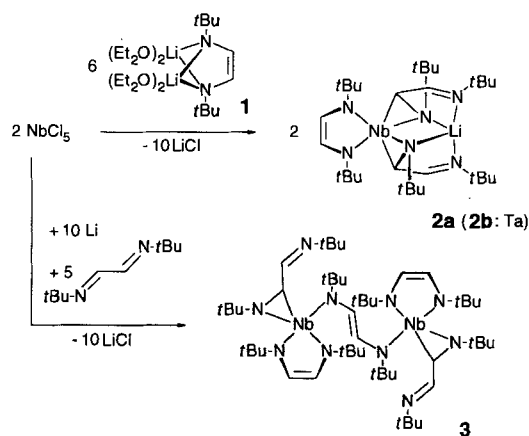


dad-Verbindungen des Niobs und Tantals: Musterbeispiele für die strukturelle Flexibilität von dad-Liganden**

Bodo Richter, Joachim Scholz, Joachim Sieler und
Karl-Heinz Thiele*

In den letzten Jahren hat die Zahl strukturell charakterisierter dad-Komplexe der frühen Übergangsmetalle und Lanthanoide beträchtlich zugenommen. Die dad-Liganden sind in den meisten dieser Komplexe wegen der Stabilität der hohen Oxidationsstufen der Metallionen zum Dianion (Endiamid) reduziert^[1]. Unabhängig vom Komplex- und von der Art der Coliganden sind die N-Heterodiene außerdem in allen Fällen in der Chelatform an das Metall gebunden. Diese strukturelle Einheitlichkeit ist angesichts der elektronischen und sterischen Flexibilität von dad-Liganden überraschend und steht im Gegensatz zur Strukturvielfalt von dad-Komplexen mit späten Übergangsmetallen^[2]. Vielseitige Anwendungen sind von dad-Komplexen der frühen Übergangsmetalle nur dann zu erwarten, wenn auch andere Arten der dad-Metall-Wechselwirkung verwirklicht werden können^[3]. Wir berichten hier über neuartige dad-Komplexe des Niobs und Tantals, die erstmals auf verschiedene Arten koordinierte dad-Liganden enthalten. Eine Besonderheit ist der zweikernige Niob-Komplex **3**, in dem dad-Liganden sogar in drei unterschiedlichen Koordinationsweisen an die Metallatome gebunden sind.

Bei der Reaktion von NbCl₅ und TaCl₅ mit dem di-*tert*-butylsubstituierten dad-Derivat **1** im Molverhältnis 1:3 in Diethylether bilden sich **2a** bzw. **2b** (Schema 1) in Form gelber, luft-



Schema 1. Synthese von **2a**, **2b** und **3**.

und feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle; diese sind überraschenderweise nicht nur in polaren Lösungsmitteln wie Diethylether oder THF, sondern auch in *n*-Pentan sehr gut löslich. Diese Eigenschaft und das Fehlen von koordinierten Lösungsmittelmolekülen (NMR) deuten darauf hin, daß sowohl das

Übergangsmetallatom als auch das Lithium-Ion innerhalb einer Ligandenhülle, die aus den drei dad-Liganden gebildet wird, koordinativ abgesättigt werden und dabei der ionische Charakter dieser Komplexe maskiert wird. Eine Kristallstrukturanalyse von **2a** bestätigt dies^[4]. Die Elementarzelle enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, deren Atomabstände und Bindungswinkel jedoch nicht wesentlich voneinander abweichen. Abbildung 1 zeigt eines der beiden Moleküle.

