

(Butadien)(cyclopentadienyl)niob-Komplexe¹⁾

Gerhard E. Herberich^{*a}, Ulli Englert^a, Klaus Linn^a, Peter Roos^a und Jan Rumsink^b

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen^a,
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen^b,
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 13. September 1990

Key Words: Niobium complexes / Cyclopentadienyl derivatives / Butadiene derivatives / Acetylene derivatives

(Butadiene)(cyclopentadienyl)niob Complexes

The known bis(butadiene)(cyclopentadienyl)niobium complex ($C_5H_4R)Nb(C_4H_6)_2$ (**1**, R = H) exists in solution as a 1:1 mixture of a bis(*cis*-butadiene) isomer **1a** and a (*cis*-butadiene)(*trans*-butadiene) isomer **1b**. In solution the barrier to isomerisation is 80 ± 2 kJ/mol. New derivatives **2** (R = Me) and **3** (R = SiMe₃) of **1** are described. One of the butadiene ligands in **1–3**

is readily substituted with CO, CNtBu, P(OMe)₃, and PMe₃. CpNb(PMe₃)₂(C₄H₆) (**7**) reacts with disubstituted acetylenes to form acetylene complexes CpNb(PMe₃)(C₄H₆)(RC≡CR') (**8**; R, R' = Ph, **9**; R = Me, R' = Ph, and **10**; R = Ph, R' = SiMe₃). The structure of **9** resembles that of bent metallocene derivatives with the acetylene acting as a 2-e ligand.

(Butadien)(cyclopentadienyl)metall-Komplexe früher d-Metalle waren in den letzten Jahren Gegenstand intensiver systematischer Erforschung²⁾. Schwerpunkte lagen bei Komplexen des Typs Cp₂Zr(butadien)³⁾, CpTa(butadien)⁴⁾ und CpMo(NO)(butadien)⁵⁾. Komplexe des Typs CpNb(butadien)₂ sind weniger gut bekannt⁶⁾. So ist das Strukturproblem des Grundkörpers **1** nur teilweise geklärt. Substitutionen am Metallzentrum sind bisher nicht untersucht; sie könnten diese Verbindungen zu interessanten Ausgangsmaterialien machen. Wir geben hier einen Beitrag zur Synthese, Struktur und Reaktivität dieser Komplexe.

Bis(butadien)(cyclopentadienyl)niob-Derivate

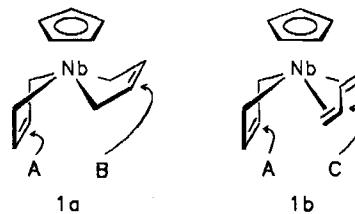
Der Grundkörper **1**^{1b,6)} und die neuen Derivate **2** und **3** werden aus den (Cyclopentadienyl)niobtetrachloriden [$(C_5H_4R)NbCl_4$]₂^{7,8)} und (Butadien)magnesium Mg(C₄H₆)-(THF)₂⁹⁾ in etherischer Lösung erhalten. Die Komplexe **1–3** sind sehr luftempfindlich. Das Methyl-Derivat **2** kristallisiert gut in Form stark verwachsener Kristalle, während **3** als pyrophores Pulver anfällt.

| | 1 | 2 | 3 |
|---------------------------------|----------|----------|----------|
| $(C_5H_4R)Nb(H_2C=CHCH=CH_2)_2$ | R | H | Me |

Wie Nakamura et al. fanden, liegt **1** in den Formen **1a, b** vor⁶⁾. Isomer **1a** enthält zwei *s-cis*-Butadien-Liganden, davon einer *supin*- (A) und einer *pron*-gebunden (B); Isomer **1b** enthält dagegen ein *s-cis*-Butadien in *supin*-Stellung und ein *s-trans*-Butadien (C). Das Isomerenverhältnis beträgt 1:0.92 (¹H-NMR-Spektrum, 500 MHz) und ändert sich im Temperaturbereich von –80 bis 80°C nicht merklich.

Wir fanden, daß sich aus Lösungen von frisch sublimiertem **1** in Ether durch Überschichten mit Hexan und Kühlen

langsam hexagonale (!) Kristalle von gut ausgeprägtem, einheitlichem Habitus abscheiden. Diese Kristalle sind das reine Isomer **1a** (siehe unten Struktur).



Eine bei –75°C hergestellte zitronengelbe Lösung dieser Kristalle in [D₈]Toluol zeigt das ¹H-NMR-Spektrum (80 MHz, –75°C) von **1a** und nur Spuren von **1b**. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur stellt sich das Isomerisierungsgleichgewicht zwischen **1a** und **1b** ein. Die Lösung von **1a** bei –75°C unterscheidet sich auch farblich augenfällig von der dunkelbraunen Lösung des Gleichgewichtsgemisches von **1a, b** bei Raumtemperatur. Dieses befindet sich bei Raumtemperatur ¹H-NMR-spektroskopisch im TiefTemperaturgrenzfall und zeigt für die beiden Isomere je ein Cyclopentadienyl-Signal als eng benachbartes Paar. Beim Erwärmen koaleszieren diese Signale (80 MHz, $T_c = 353 \pm 3$ K, $\Delta v = 4.6$ Hz); die Aktivierungsenthalpie der Isomerisierung ergibt sich zu $\Delta G_f^\ddagger = 80 \pm 2$ kJ/mol¹⁰⁾. Für die analoge Isomerisierung von Cp₂Zr(C₄H₆) wurde mit $\Delta G_f^\ddagger = 95.0$ kJ/mol eine ähnliche Barriere gefunden^{3,11)}. Das Tantal-Homologe hat übrigens im Kristall wie in Lösung die Bis(*s-cis*-butadien)-Struktur entsprechend **1a**⁴⁾.

Insgesamt ist also nachgewiesen, daß ein Gleichgewicht vorliegt; die Gleichgewichtskonstante ist $K \approx 1$ und darüber hinaus nicht merklich temperaturabhängig. Daraus folgt für das Isomerengleichgewicht, daß $\Delta H \approx 0$ und $\Delta S \approx 0$, was für die beiden Isomeren **1a** und **b** auch plausibel erscheint.

Für die Derivate **2** und **3** finden wir in Lösung ebenfalls zwei Isomere. Das Isomerenverhältnis beträgt für **2** 1:1 und für **3** 3:1. Durch die Einführung des voluminösen SiMe₃-Substituenten am Cyclopentadienyl-Liganden wird offenbar das *s-cis-s-trans*-Isomer sterisch unterdrückt.

