclopedia of Composites. Vol. 1 und 2.** (Sechsbändiges Werk). Herausgegeben von S. M. Lee. VCH Publishers, New York/VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1990. Vol. 1: XVI, 563 S., geb. DM 450.00 (Subskriptionspreis: DM 370.00). – ISBN 0-89573-731-0/3-527-27947-4. Vol. 2: XII, 524 S., geb. DM 450.00 (Subskriptionspreis: DM 370.00). – ISBN 0-89573-732-9/3-527-27948-2 (Set: 0-89573-290-5/3-527-26852-9)

Composite sind ein Hauptarbeitsgebiet der modernen Materialforschung. In den letzten Jahrzehnten sind hier große Fortschritte gemacht worden, die eine starke Ausweitung des Arbeitsgebietes in verschiedene Richtungen zur Folge hatten. Dies ist zum einen bedingt durch wesentliche Fortschritte auf dem Gebiet der Herstellung von Verstärkungsfasern mit außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften, zum anderen durch die Entwicklung von neuen Matrix-Materialien und speziellen Techniken zur Herstellung von faser-, lamellen- und partikelverstärkten Compositen. Entscheidende Impulse für die Compositforschung gingen aus von grundlegenden Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der Komponenten und den hieraus resultierenden Eigenschaften eines Composites. Die Überlegenheit von Compositen gegenüber herkömmlichen

Werkstoffen ist auf vielen Gebieten so deutlich, daß man mit Recht vom Beginn eines Composit-Zeitalters sprechen kann.

Die raschen Entwicklungen auf dem Gebiet der Composite führten zu einer stark zunehmenden Zahl von Veröffentlichungen in den verschiedensten wissenschaftlichen Bereichen. Die große Streuung dieser Veröffentlichungen erschwert ein effektives Literaturstudium und eine Koordination der verschiedenen Disziplinen und Forschungsrichtungen. Die moderne Technologie der Composite resultiert aus einer Vielzahl von Beiträgen aus der Anorganischen, Organischen und Makromolekularen Chemie, der Forschung an keramischen und metallischen Werkstoffen und der Maschinenbau- und Textiltechnik. Die vorliegende Enzyklopädie der Composite hat sich die Aufgabe gestellt, interessierten Wissenschaftlern eine breite und detaillierte Übersicht über den neuesten Stand von Forschung und Entwicklung zu geben. Sie enthält Beiträge von über 300 Experten aus unterschiedlichen Arbeitsrichtungen und gewährleistet damit eine umfassende Behandlung der verschiedenen Aspekte von Forschung und Entwicklung.

Die beiden ersten Bände umfassen Themen von „Acetal Resins and Composites“ bis „Joining Polymeric Composites, Adhesives“. Der überwiegende Teil der insgesamt 77 Beiträge stammt aus industriellen Forschungszentren, gefolgt von Beiträgen aus dem universitären Bereich sowie von unabhängigen oder staatlichen Forschungszentren. Dies bedingt, daß Ergebnisse der angewandten Forschung, praxisbezogene Aspekte der Herstellung und der Einsatz von Compositen für Bauelemente im Vordergrund stehen. Wenn man bedenkt, daß sowohl in Europa als auch in Japan eine große Zahl von Wissenschaftlern auf dem Composit-Gebiet tätig ist, verwundert es, daß etwa 90% der Beiträge für diese Enzyklopädie aus den USA stammen und kein einziger Beitrag aus Japan zu finden ist. Unter diesem Gesichtspunkt erscheint die Bezeichnung „International Encyclopedia“ nicht ganz korrekt. Weiterhin fällt auf, daß auch bei einer bevorzugten Auswahl von Experten aus den USA zumindest in einigen Bereichen nicht die international bekanntesten Fachleute für eine Mitarbeit gewonnen werden konnten.

Trotz dieser eingeschränkten Auswahl ist der Informationsgehalt der meisten Beiträge groß. Einem Neuling auf dem Gebiet der Composite wird eine umfassende Übersicht