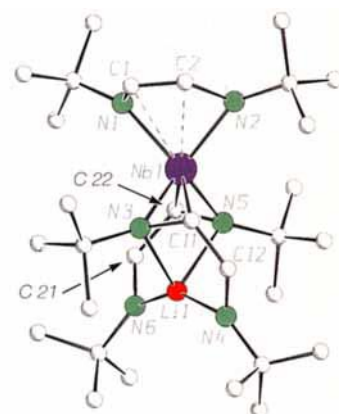


Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall. Die Abbildung zeigt eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Nb1-N1 2.072(7), Nb1-N2 2.069(7), Nb1-N3 1.993(6), Nb1-N5 2.004(6), Nb1-C1 2.443(14), Nb1-C2 2.43(2), Nb1-C11 2.245(10), Nb1-C21 2.263(10), Nb1-Li1 2.82(2), Li1-N3 2.12(2), Li1-N4 2.07(2), Li1-N5 2.20(2), Li1-N6 1.98(2), N1-C1 1.44(2), N2-C2 1.49(2), C1-C2 1.32(2), N3-C11 1.44(1), N4-C12 1.30(1), C11-C12 1.42(1), N5-C21 1.41(1), N6-C22 1.27(1), C21-C22 1.45(1); N1-Nb1-N2 84.1(3), N3-Nb1-C11 39.1(3), N5-Nb1-C21 37.9(3), N3-Li1-N4 87.2(6), N5-Li1-N6 86.7(7), Nb1-N3-Li1 86.7(6), Nb1-N5-Li1 84.3(6); N3-C11-C12-N4 16.9(11), N5-C21-C22-N6 9.30(11), [N1-Nb1-N2][N1-C1-C2-N2] 67.2.

Das Nb-Atom ist von drei dad-Liganden umgeben, wobei lediglich einer als *cis*-konfiguriertes dad-Dianion an das Metallzentrum gebunden ist. Mit diesem bildet das Nb-Atom einen gefalteten Nb–N–C=C–N-Fünfring (Briefumschlag-Konformation^[5]). Die beiden anderen dad-Liganden sind jeweils mit einer N=C-Gruppe an das Nb-Atom η^2 -koordiniert. Dadurch werden die N=C-Bindungen stark verlängert und unterscheiden sich kaum noch von gewöhnlichen N–C-Einfachbindungen (N5–C21 1.408(12), N3–C11 1.437(12) Å)^[6]. Da die Nb–N- und Nb–C-Abstände literaturbekannten Nb–N- und Nb–C-Abständen für Einfachbindungen^[7] ebenfalls ähneln (Nb1–N3 1.993(6), Nb1–C11 2.245(10), Nb1–N5 2.004(6), Nb1–C21 2.263(10) Å), gleicht die Bindungssituation in **2a** der in anderen Azametallacyclopropanen^[8]. Die beiden N-Atome dieser Nb–N–C-Dreiringe verbrücken das Nb-Atom außerdem mit dem Lithium-Ion. Die übrigen Positionen des leicht verzerrten Koordinationstetraeders um das Lithium-Ion werden von den N-Atomen der beiden noch intakten Imin-Gruppen der an das Nb-Atom η^2 -koordinierten dad-Liganden besetzt. Auf diese Weise wird das Lithium-Ion tatsächlich stabil und solvensfrei von den Liganden des Komplexes umgeben.

Temperaturunabhängigen, weitgehend übereinstimmenden NMR-Spektren zufolge, sind die Strukturen der Verbindungen **2a** und **2b** in Lösung der von **2a** im festen Zustand ähnlich (Tabelle 1). So treten beispielsweise die Imin-H-Signale des dad-Liganden, der als Endiamid-Chelat an das Übergangsmetallzentrum gebunden ist, erwartungsgemäß im für olefinische Protonen typischen Bereich auf (**2a**: δ = 5.72, 5.69; **2b**: δ = 5.74, 5.62). Eine deutliche Ladungsdifferenzierung zeigt sich dagegen für die Imin-H-Atome der beiden η^2 -koordinierten dad-Liganden

[*] Prof. Dr. K.-H. Thiele, Dr. J. Scholz, Dr. B. Richter
Institut für Anorganische Chemie der Universität Halle-Wittenberg
Geusaer Straße, D-06217 Merseburg
Telefax: Int. + 3461/462370

Prof. Dr. J. Sieler
Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. dad = 1,4-Diaza-1,3-butadien, *t*Bu-dad = *N,N'*-Bis(*tert*-butyl)-1,4-diaza-1,3-butadien.