Struktur von 1a im Kristall

Kristalle von **1a** besitzen die Raumgruppe $P\bar{6}/m$ (Nr. 176)¹²⁾. Das Niob-Atom besetzt die speziellen Punktlagen $2d$; die kristallographische Punktsymmetrie dieser Lagen ist C_{3h} . Ein Modell zur Strukturlösung konnte aufgrund der Beobachtung gefunden werden, daß Tris(butadien)molybdän¹³⁾ in der gleichen Raumgruppe, mit dem Zentralatom auf der gleichen Punktlage und mit ganz ähnlichen Zellparametern wie **1a** kristallisiert [$\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)_3$: $a = 726.4$ und $c = 1190.4$ pm; **1a**: $a = 751.3$ und $c = 1171.4$ pm]. Das Strukturmodell für **1a** wird erhalten, wenn man in $\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)_3$ das Metall wechselt und jeweils einen von drei Butadien-Liganden – im Kristall statistisch fehlgeordnet – durch einen Cyclopentadienyl-Ring ersetzt. Mit diesem Modell (Abb. 1) erreicht man die notwendige C_{3h} -Symmetrie; die Lagen der in der Spiegelebene liegenden C-Atome sind jeweils zu einem Drittel besetzt. Die Strukturlösung und Verfeinerung gelang mit nur 27 Parametern; eine weitergehende Auflösung der Fehlordnung war nicht möglich.

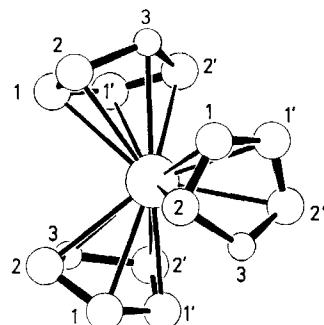


Abb. 1. SCHAKAL-Bild des Strukturmodells von **1a**

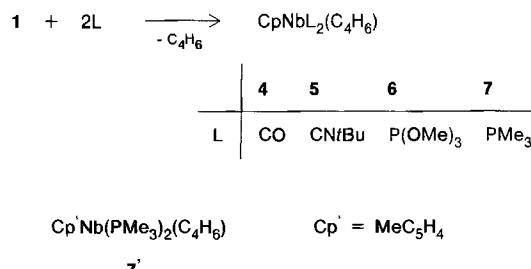
Damit ist abgesichert, daß bei der Kristallisation aus Lösungen des Grundkörpers **1** reines Isomer **1a** erhalten wird. Strukturen von mehreren Alkyl-Derivaten von **1** wurden von Nakamura et al. beschrieben⁶⁾. Auch sei auf den Komplex CpNb(η^3 -C₁₄H₂₂) ($C_{14}H_{22} = 2,4,7,9$ -Tetramethyl-1,3,7,9-decatetraen) verwiesen, in dem eine *s-cis*- und eine *s-trans*-Butadien-Gruppierung miteinander verknüpft sind¹⁴⁾.

Ligandensubstitutionen

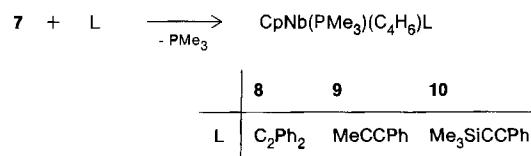
Die gute Zugänglichkeit der Bis(butadien)(cyclopentadienyl)niob-Komplexe macht sie als Ausgangsmaterialien interessant. Sie reagieren generell mit einfachen biphenilen Liganden unter Substitution eines Butadien-Liganden zu Komplexen des Typs $CpNbL_2(C_6H_6)$ (4–7).

Die Dicarbonyl-Verbindung **4** ist früher photochemisch aus $\text{CpNb}(\text{CO})_4$ und Butadien dargestellt worden¹⁵⁾. Die anderen Verbindungen sind neu. Auch wurde aus **2** ein zu **7** analoges Methylcyclopentadienyl-Derivat $\text{Cp}'\text{Nb}(\text{PMe}_3)_2$

(C_4H_6) (7') dargestellt. Die Konstitution der neuen Verbindungen wird durch ihre analytischen und spektroskopischen Daten belegt. Daß auch bei diesen Verbindungen für die Konformation der Butadien-Liganden ein *supin/pron*-Gleichgewicht vorliegen dürfte, ergibt sich aus vorläufigen Befunden am Bis(trimethylphosphan)-Derivat 7. Insbesondere findet man im ^{13}C -NMR-Spektrum bei $-20^\circ C$ zwei Signalsätze etwa gleicher Intensität, die bei Raumtemperatur koaleszieren; die Barriere für die *supin/pron*-Umlagerung (67.88 MHz , $T_c = 293 \pm 5\text{ K}$) wurde zu $\Delta G_r^\ddagger = 52 \pm 7\text{ kJ/mol}$ abgeschätzt.



Der Bis(trimethylphosphan)-Komplex **7** bildet mit nicht-terminalen, nichtaktivierten Acetylenen beim Erwärmen auf etwa 60°C gut kristallisierende neue Acetylen-Komplexe **8 – 10**. Dabei wird jeweils nur ein Isomer erhalten. Isomerien könnte man bezüglich der Stellung des Butadien-Liganden erwarten und bei den Komplexen **9** und **10** mit unsymmetrischen Acetylen-Liganden auch bezüglich der Rotationsstellung des Acetylens. Aus diesem Grunde wurde die Struktur von **9** röntgenographisch bestimmt.



Bis(trimethylsilyl)acetylen reagiert offenbar wegen seiner Sperrigkeit erst bei 90 °C; das Produkt CpNb(PMe₃)(C₄H₆)-[C₂(SiMe₃)₂] wurde jedoch nicht in kristalliner Form erhalten. Mit 2-Butin, Phenylacetylen und aktivierten Acetylenen wie Acetylendicarbonsäure-dimethylester treten andere Reaktionen ein, die wir nicht geklärt haben. Insgesamt zeigen die hier behandelten ersten Beispiele für Ligandensubstitutionsreaktionen von Bis(butadien)-Komplexen des Typs 1, daß diese Verbindungen interessante Ausgangsmaterialien für die weitere präparative Entwicklung der (Cyclopentadienyl)niob-Derivate sind.

Struktur von 9

Die Struktur von **9** (Abb. 2) zeigt eine auffällige Verwandtschaft zu gewinkelten Metallocenen wie Cp_2NbH_3 . Dabei ist ein Cp-Ligand durch einen Butadien-Liganden ersetzt. Nahe verwandt sind auch die Verbindungen $\text{CpZrR}(\text{dmpe})(\text{C}_4\text{H}_6)$ ¹⁶.

Der Winkel zwischen den Loten der besten Ebenen durch die Cp- und C₄H₆-Gerüste beträgt 135.3° und ist vergleichbar mit den in Niobocen-Verbindungen gefundenen Werten von 127–138°¹⁷⁾. Die Abstände des Niobs zu den besten Ebenen betragen für den C₄H₆-Liganden 198.3 und den Cp-Liganden 213.2 pm.