den. Während die H-Atome der Azametallacyclopropane bei merklich höherem Feld absorbieren (**2a**: $\delta = 3.09, 2.25$; **2b**: $\delta = 2.77, 2.03$), treten die Signale der an das Lithium-Ion koordinierten Imin-Gruppen bei ungewöhnlich tiefem Feld auf (**2a**: $\delta = 8.44, 8.05$; **2b**: $\delta = 8.48, 8.14$). Noch drastischer spiegelt sich diese Ladungsdifferenzierung in den ^{13}C -NMR-Spektren wider (Tabelle 1). Es findet also innerhalb dieser beiden dad-Liganden eine Funktionstrennung in der Weise statt, daß eine C=N-Gruppe ausschließlich als σ -Donor an das Lithium-Ion und die andere ausschließlich als π -Acceptor an das Übergangsmetallzentrum gebunden ist.

Tabelle 1. Physikalische und NMR-spektroskopische Daten von **2a**, **b** und **3** [a].

2a: gelbe Kristalle; Schmp. 188°C ; ^1H -NMR: $\delta = 8.44, 8.05$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.4$ Hz, 1H; N=CH), 5.72, 5.69 (d, $^3J(\text{H,H}) = 3.2$ Hz, 1H; =CH-N), 3.09, 2.25 (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz, 1H; NbCH), 1.40, 1.37, 1.35, 1.21, 1.17, 0.96 (s, 9H; NCMe_3), ^{13}C -NMR: $\delta = 176.9$ (dd, $^1J(\text{C,H}) = 146.6$, $^2J(\text{C,H}) = 8.3$ Hz; N=CH), 175.5 (dd, $^1J(\text{C,H}) = 146.0$, $^2J(\text{C,H}) = 8.5$ Hz; N=CH), 108.0 (dd, $^1J(\text{C,H}) = 164.0$, $^2J(\text{C,H}) = 10.8$ Hz; =CH-N), 102.9 (dd, $^1J(\text{C,H}) = 170.6$, $^2J(\text{C,H}) = 9.5$ Hz; =CH-N), 60.9 (dd, $^1J(\text{C,H}) = 156.9$, $^2J(\text{C,H}) = 14.3$ Hz; NbCH), 57.5 (dd, $^1J(\text{C,H}) = 157.7$, $^2J(\text{C,H}) = 14.0$ Hz; NbCH), 62.7, 62.0, 57.4, 55.0, 54.7 (s; NCMe_3), 33.1, 32.5, 31.7, 31.6, 31.5, 31.4 (q; NCMe_3)

2b: gelbe Kristalle; Schmp. 192°C ; ^1H -NMR: $\delta = 8.48$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 1.8$ Hz, 1H; N=CH), 8.14 (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.2$ Hz, 1H; N=CH), 5.74, 5.62 (d, $^3J(\text{H,H}) = 3.2$ Hz, 1H; =CH-N), 2.77 (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.6$ Hz, 1H; TaCH), 2.03 (d, $^3J(\text{H,H}) = 3.1$ Hz, 1H; TaCH), 1.35 (s, 18H; NCMe_3), 1.38, 1.21, 1.18, 0.96 (s, 9H; NCMe_3), ^{13}C -NMR: $\delta = 177.6$ (dd, $^1J(\text{C,H}) = 146.4$, $^2J(\text{C,H}) = 7.7$ Hz; N=CH), 176.1 (dd, $^1J(\text{C,H}) = 144.9$, $^2J(\text{C,H}) = 7.6$ Hz; N=CH), 15.5 (dd, $^1J(\text{C,H}) = 165.7$, $^2J(\text{C,H}) = 11.0$ Hz; =CH-N), 101.6 (dd, $^1J(\text{C,H}) = 171.8$, $^2J(\text{C,H}) = 9.2$ Hz; =CH-N), 62.6 (dd, $^1J(\text{C,H}) = 155.4$, $^2J(\text{C,H}) = 14.0$ Hz; TaCH), 58.9 (dd, $^1J(\text{C,H}) = 155.8$, $^2J(\text{C,H}) = 13.8$ Hz; TaCH), 62.2, 60.9, 58.5, 57.4, 54.9, 54.6 (s; NCMe_3), 33.1, 32.6, 31.7, 31.6 (q; NCMe_3)

3: orangefarbene Kristalle; Schmp. 174°C ; ^1H -NMR: $\delta = 7.08$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 2H; N=CH), 6.56 (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.8$ Hz, 2H; =CH-N), 6.20 (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.6$ Hz, 2H; =CH-N), 5.41 (s, 2H; =CH-N), 3.79 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 2H; NbCH), 1.42, 1.39, 1.32, 1.05, 1.02 (s, 18H; NCMe_3), ^{13}C -NMR: $\delta = 167.2$ (dd, $^1J(\text{C,H}) = 146.0$, $^2J(\text{C,H}) = 6.1$ Hz; N=CH), 121.6 (dd, $^1J(\text{C,H}) = 157.8$, $^2J(\text{C,H}) = 2.9$ Hz; N=CH), 112.4 (dd, $^1J(\text{C,H}) = 167.8$, $^2J(\text{C,H}) = 10.3$ Hz; =CH-N), 100.7 (dd, $^1J(\text{C,H}) = 171.3$, $^2J(\text{C,H}) = 11.5$ Hz; =CH-N), 75.0 (dd, $^1J(\text{C,H}) = 160.3$, $^2J(\text{C,H}) = 10.3$ Hz; NbCH), 63.0, 61.3, 60.1, 58.5, 55.4 (s; NCMe_3), 32.2, 31.3, 30.8, 30.3, 29.8 (q; NCMe_3)

[a] ^1H -NMR: 300 MHz, $[\text{D}_8]\text{TfH}$, 25°C ; ^{13}C -NMR: 75 MHz, $[\text{D}_8]\text{TfH}$, 25°C .

Der zweikernige Niob-Komplex **3**, in dem ein dad-Dianion zwei Nb-Atome verknüpft, entsteht, wenn NbCl_5 , Lithium und *t*Bu-dad im Molverhältnis 2:10:5 in Diethylether miteinander umgesetzt werden (Schema 1). **3** kristallisiert aus Diethylether in orangefarbenen Prismen und kann kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden.

Wie die Kristallstrukturanalyse von **3**^[4] zeigt, enthält dieser zweikernige Niob-Komplex fünf dad-Liganden in drei unterschiedlichen Bindungsarten (Abb. 2). Die Koordinationsgeometrie an beiden Nb-Atomen ist dabei nahezu identisch. Zwei dad-Liganden binden als *cis*-konfigurierte Endiamid-Dianionen an je ein Metallzentrum. So entstehen zwei Fünfringe, die an der N,N-Achse gefaltet sind. Zwei weitere dad-Liganden sind über je eine Imin-Funktion η^2 -koordiniert. Wie in **2a** bilden sie Azametallacyclopropane mit relativ kurzen Nb-N- und Nb-C-Kontakten^[7] (Nb1-N9 1.946(3), Nb2-N3 1.943(3), Nb1-C41 2.223(3), Nb2-C11 2.217(3) Å) sowie N-C-Einfachbindungen (N3-C11 1.424(4), N9-C41 1.433(4) Å)^[6]. Die Bindungsart des fünften dad-Liganden wurde bisher bei Übergangsmetall-dad-Komplexen noch nicht beobachtet. Dieses N-Heterodien verbrückt als *trans*-konfiguriertes Endiamid-Dianion (N1-C1-C2-N2 177.1(4)°) beide Nb-Atome. Eine ähnliche *trans*-Struktur eines dad-Liganden liegt auch in dem zweikernigen Pt-Komplex $[\{\text{PtCl}_2(\text{PBu}_3)\}_2(\text{tBu-dad})]$ vor^[9]. Im Unterschied zu **3** ist aller-