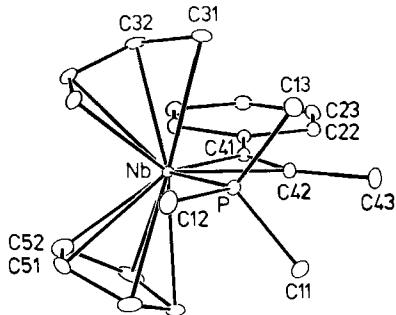


Abb. 2. ORTEP-Bild der Struktur von 9

Als Pseudoäquatorebene kann man die Mittelebene zwischen den besten Ebenen durch die Cp- und C₄H₆-Liganden definieren – oder alternativ die beste Ebene durch die Atome Nb, C41, C42 und P. Tatsächlich fallen diese beiden Ebenen bis auf 1.5° zusammen. Der Öffnungswinkel P–Nb–C41 für die äußeren Bindungen in der Äquatorebene beträgt 117.3(1)°; dieser Winkel ist in Cp₂TaH₃ mit 125.8(5)° etwas größer¹⁸⁾, entspricht aber ganz den Werten in Acetylen-Komplexen des Typs Cp₂NbX(C₂R₂)¹⁹⁾.

Die Metall-Butadien-Bindung ist nahezu lateralsymmetrisch. Die C–C-Abstände [141.4(1), 138.9(2), 141.2(2) pm] zeigen ein „Lang-kurz-lang“-Muster. Die äußeren M–C-Abstände sind mäßig länger als die inneren [240.6(1), 235.4(1), 234.5(1), 239.1(1) pm]. Die aus diesen Daten errechneten Yasuda-Nakamuraschen Geometrieparameter²¹⁾ der Butadien-Metall-Bindung betragen $\Delta d = 4.9$ pm und $f = 84.0^\circ$. Bekanntlich kommt es bei frühen Übergangsmetallen mit extremer Metall-Ligand-Rückbindung zur Ausbildung einer Metallacyclopenten-Struktur [mit $-50 < \Delta d < 0$ pm und $f > 90^\circ$; z. B. in Cp₂Zr(2,3-Me₂C₄H₄)²²⁾], während Übergangsmetalle bei mäßiger Rückbindung die inneren C-Atome des Butadiens stärker binden als die äußeren [mit $-10 < \Delta d < 10$ pm und $f < 90^\circ$; z. B. in (C₄H₆)-Fe(CO)₅-Derivaten²³⁾²⁴⁾. Demnach liegt in 9 der zweite Fall vor. Eine ähnliche Situation in einem Komplex eines frühen Übergangsmetalls ist bereits bei NbH(dmpe)₂(C₄H₆) gefunden worden²⁴⁾.

Die Metall-Acetylen-Bindung ist durch die Abstände C–C = 128.1(1), M–C1 = 218.7(1) und M–C2 = 221.4(1) pm charakterisiert. Die chemischen Verschiebungen für die acetylenischen C-Atome liegen bei $\delta = 145.1$ und 147.0. Vergleichbare Daten²⁵⁾ liegen bei Cp₂Nb(O₂CCMe₃)-(C₂Ph₂)·0.5C₆H₆ (Abstände: 129, 218, 219 pm)^{27a)}, (C₅H₄-SiMe₃)₂NbCl(C₂Ph₂) [Abstände: 127, 218.5, 217.1 pm; $\delta(^{13}\text{C}) = 140.1, 156.1$]²⁰⁾ und Cp₂Nb[C₂(SiMe₃)₂]·[(E)-C(CO₂Me)=CH(CO₂Me)] [Abstände: 128.1, 223.5, 225.0 pm, M–C-Abstände durch sterische Labilisierung verlängert; $\delta(^{13}\text{C}) = 153.9, 166.5$]^{27b)} vor. Alle diese Verbindungen

sind 18-e-Komplexe mit 2-e-Acetylen-Liganden. Es liegt demnach eine Metallacyclopren-Struktur^{17,28)} vor, für die nach dem bisher bekannten Vergleichsmaterial Nb–C-Abstände um 220 pm und chemische Verschiebungen der acetylenischen C-Atome von 130–167 (für MeC≡, PhC≡; mit Me₃SiC≡ bei besonders tiefem Feld) typisch sind.

Schließlich besitzt das Molekül 9 zwei konformative Freiheitsgrade. Die beobachtete Rotationsstellung des Butadien-Liganden vermeidet starke sterische Abstoßungen mit dem PMe₃-Liganden. Ferner sind bezüglich der Substituenten des Acetylen-Liganden zwei Stellungsisomere denkbar. Die ausschließliche Bildung des bevorzugten Isomeren 9 ist ganz offenbar sterisch gesteuert; die Phenyl-Gruppe, also der sterisch anspruchsvollere Ligand, nimmt die sterisch wenig belastete, laterale Stellung am gewinkelten Sandwich-Molekül ein. Eine Rotation des Acetylens um die Metall-Ligand-Bindungsachse könnte im Fall eines symmetrischen Acetylen-Liganden wie in 8 im ¹³C-NMR-Spektrum festgestellt werden; da bei 8 zwei acetylenische C-Resonanzen beobachtet werden, ist dieser Prozeß zumindest bezüglich der NMR-Zeitskala langsam.

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie großzügig gefördert.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff als Schutzgas mit wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. – NMR (bei Raumtemp., falls nicht anders vermerkt): WP-80 PFT (¹H, 80 MHz; ³¹P, 32.4 MHz), Bruker: WH-270 PFT (¹H, 270 MHz; ¹³C, 67.88 MHz), Varian VXR-300 (¹H, 300 MHz; ¹³C, 75.4 MHz). – MS (70 eV): Varian MAT CH-5-DF. – IR: 1720 FTIR, Perkin-Elmer.