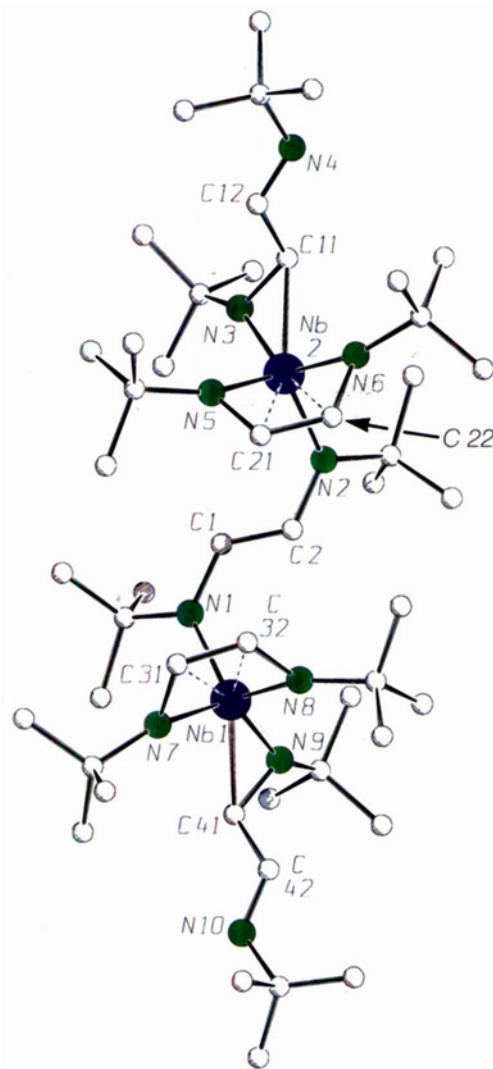


Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Nb1-N1 2.050(3), Nb1-N7 2.034(3), Nb1-N8 1.988(3), Nb1-N9 1.946(3), Nb1-C31 2.498(3), Nb1-C32 2.473(3), Nb1-C41 2.223(3), Nb2-N2 2.036(3), Nb2-N5 1.975(3), Nb2-N6 2.045(3), Nb2-N3 1.943(3), Nb2-C21 2.452(3), Nb2-C22 2.485(3), Nb2-C11 2.217(3), N1-C1 1.409(4), N2-C2 1.406(4), C1-C2 1.323(5), N3-C11 1.424(4), N4-C12 1.270(4), C11-C12 1.457(5), N9-C41 1.433(4), N10-C42 1.266(5), C41-C42 1.454(5), N5-C21 1.395(4), N6-C22 1.379(4), C21-C22 1.355(5), N7-C31 1.385(4), N8-C32 1.392(4), N7-Nb1-N8 86.1(1), N5-Nb2-N6 86.3(1), N9-Nb1-C41 39.5(1), N3-Nb2-C11 39.3(1), N1-C1-C2-N2 177.1(4), N3-C11-C12-N4 -162.8(3), N9-C41-C42-N10 -153.6(4), [N7-Nb1-N8][N7-C31-C32-N8] 54.4, [N5-Nb2-N6][N5-C21-C22-N6] 53.3.

dings in diesem bisher einzigen strukturell charakterisierten Übergangsmetallkomplex mit einer $\mu\text{-}\eta^1\eta^1$ -dad-Brücke das *t*Bu-dad lediglich als neutraler zweizähniger σ -Donor gebunden.

Aus dem temperaturunabhängigen ^1H -NMR-Spektrum von **3** folgt, daß dessen außergewöhnliche Molekülstruktur auch in Lösung unverändert vorliegt. In Übereinstimmung mit drei unterschiedlichen Koordinationsarten der dad-Liganden werden für diese auch drei vollständige Signalsätze beobachtet, deren Zuordnung anhand der Kristallstruktur eindeutig möglich war. So sind beispielsweise die Imin-H-Signale bei $\delta = 6.56$ und 6.20 den zwei dad-Liganden zuzuordnen, die wie in **2a** und **2b** als Endiamid-Chelat gebunden sind. Die Imin-H-Resonanz der an die Nb-Atome η^2 -koordinierten C=N-Gruppen ist erwartungsgemäß stark zu höherem Feld verschoben ($\delta = 3.79$), während sich die chemische Verschiebung der CH=N-Gruppe der nicht-

koordinierten Ligandhälften kaum von der eines freien *dad*-Liganden unterscheidet ($\delta = 7.08$)^[10]. Das Singulett bei $\delta = 5.41$ wird durch die Imin-H-Atome des $\mu\text{-}\eta^1, \eta^1$ -gebundenen *dad*-Brückenliganden verursacht.