Bis(η^4 -butadien)(η^5 -methylcyclopentadienyl)niob (Isomerengemisch 2a, b): Zu 17.6 g (56 mmol) Cp'NbCl₄⁷⁾ in 400 ml THF gibt man bei -70°C 32.0 g (145 mmol) Mg(C₄H₆)(THF)₂⁹⁾. Man lässt die Temp. ansteigen, führt noch 12 h bei Raumtemp., bringt dann zur Trockne und extrahiert den Rückstand mit ca. 400 ml Hexan. Kristallisation aus Hexan durch Einengen und langsames Abkühlen liefert 5.9 g (21 mmol; 38%) 2 in braunen, durchsichtigen, verwachsenen Kristallen, Schmp. 128°C (Zers.), in organischen Lösungsmitteln gut löslich, in Lösung ab 110°C beginnende Zersetzung. – ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): Isomerenverhältnis ca. 1:1; Zuordnung analog der Analyse mittels 2D-¹H-NMR (COSY) für 1a, b^{1b)}: 2a: $\delta = 4.77$ m und 4.39 m (AA'BB'-System von Cp' mit $N = 4.8$ Hz), 1.67 s oder 1.65 s (Me); *cis*-Butadien 1: 4.30 m (H_{int}), 1.96 m (H_{syn}), 0.22 dd (H_{anti}), ³J_{1,anti,2} = 11.1, ³J_{1,syn,2} = 7.2, ²J₁₁ = 3.8 Hz); *cis*-Butadien 2: 4.55 m (H_{int}), 2.69 m (H_{syn}), 0.57 m (H_{anti}). 2b: 4.74 m, 4.67 m und 4.49 m (1 H verdeckt, ABCD-System von Cp'), 1.67 s oder 1.65 s (Me); *cis*-Butadien: 4.8–4.5 (verdeckt, H_{int}), 3.61 m (H_{int}), 2.19 d (³J = 7.7 Hz, H_{syn}), 2.09 d (³J = 7.0 Hz, H_{syn}), 0.75 d (³J = 7.5 Hz, H_{anti}), 0.68 d (³J = 9.8 Hz, H_{anti}); *trans*-Butadien: 3.14 ddd (³J = 15.9, 10.9, ²J = 7.2 Hz), 2.71 d (³J = 7.4 Hz), 2.48 d (³J = 15.9 Hz), 2.25 m, 1.7 dd (teilweise verdeckt, ²J = 4.2 Hz), 1.31 dd (³J = 7.4, ²J = 4.2 Hz). – ¹³C-NMR (C₆D₆): 2a: $\delta = 110.4$ s oder 109.7 s, 99.9 d, 99.6 d, 14.8 q oder 14.6 q ($J = 127$ Hz) für Cp'; *cis*-Butadien 1: 100.9 d ($J = 158$ Hz, C-2/-3), 43.5 t ($J = \approx 150$ Hz, C-1/-4); *cis*-Butadien 2: 112.0 dd ($J = 158$, ≈ 9 Hz, C-2/3), 43.6 t ($J = 150$ Hz, C-1/-4). – 2b: 110.4 s oder 109.7 s, 95.3 d, 95.5 d, 97.1 d, 98.3 d, 14.8 q oder 14.6 q ($J = 127$ Hz) für Cp'; *cis*-Butadien: 115.2 dd ($J = 158, 12$ Hz, C_{int}), 106.9 dd ($J = 167, 10$ Hz, C_{int}), 48.4 t und 42.9 t ($J = 150$ Hz, C_{ter}); *trans*-Butadien: 104.9 d

($J = 156$ Hz, C_{int}), 76.2 ddm ($J = 152$ Hz, C_{ter}), 71.6 dm ($J = 158$ Hz, C_{int}), 38.1 t ($J \approx 150$ Hz, C_{ter}).

Bis(η^4 -butadien)[η^5 -(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]niob (Isomerengemisch **3a, b):** Zu einer Suspension von 41.3 g (111 mmol) (C₅H₄SiMe₃)NbCl₄⁷⁾ in 800 ml Diethylether gibt man bei -60°C 75.0 g (337 mmol) Mg(C₄H₆)(THF)₂⁹⁾. Umsetzung und Aufarbeitung wie bei **2**. Kristallisation aus Et₂O durch Überschichten mit Hexan und Kühlen auf -60°C liefert 12.2 g (36.1 mmol; 33%) **3** als strohfarbenes, pyrophores Pulver, Schmp. 124°C (Zers.), gut löslich in Et₂O, mäßig löslich in Hexan. — MS: m/z ($I_{rel}\%$) = 338 (78) [M⁺]. — ¹H-NMR (300 MHz, [D₈]Toluol): Isomerenverhältnis ca. 3:1; Zuordnung analog der Analyse mittels 2D-¹H-NMR (COSY) für **1a, b**¹⁰⁾; **3a**: δ = 4.85 m und 4.50 m (AA'BB'-System von C₅H₄SiMe₃ mit $N = 4.6$ Hz), 0.0 s (SiMe₃); *cis*-Butadien 1: 4.20 m (H_{int}), 1.90 m (H_{syn}), 0.06 (teilweise verdeckt, H_{anti}); *cis*-Butadien 2: 4.35 m (H_{int}), 2.62 m (H_{syn}), 0.36 m (H_{anti}). — **3b**: 5.14 m, 4.74 m und 4.60 m [1 H bei 4.2 (?) verdeckt, ABCD-System von C₅H₄SiMe₃], 0.03 s (SiMe₃); *cis*-Butadien: (1 H bei 4.9–4.2 verdeckt, H_{int}), 3.48 m (H_{int}), 2.05 (H_{syn}), 0.62 d (³J = 7.1 Hz, H_{anti}), 0.56 d (³J = 10.1 Hz, H_{anti}); *trans*-Butadien: 2.98 ddd (³J = 15.9, 10.1, 6.4 Hz, H_{int}), 2.6 (verdeckt, H_{ter}), 2.52 d (³J = 16 Hz, H_{ter}), 2.25 m (H_{int}), 1.50 dd (³J = 11.8, ²J = 4.0 Hz, H_{ter}), 1.41 dd (³J = 7.5, ²J = 4.2 Hz, H_{ter}). — ¹³C-NMR ([D₈]Toluol). **3a**: δ = 107.5 dm ($J = 164$ Hz), 98.8 dm ($J = 160$ Hz), 0.2 q ($J = 119$ Hz) für C₅H₄SiMe₃; *cis*-Butadien 1: 100.6 d ($J = 150$ Hz, C-2/-3), 41.0 (C-1/-4); *cis*-Butadien 2: 115.5 dd ($J = 155$, 9.4 Hz, C-2/3), 42.1 (C-1/-4). — **3b**: 103.3 d, 102.5 d, 101.3 d und 100.0 d (jeweils $J = 175$ Hz), 0.15 q ($J = 119$ Hz) für C₅H₄SiMe₃; *cis*-Butadien: 115.3 d und 107.1 d ($J = 155$ Hz, 2 C_{int}), 47.4 und 43.7 (2 C_{ter}); *trans*-Butadien: 105.1 (C_{int}), 75.5 t ($J = 155$ Hz, C_{ter}), 70.4 d ($J = 150$ Hz, C_{int}), 34.6 (C_{ter}).

C₁₆H₂₅NbSi (338.4) Ber. C 56.80 H 7.45 Gef. C 56.36 H 7.44

(s-cis- η^4 -Butadien)dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)niob (4**):** In eine Lösung von 0.85 g (3.19 mmol) **1** in 40 ml Toluol wird 2 h bei Raumtemp. CO eingeleitet. Entfernen des Solvens, Sublimation des Rückstands im Hochvak. bei 40–80°C und anschließende Kristallisation aus Hexan liefert 0.57 g (2.1 mmol; 67%) **4** als orangefarbene Kristalle, Zers.-P. 51°C, gut löslich in Toluol und Hexan. — MS: m/z ($I_{rel}\%$) = 268 (72) [M⁺], 240 (71) [M⁺ – CO], 212 (100) [M⁺ – 2CO], 210 (100) [CpNb(C₄H₄)⁺]. — IR (Hexan): ν(CO) = 1989, 1928 cm⁻¹. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 4.51 s (Cp); Butadien: 4.79 m (2-/3-H), 1.27 m (1-/4-H, syn), 0.26 m (1-/4-H, anti). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 89.9 dquin ($J = 176$ Hz, Cp), 78.6 dm ($J = 166$ Hz, C-2/-3), 42.1 tm ($J = 155$ Hz, C-1/-4), CO nicht beobachtet.