Wie die ungewöhnlichen Strukturen von **2a** und **3** zeigen, lassen sich trotz der Tatsache, daß die *dad*-Liganden in diesen Komplexen durchweg als Dianionen an die Übergangsmetallzentren gebunden sind, auch andere Koordinationsarten als die bisher ausschließlich bekannte *dad*-Chelatstruktur verwirklichen. Demnach bleibt die sterische Flexibilität von *dad*-Liganden auch in ihrer dianionischen Form erhalten, was der *dad*-Chemie der frühen Übergangsmetalle ähnliche Anwendungsgebiete wie der der späten Übergangsmetalle eröffnet.

Experimentelles

2a: Zu einer Suspension von 2.0 g (7.40 mmol) NbCl₅ in 50 mL Diethylether tropft man bei -78°C eine Lösung von **1**, die aus 3.73 g (22.2 mmol) *t*Bu-*dad* und 0.30 g (44.4 mmol) Lithium in 50 mL Diethylether hergestellt wurde. Das orangebraune Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur weitere 8 h gerührt und anschließend filtriert. Aus dem Filtrat scheiden sich nach Einengen und Aufbewahren bei -20°C gelbe Kristalle ab. Diese werden aus Diethylether/*n*-Pentan (10:1) umkristallisiert. Ausbeute 2.1 g (48%); korrekte C,H,N-Analyse.

2b: Synthese analog zu **2a**. Aus der Reaktion von 2.6 g (7.40 mmol) TaCl₅ und 22.2 mmol **1** konnten 2.8 g (54%) gelber Kristalle von **2b** isoliert werden. Korrekte C,H,N-Analyse.

3: Zu einer Lösung von 10 g (59.4 mmol) *t*Bu-*dad* in 100 mL Diethylether werden bei Raumtemperatur 5.34 g (19.8 mmol) NbCl₅ und 0.69 g (99.4 mmol) Lithium gegeben. Die Farbe des Reaktionsgemisches ändert sich augenblicklich nach rotbraun. Man läßt über Nacht rühren und filtriert dann von entstandenem LiCl ab. Aus dem auf die Hälfte des Volumens eingengenen und auf -20°C gekühlten Filtrat scheidet sich **3** in Form orangefarbener Prismen ab. Durch wiederholtes Einengen und Kühlen wird weiteres **3** erhalten. Die isolierten Kristalle werden aus einem Diethylether/*n*-Pentan-Gemisch umkristallisiert. Gesamtausbeute 8.9 g (43%); korrekte C,H,N-Analyse.

Eingegangen am 14. Juni 1995 [Z 8095]

Stichworte: 1,4-Diaza-1,3-dien-Komplexe · Heterodienverbindungen · Niobverbindungen · Tantalverbindungen