C₁₁H₁₁NbO₂ (268.1) Ber. C 49.28 H 4.14 Gef. C 49.60 H 4.26

(s-cis- η^4 -Butadien)bis(tert-butylisonitril)(η^5 -cyclopentadienyl)niob (5**):** Man gibt zu 1.70 g (6.4 mmol) **1** in 100 ml Hexan bei Raumtemp. 1.54 g (18.5 mmol) tert-Butylisonitril. Nach 6 h engt man auf 20 ml ein und kühlt auf -20°C. Umkristallisieren des sehr langsam kristallisierenden, braunen Rohprodukts aus Hexan liefert 1.05 g (2.8 mmol; 44%) **5** in roten Nadeln, Schmp. 77–79°C, gut löslich in Hexan. — MS: m/z ($I_{rel}\%$) = 378 (52) [M⁺], 295 (52) [M⁺ – CNtBu], 239 (100) [295 – C₄H₈], 212 (74) [M⁺ – 2CNtBu]. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 4.79 s (Cp); Butadien: 5.25 m (2-/3-H), 1.53 m (1-/4-H, syn), 0.37 m (1-/4-H, anti), 1.10 s (2 tBu). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 89.6 dquin ($J = 174$ Hz, Cp), 84.2 d ($J = 166$ Hz, C-2/-3), 58.0 s (2 CMe₃), 41.5 t ($J = 149$ Hz, C-1/-4), 31.0 q ($J = 126$ Hz, 6 Me), CN nicht beobachtet.

C₁₉H₂₉N₂Nb (378.4) Ber. C 60.32 H 7.73 Gef. C 60.13 H 7.73

(s-cis- η^4 -Butadien)(η^5 -cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphoranimidato)niob (6**):** Zu 1.64 g (6.16 mmol) **1** in 60 ml Hexan gibt man 1.80 g

G. E. Herberich, U. Englert, K. Linn, P. Roos, J. Rumsink

(14.5 mmol) P(OMe)₃. Filtration durch Kieselgur, Einengen auf 40 ml und Abkühlen auf -20°C liefert 1.73 g (3.76 mmol; 61%) **6** in hellbraunen Kristallen, Schmp. 149–150°C. — MS: m/z ($I_{rel}\%$) = 460 (58) [M⁺], 429 (50) [M⁺ – OMe], 336 (100) [M⁺ – P(OMe)₃]. — ¹H-NMR (C₆D₆, 270 MHz): δ = 4.70 t (³J_{PH} = 2.5 Hz, Cp); Butadien: 4.70 m (2-/3-H, verdeckt), 1.73 m (1-/4-H, syn), -0.26 m (1-/4-H, anti); 3.41 „t“ (6OMe). — ¹³C-NMR (C₆D₆/[D₈]Toluol): δ = 86.9 dquin ($J = 174$ Hz, Cp), 75.3 dd ($J = 163$, 9 Hz, C-2/-3), 51.0 q ($J = 144$ Hz, 6OMe), 36.0 tm ($J = \approx 154$ Hz, C-1/-4). — ³¹P-NMR ([D₈]Toluol): δ = 206 s (br), gegen ext. H₃PO₄. C₁₅H₂₉NbO₆P₂ (460.2) Ber. C 39.15 H 6.35 Gef. C 39.29 H 6.33

(s-cis- η^4 -Butadien)(η^5 -cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphoran)niob (7**):** Man setzt 1.89 g (7.1 mmol) **1** und 1.20 g (15.8 mmol) PMe₃ in 70 ml Hexan 4 h bei Raumtemp. um. Filtration durch Kieselgur, Einengen auf 40 ml und stufenweises Abkühlen auf bis -60°C liefert 1.72 g (4.72 mmol; 67%) rotes, kristallines **7**, Zers.-P. 179°C. — MS: m/z ($I_{rel}\%$) = 364 (28) [M⁺], 288 (93) [M⁺ – PMe₃], 212 (92) [M⁺ – 2PMe₃], 210 (100) [CpNb(C₄H₄)⁺]. — ¹H-NMR (C₆D₆, 30°C): δ = 4.25 t (³J_{PH} = 2.7 Hz, Cp); Butadien: 4.54 m (2-/3-H), 0.71 m (1-/4-H, syn), -0.61 m (1-/4-H, anti), 1.04 d (²J_{PH} = 5.8 Hz; 6 Me), Hochtemperaturgrenzfäll; < -20°C zwei Isomere im Verhältnis ca. 1:1. — ¹³C-NMR ([D₈]Toluol, -70°C): δ = 85.1 dquin ($J = 171$ Hz, Cp), 78.0 d ($J = \approx 155$ Hz, C-2/-3), 67.1 d ($J = \approx 167$ Hz, C-2/-3), 44.3 t und 27.6 t ($J = 144$ Hz, C-1/-4), 21.8 qd ($J = 127$, $J_{CP} = 18$ Hz, Me). — ³¹P-NMR ([D₈]Toluol, -30°C): δ ≈ 5 br, gegen cxt. H₃PO₄.

C₁₅H₂₉NbP₂ (364.3) Ber. C 49.46 H 8.03 Gef. C 49.30 H 7.92

(s-cis- η^4 -Butadien)[η^5 -(methylcyclopentadienyl)]bis(trimethylphosphoran)niob (7'**):** Darstellung wie bei **7** aus 2.72 g (9.7 mmol) **2** und 1.80 g (23.7 mmol) PMe₃ liefert 1.63 g (4.3 mmol; 44%) rotes **7'**, Zers. > 85°C, Schmp. ca. 110°C. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 4.1–4.3 m (2-/3-H und C₅H₄Me), 1.49 s (C₅H₄Me), 1.05 d (²J_{PH} = 5.8 Hz, 2PMe₃), 0.99 m (1-/4-H, syn), -0.39 m (1-/4-H, anti). — ¹³C-NMR ([D₈]Toluol, -70°C, zwei Isomere im Verhältnis ca. 1:1): C₅H₄Me: δ = 105.6 m (2C-1), 93.2 d ($J = 168$ Hz), 89.7 d ($J = 170$ Hz), 76.5 dm ($J = 173$ Hz), 75.4 dm ($J = 174$ Hz), 14.9 q ($J = 127$ Hz, 2 Me); Butadien: 79.5 dd ($J = 159$, 9 Hz) und 66.6 dd ($J = 166$, 8.5 Hz) für C-2/-3, 44.8 t und 32.9 t ($J = 150$ Hz, C-1/-4); PMe₃: 21.7 qd ($J = 128$, $J_{CP} = 16$ Hz) und 21.9 qd ($J = 127$, $J_{CP} = 17$ Hz).

C₁₆H₃₁NbP₂ (378.3) Ber. C 50.80 H 8.26 Gef. C 50.67 H 8.22

(s-cis- η^4 -Butadien)(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -diphenylethin)(trimethylphosphoran)niob (8**):** Man erhitzt 1.51 g (4.15 mmol) **7** und 0.75 g (4.1 mmol) Tolan in 40 ml Hexan auf 60°C. Nach ca. 10 min beginnt **8** als ockerfarbenes Pulver auszufallen. Nach 1 h kühlte man ab, dekantiert und wäscht den Feststoff mit Hexan. Kristallisation aus Diethylether liefert 1.50 g (3.2 mmol; 78%) **8** als goldfarbene Nadeln; schlecht löslich in Hexan, mäßig in Ether und gut löslich in Toluol. — MS: m/z ($I_{rel}\%$) = 726 (35) [Cp₂Nb₂(C₄H₆)(C₂Ph₂)₂⁺ (?)], 466 (30) [M⁺], 312 (100) [M⁺ – 2Ph]. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 4.85 d (³J_{PH} = 1.6 Hz, Cp); Butadien: 5.79 m und 5.39 m (2-/3-H), 0.63–1.28 (1-/4-H, syn, verdeckt), 0.12 m (1-/4-H, anti); PMe₃: 0.95 d (²J_{PH} = 7.4 Hz); Tolan: 6.9–7.4 m (2 Ph und Solvens). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 96.8 dm ($J = 174$ Hz, Cp); Acetylen: 150.5 s und 145.2 s, Ph-Gruppen-Signale verdeckt; Butadien: 94.8 dm (überdeckt) und 91.5 d ($J = 165$ Hz) für C-2/-3, 60.1 t ($J = 154$ Hz) und 40.7 t ($J = 150$ Hz) für C-1/-4; PMe₃: 18.6 qd ($J = 128$, $J_{CP} = 22$ Hz).

C₁₆H₃₀NbP (466.4) Ber. C 66.96 H 6.48 Gef. C 66.77 H 6.55

(Butadien)(cyclopentadienyl)niob-Komplexe

(*s-cis*- η^4 -Butadien)(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -1-phenylpropin)(trimethylphosphoran)niob (**9**): Umsetzung von 2.69 g (7.4 mmol) **7** und 1.00 g (8.6 mmol) MeC≡CPh in 40 ml Hexan bei 70°C und Aufarbeitung wie bei **8** liefert 2.15 g (5.3 mmol; 72%) **9** als goldglänzende, quaderförmige Kristalle; Schmp. 96°C (Zers.); mäßig löslich in Hexan und Ether. – MS: m/z (I_{rel}) = 328 (80) [$\text{M}^+ - \text{PM}_3$], 273 (100) [328 – C₄H₇]. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 4.76 s (Cp); Butadien: 5.40 m (2-/3-H), 0.72–1.26 m (br, 1-/4-H, *syn*), 0.15 m und –0.23 m (br, 1-/4-H, *anti*); PMe₃: 1.08 d (${}^2J_{\text{PH}} = 6.9$ Hz); Acetylen: 6.93–7.4 m (Ph und Solvens), 2.54 s (Me). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 96.7 d ($J = 173$ Hz, Cp); Acetylen: 147.0 s und 145.1 s (C≡C), 143.9 s (C_i), Signalgruppe 123–129 (Ph und Solvens), 19.7 q ($J = 126$ H, Me); Butadien: 93.8 d (verdeckt) und 91.9 d ($J = 162$ Hz) für C-2/-3, 59.1 d ($J = 153$ Hz) und 40.7 t ($J = 150$ Hz) für C-1/-4; PMe₃: 19.4 qd ($J = 128$, $J_{\text{PC}} = 21$ Hz).

C₂₁H₂₈NbP (404.3) Ber. C 62.38 H 6.98 Gef. C 62.25 H 6.96

(*s-cis*- η^4 -Butadien)(η^5 -cyclopentadienyl)[η^2 -phenyl(trimethylsilyl)ethin](trimethylphosphoran)niob (**10**): Man erhitzt 1.64 g (4.5 mmol) **1** und 0.86 g (4.9 mmol) PhC≡CSiMe₃²⁹⁾ in 50 ml Heptan 15 min auf 60°C, filtriert dann warm durch Kieselgur und engt bis zur ersten Kristallbildung ein. Beim Stehenlassen scheiden sich 1.42 g (3.1 mmol; 68%) **10** in hellbraunen, durchscheinenden Kristallen ab; Schmp. 134°C; mäßig löslich in Hexan, gut löslich in Toluol. – MS: m/z (I_{rel}) = 384 (100) [$\text{M}^+ - \text{PM}_3, - \text{H}_2$]. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 4.76 d (${}^3J_{\text{PH}} = 2.3$ Hz, Cp); Butadien: 5.61 m (2-/3-H), 0.8–1.4 m (br, 1-/4-H, *syn*), 0.10 m und –0.30 m (br, 1-/4-H, *anti*); PMe₃: 0.96 d (${}^2J_{\text{PH}} = 7.0$ Hz); Acetylen: 6.8–7.2 m (Ph und Solvens), 0.24 s (SiMe₃). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 97.0 d ($J = 173$ Hz, Cp); Acetylen: 163.6 s und 151.7 s (C≡C), Signalgruppe 122–129 (Ph und Solvens), 1.3 q ($J = 117$ Hz, SiMe₃); Butadien: 93.4 dd ($J = 161, 8.0$ Hz) und 92.7 dd ($J = 166, 7.3$ Hz) für C-2/-3, 58.0 t und 40.8 t ($J = 149$ Hz) für C-1/-4; PMe₃: 19.1 qd ($J = 131$, $J_{\text{PC}} = 24$ Hz).

C₂₃H₃₄NbPSi (462.5) Ber. C 59.73 H 7.41
Gef. C 59.96 H 7.56

Strukturbestimmung von 1a: C₁₃H₁₇Nb, Molmasse 266.3 g mol⁻¹; hexagonale Raumgruppe P₆/m (Nr. 176), $a = 7.513(5)$, $c = 11.744(5)$ pm; $V = 0.574(1)$ nm³; $Z = 2$; $d_{\text{ber.}} = 1.54$ g cm⁻³; $\mu = 9.6$ cm⁻¹. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 70.93$ pm, Graphitmonochromator). An einem Kristall von 0.3 · 0.2 · 0.2 mm³ wurden bei Raumtemp. im $\omega/2\Theta$ -Modus ($\Theta_{\text{max}} = 40^\circ$) 2300 Reflexe vermessen. Eine empirische Absorptionskorrektur über ψ -Scans³⁰⁾ wurde durchgeführt. Die Strukturlösung³¹⁾ erfolgte nach der Schweratom-Methode. Bei der abschließenden Verfeinerung mit 732 symmetrieeunabhängigen Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ für 27 Parameter wurde eine Korrektur auf Sekundärexstinktion vorgenommen, und die Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Verschiebungsparametern verfeinert; aus einer Differenz-Fourier-Synthese erhaltene H-Atomlagen wurden lediglich in der Struktur faktorrechnung berücksichtigt. Konvergenz bei $R = 0.04$, $R_w = 0.044$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_0)$. Maximale Restelektronendichte $1.5 \cdot 10^{-6}$ e pm⁻³ nahe bei Nb³³⁾. Atomkoordinaten sowie Bindungslängen und -winkel siehe Tab. 1, 2.