- [1] a) S. L. Latesky, A. K. McMullen, G. P. Nicolai, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, *Organometallics* **1985**, *4*, 1896–1898; b) F. G. N. Cloke, H. C. de Lemos, A. A. Sameh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1344–1345; c) B. Hessen, J. E. Bol, J. L. de Boer, A. Meetsma, J. Teuben, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1276–1277; d) J. Scholz, M. Dlikan, D. Ströhl, A. Dietrich, H. Schumann, K.-H. Thiele, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2279–2285; e) H. tom Dieck, H. J. Rieger, G. Fendesak, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *177*, 191–197; f) C. Woitha, U. Behrens, V. Vergopoulos, D. Rehder, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, 97–109; g) J. Scholz, A. Dietrich, H. Schumann, K.-H. Thiele, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1035–1039; h) W. A. Herrmann, M. Denk, W. Scherer, F.-R. Klingan, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, C21–C24; i) L. G. Hubert-Pfalzgraf, A. Zaki, L. Toupet, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1993**, *49*, 1609–1611; j) R. Goddard, C. Krüger, G. A. Hadi, K.-H. Thiele, J. Scholz, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 519–528; k) A. A. Trifonov, L. N. Zakharov, M. M. Bochkarev, Y. T. Struchkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1994**, 148–151; l) B. Richter, Dissertation, Universität Halle-Wittenberg, **1995**; m) H. Görls, B. Neumüller, A. Scholz, J. Scholz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 732–735; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 673–676.
- [2] a) K. Vrieze, G. van Koten, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *21*, 151–239; b) K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 307–326.
- [3] Beispiele für Anwendungen von *dad*-Komplexen der späten Übergangsmetalle: H. tom Dieck, C. Munz, J. Ehlers in *Organometallics in Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: H. Werner, G. Erker), Springer, Heidelberg, **1989**, S. 31–43.
- [4] Kristallstrukturanalyse von **2a**: C₃₀H₆₀LiNb, *M_r* = 604.6 g mol⁻¹, Raumgruppe *Cc* (Nr. 9), *Z* = 8, *a* = 22.914(3), *b* = 17.545(4), *c* = 18.953(3) Å, β = 113.77(2)°, *V* = 6973(2) Å³, ρ_{ber} = 1.152 g cm⁻³, *F*(000) = 2608, λ = 0.71069 Å, *T* = 163 K, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 0.371 mm⁻¹, Stoe-STADI-4-Diffraktometer, Kristallgröße: 0.24 × 0.21 × 0.18 mm, ω - θ -Scans, $3^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$; 12766 gemessene, 12756 symmetrieunabhängige Reflexe (*R_{int}* = 0.0145), emp. Absorptionskorrektur (ψ -Scans), Strukturlösung nur mit DIRDIF [11] möglich, Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate, 707 Parameter, alle Atome anisotrop, H-Atome in berechneten Positionen isotrop, verwendetes Programm SHELXL 93 [12], *R*-Werte: für [*I* > 2 σ (*I*)] *R*₁ = 0.0587, *wR*₂ = 0.1435, alle Daten: *R*₁ = 0.1348, *wR*₂ = 0.1660. – Kristallstrukturanalyse von **3**: C₅₀H₁₀₀N₁₀Nb₂, *M_r* = 1027.2 g mol⁻¹, Raumgruppe *P2₁/n* (Nr. 15), *Z* = 4, *a* = 21.761(4), *b* = 12.387(2), *c* = 21.933(4) Å, β = 94.71(2)°, *V* = 5892(2) Å³, ρ_{ber} = 1.158 g cm⁻³, *F*(000) = 2208, λ = 0.71069 Å, *T* = 163 K, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 0.427 mm⁻¹, Stoe-STADI-4-Diffraktometer, Kristallgröße: 0.32 × 0.24 × 0.18 mm, ω - θ -Scans, $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$; 10656 gemessene Reflexe, 10337 symmetrieunabhängige Reflexe (*R_{int}* = 0.0904), Strukturlösung mit Patterson-Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate, 561 Parameter, alle Atome anisotrop, H-Atome isotrop, verwendetes Programm: SHELXL 93 [12], *R*-Werte: für [*I* > 2 σ (*I*)] *R*₁ = 0.0366, *wR*₂ = 0.0899, alle Daten: *R*₁ = 0.0694, *wR*₂ = 0.1031. Strukturdarstellungen von **2a** und **3** mit SCHAKAL 88B/V16 (E. Keller, Universität Freiburg, **1990**). – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-404153 (**2a**) und CSD-404151 (**3**) angefordert werden.