Tab. 1. Atomkoordinaten und Temperaturkoeffizienten von **1**. Die Temperaturfaktoren sind in der Form ihrer isotropen Äquivalente angegeben [10^4 pm²]

| Atom | x | y | z | B_{eq} |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------------|
| Nb | 0.66667 | 0.33333 | 0.25 | 3.52(2) |
| C1 | 1.0085(5) | 0.4364(7) | 0.3107(5) | 8.3(3) |
| C2 | 0.8870(8) | 0.264(1) | 0.3605(6) | 10.6(3) |
| C3 | 0.860(2) | 0.159(3) | 0.25 | 9.0(14) |

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **1**

| | | | |
|-----------|-----------|--------|-----------|
| Nb–C1 | 239.1(3) | C1–C1' | 142.8(11) |
| Nb–C2 | 235.9(4) | C1–C2 | 129.4(8) |
| Nb–C3 | 239.3(9) | C2–C3 | 148.1(10) |
| C1–C1'–C2 | 116.9(5) | | |
| C1–C2–C3 | 88.7(7) | | |
| C2–C3–C2' | 122.7(10) | | |

Strukturbestimmung von 9: C₂₁H₂₈NbP, Molmasse 404.3 g mol⁻¹; monokline Raumgruppe P₂/*c* (Nr. 14), $a = 1331.6(3)$, $b = 909.2(2)$, $c = 1629.2(6)$ pm, $\beta = 103.42(2)^\circ$; $V = 1.918(2)$ nm³; $Z = 4$; $d_{\text{ber.}} = 1.40$ g cm⁻³, $\mu = 6.80$ cm⁻¹. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 70.93$ pm, Graphitmonochromator). An einem Kristall von 0.7 · 0.5 · 0.3 mm³ wurden bei Raumtemp. im $\omega/2\Theta$ -Modus ($\Theta_{\text{max}} = 35^\circ$) auf cincm Viertel der Ewaldkugel 9159 Reflexe vermessen. Eine empirische Absorptionskorrektur über ψ -Scans³⁰⁾ wurde durchgeführt. Die Strukturlösung³²⁾ erfolgte nach der Schweratom-Methode. Bei der abschließenden Verfeinerung mit 6905 symmetrieeunabhängigen Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ für 237 Parameter wurde eine Korrektur auf Sekundärexstinktion vorgenommen, die Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Verschiebungsparametern verfeinert und die H-Atome isotrop in berechneter Standardgeometrie mitgeführt. Konvergenz bei $R = 0.04$, $R_w = 0.044$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_0)$.

Tab. 3. Atomkoordinaten und Temperaturkoeffizienten von **9**. Die Temperaturfaktoren sind in der Form ihrer isotropen Äquivalente angegeben [10^4 pm²]

| Atom | x | y | z | B_{eq} |
|------|------------|------------|------------|-----------------|
| Nb | 0.80836(1) | 0.19600(2) | 0.11159(1) | 2.352(2) |
| P | 0.74563(4) | 0.42406(6) | 0.02291(3) | 3.410(9) |
| C11 | 0.6612(2) | 0.3987(3) | -0.0814(1) | 5.09(5) |
| C12 | 0.8458(2) | 0.5380(3) | -0.0047(2) | 6.03(6) |
| C13 | 0.6737(2) | 0.5618(3) | 0.0667(2) | 5.75(6) |
| C21 | 0.6764(1) | -0.0710(2) | 0.1963(1) | 3.01(3) |
| C22 | 0.5781(1) | -0.1208(2) | 0.1989(1) | 3.87(4) |
| C23 | 0.5649(2) | -0.2413(3) | 0.2465(1) | 4.57(4) |
| C24 | 0.6492(2) | -0.3157(3) | 0.2928(1) | 4.41(4) |
| C25 | 0.7467(2) | -0.2689(2) | 0.2921(1) | 3.93(4) |
| C26 | 0.7603(1) | -0.1482(2) | 0.2443(1) | 3.44(3) |
| C31 | 0.7664(2) | 0.3322(2) | 0.2258(1) | 4.74(4) |
| C32 | 0.8444(2) | 0.2284(2) | 0.2589(1) | 4.45(4) |
| C33 | 0.9368(2) | 0.2430(3) | 0.2340(1) | 4.60(4) |
| C34 | 0.9440(2) | 0.3588(3) | 0.1779(1) | 4.84(5) |
| C41 | 0.6911(1) | 0.0551(2) | 0.1454(1) | 3.10(3) |
| C42 | 0.6414(1) | 0.1501(2) | 0.0935(1) | 3.37(3) |
| C43 | 0.5328(2) | 0.1913(3) | 0.0536(1) | 5.11(5) |
| C51 | 0.9496(2) | 0.1317(3) | 0.0461(1) | 5.62(5) |
| C52 | 0.9351(2) | 0.0159(3) | 0.0942(1) | 6.01(5) |
| C53 | 0.8410(2) | -0.0438(3) | 0.0599(2) | 7.11(5) |
| C54 | 0.7932(2) | 0.0372(3) | -0.0107(1) | 6.99(6) |
| C55 | 0.8645(2) | 0.1451(3) | -0.0185(1) | 6.30(5) |

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **9**

| | | | |
|-------------|-----------|-------------|-----------|
| Nb–P | 255.4(0) | | |
| Nb–C31 | 240.6(1) | C31–C32 | 141.4(1) |
| Nb–C32 | 235.4(1) | C32–C33 | 138.9(2) |
| Nb–C33 | 234.5(1) | C33–C34 | 141.2(2) |
| Nb–C34 | 239.1(1) | | |
| Nb–C41 | 218.7(1) | C41–C42 | 128.1(1) |
| Nb–C42 | 221.4(1) | | |
| Nb–C51 | 243.9(1) | C51–C52 | 135.3(2) |
| Nb–C52 | 241.5(2) | C52–C53 | 136.0(3) |
| Nb–C53 | 241.3(1) | C53–C54 | 139.0(2) |
| Nb–C54 | 243.1(1) | C54–C55 | 139.1(2) |
| Nb–C55 | 245.0(1) | C51–C55 | 136.0(2) |
| C41–Nb–C42 | 33.83(5) | P–Nb–C42 | 83.76(5) |
| C21–C41–C42 | 142.24(7) | C41–C42–C43 | 139.37(9) |
| Nb–C42–C41 | 74.26(5) | Nb–C42–C41 | 71.91(5) |

0.070, $R_w = 0.069$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_0)$. Maximale Restelektronendichte $0.7 \cdot 10^{-6}$ e pm $^{-3}$ nahe bei Nb 33 . Atomkoordinaten sowie Bindungslängen und -winkel siehe Tab. 3, 4.

CAS-Registry-Nummern

1a: 114818-68-7 / **1b:** 114763-71-2 / **2a:** 132409-08-6 / **2b:** 132487-99-1 / **3a:** 132409-09-7 / **3b:** 132488-00-7 / **4:** 132409-10-0 / **5:** 132409-11-1 / **6:** 132409-12-2 / **7:** 132409-13-3 / **7':** 132409-16-6 / **8:** 132409-14-4 / **9:** 132409-15-5 / **10:** 132409-17-7 / Cp'NbCl₄: 62927-96-2 / (C₅H₄SiMe₃)NbCl₄: 112942-43-5 / Mg(C₄H₆)(THF)₂: 83995-88-4 / CNtBu: 7188-38-7 / P(OMe₃): 121-45-9 / PMe₃: 594-09-2 / PhC≡CPh: 501-65-5 / PhC≡CCH₃: 673-32-5 / PhC≡CSiMe₃: 2170-06-1

G. E. Herberich, U. Englert, K. Linn, P. Roos, J. Rumsink

- ¹⁾ ^{1a)} P. Roos, *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen, 1990. — ^{1b)} P. Roos, *Diplomarbeit*, Technische Hochschule Aachen, 1987. — ^{1c)} Röntgenstrukturanalysen: U. Englert, K. Linn.
- ²⁾ H. Yasuda, A. Nakamura, *Angew. Chem.* **99** (1987) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 723.
- ³⁾ G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 1.
- ⁴⁾ T. Okamoto, H. Yasuda, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *Organometallics* **7** (1988) 2266; H. Yasuda, K. Tatsumi, T. Okamoto, K. Mashima, K. Lee, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2410.
- ⁵⁾ N. J. Christensen, A. D. Hunter, P. Legzdins, *Organometallics* **8** (1989) 930.
- ⁶⁾ T. Okamoto, H. Yasuda, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5008.
- ⁷⁾ R = H: A. M. Cardoso, R. J. H. Clark, S. Moorhouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1156; R = Me: M. J. Bunker, A. De Cian, M. L. H. Green, J. J. E. Moreau, N. Siganporia, *ibid.* **1980**, 2155; R = SiMe₃: A. M. Andreu, F. A. Jalón, A. Otero, P. Royo, A. M. Manotti Lanfredi, A. Tiripicchio, *ibid.* **1987**, 953.
- ⁸⁾ Diese Verbindungen sind Dimere, wie durch Röntgenstrukturanalyse von [(C₅H₄SiMe₃)NbCl₄]₂ gezeigt wurde: U. Englert, G. E. Herberich, P. Roos, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ⁹⁾ K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda, H. Tani, *J. Organomet. Chem.* **113** (1976) 201.
- ¹⁰⁾ Dieser Prozeß ist von Nakamura et al.⁶⁾ nicht beobachtet worden; Meßbereich: −80 bis 80°C, 500 MHz Spektrometerfrequenz, $T_c = 105^\circ\text{C}$ (berechnet aus unseren Daten). Beginnende Zersetzung von **1** bei 110°C merklich.
- ¹¹⁾ G. Erker, J. Wicher, K. Engel, C. Krüger, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3300.
- ¹²⁾ *International Tables for Crystallography* (T. Hahn, Hrsg.), Bd. A, D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht 1983.
- ¹³⁾ J. C. Green, M. R. Kelly, P. D. Grebenik, C. E. Briant, N. A. McEvoy, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **228** (1982) 239; P. S. Skell, M. J. McGlinchey, *Angew. Chem.* **87** (1975) 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 195.
- ¹⁴⁾ E. Melendez, A. M. Arif, A. L. Rheingold, R. D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8703.
- ¹⁵⁾ A. N. Nesmeyanov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova, A. A. Pasynskii, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1970**, 727. Vgl. R. B. King, C. D. Hoff, *J. Organomet. Chem.* **225** (1982) 245.
- ¹⁶⁾ Y. Wielstra, S. Gambarotta, A. L. Spek, *Organometallics* **9** (1990) 572.
- ¹⁷⁾ J. A. Labinger in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Hrsg.), Bd. 3, S. 753, Pergamon Press, New York 1981.
- ¹⁸⁾ R. D. Wilson, T. F. Koetzle, D. W. Hart, Å. Kvick, D. L. Tipton, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 1775.
- ¹⁹⁾ Z. B. 116°C in (C₅H₄SiMe₃)NbCl(C₂Ph₂), Lit.²⁰⁾.
- ²⁰⁾ A. Antiñolo, P. Gómez-Sal, J. M. de Ilarduya, A. Otero, P. Royo, S. M. Carrera, S. G. Blanco, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 975.
- ²¹⁾ $\Delta d = [d(\text{M}-\text{C}1) + d(\text{M}-\text{C}4)/2 - d(\text{M}-\text{C}2) + d(\text{M}-\text{C}3)/2]$; f ist der Winkel zwischen M,C₁,C₄ und C₁,C₂,C₃,C₄.
- ²²⁾ G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6344.
- ²³⁾ A. J. Deemling, in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Hrsg.), Bd. 4, S. 449 und 450, Pergamon Press, New York 1981.
- ²⁴⁾ P. R. Brown, M. L. H. Green, P. M. Hare, J. A. Bandy, *Polyhedron* **7** (1988) 1819.
- ²⁵⁾ Hinweise auf weitere Literaturstellen: Lit.²⁶⁾.
- ²⁶⁾ J. B. Hartung, Jr., S. F. Pedersen, *Organometallics* **9** (1990) 1414.
- ²⁷⁾ ^{27a)} A. A. Pasynskii, Y. V. Skripkin, I. L. Eremenko, V. T. Kalininikov, G. G. Aleksandrov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **165** (1979) 39. — ^{27b)} G. E. Herberich, H. Mayer, *Organometallics* **9** (1990) 2655.
- ²⁸⁾ J. L. Thomas, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 1507.
- ²⁹⁾ H. Bock, H. Alt, *Chem. Ber.* **103** (1970) 1784.
- ³⁰⁾ A. C. T. North, D. Phillips, F. C. Mathews, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **24** (1968) 351.
- ³¹⁾ E. J. Gabe, F. L. Lee, Y. Le Page, in *Crystallographic Computing 3: Data Collection, Structure Determination, Proteins, and Databases* (G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard, Hrsg.), S. 167, Clarendon Press, Oxford 1985.
- ³²⁾ B. A. Frenz in *Computing in Crystallography* (H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld, G. C. Bassi, Hrsg.), Delft University, SDP-PLUS, Version 1.1 (1984) und VAXSDP, Version 2.2 (1985).
- ³³⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55205, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[309/90]