- [5] a) Für alle in Lit. [1] aufgeführten *dad*-Komplexe wird eine Faltung des 1,3-Diaza-2-metallacyclopent-4-en-Rings M(NC=CN) an der N,N'-Achse beobachtet (σ^2, π -Bindung). Diese Faltung ist elektronisch bevorzugt, aber in ihrer Ausprägung leicht zu beeinflussen (vgl. Lit. [5b]): P. Hofmann, M. Frede, P. Stauffert, W. Lasser, U. Thewalt, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 693–694; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 712–713; b) Im Ta(*dad*)-Komplex [(PhO)₃Ta{N(R)C(R')=C(R'')NR''}] bildet das *dad* als Endiamid-Dianion mit dem Ta-Atom einen vermutlich aus sterischen Gründen planaren Fünfring: L. R. Chamberlain, L. D. Durfee, P. E. Fanwick, L. M. Kobriger, S. L. Latesky, A. K. McMullen, B. D. Steffey, I. P. Rothwell, K. Folting, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6068–6076.
- [6] C_{sp}-N_{sp}: 1.469 Å; F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 1–19.
- [7] a) Nb-C: 2.32 Å; G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1–83; weitere Beispiele: b) [Cp₂Nb(η²-C₂H₄)CH₂CH₃]: 2.316(8), 2.277(9), 2.320(9) Å; L. J. Guggenberger, P. Meakin, F. N. Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5420–5427; c) [Cp₂Nb(Cl)CH₂SiMe₃][PF₆]: 2.208(8) Å; J. Arnold, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *Organometallics* **1987**, *6*, 473–479; d) [CpNb(NAr)(CH₂CMe₃)₂]: 2.215(3), 2.174(3) Å; A. D. Poole, D. N. Williams, A. M. Kenwright, V. C. Gibson, W. Clegg, D. C. R. Hockless, P. A. O'Neil, *Organometallics* **1993**, *12*, 2549–2555; e) Nb-N: [Nb(OC₆H₄-*t*Bu-6-Ph)₂(NMe₂)₃]: In Abhängigkeit vom Ausmaß eines π -Bindungsanteils in der Nb-N-Bindung variieren die Nb-N-Abstände: 1.940(3), 2.032(3), 2.036(3) Å; V. M. Visciglio, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *211*, 203–209.
- [8] Ausgewählte Struktur- und NMR-Daten von Azametallacyclopropan-Komplexen: a) [Cp*Ta{η²-N(C₆H₃-2,6-Me₂)CMe₂Me₂}]₂: Ta-N 1.930(4), Ta-C 2.209(6), C-N 1.467(7) Å, ¹³C-NMR (C₆D₆, 25°C): $\delta(\eta^2\text{-C=N}) = 82.9$; M. V. Galakhov, M. Gomez, G. Jimenez, P. Royo, M. A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **1995**, *14*, 1901–1910; b) [(ArO)₂Ti{η²-N(*t*Bu)-C(CH₂Ph)₂(py)}]: Ti-N 1.855(2), Ti-C 2.150(2), C-N 1.421(7) Å, ¹³C-NMR (C₆D₆, 30°C): $\delta(\eta^2\text{-C=N}) = 96.3$; C. L. D. Durfee, J. E. Hill, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1990**, *9*, 75–80.
- [9] [PtCl₂(PBu₃)₂](μ-η¹, η¹-*t*Bu-*dad*): C=N 1.27(3), C–C 1.48(2) Å; H. van der Poel, G. van Koten, K. Vrieze, M. Kokkes, C. H. Stam, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *39*, 197–205.
- [10] a) C=N 1.267(2) Å, C–C 1.467(2) Å, N–C–C 120.1(1)°; C. J. M. Huige, A. L. Spek, J. L. de Boer, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1985**, *41*, 113–116; b) ¹H-NMR (300 MHz, [D₈]THF, 20°C): $\delta = 7.83$ (s, 2H; N=CH), 1.20 (s, 18H, CMe₃); ¹³C-NMR (75 MHz, [D₈]THF, 25°C): $\delta = 158.14$ (dd, ¹J(C,H) = 161.1 Hz, ²J(C,H) = 10.6 Hz; N=CH), 58.40 (s; CMe₃), 29.72 (q, ¹J(C,H) = 125.8 Hz; CMe₃).
- [11] P. T. Beurskens, DIRDIF, Nijmegen, **1992**.
- [12] G. M. Sheldrick, SHELXL 93, Göttingen, **1993**.