

(Butadien)(cyclopentadienyl)niob-Komplexe¹⁾

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

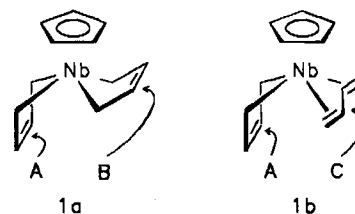
(Butadiene)(cyclopentadienyl)niobium Complexes

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** ($R = SiMe_3$) of **1** are described. One of the butadiene ligands in **1–3**

is readily substituted with CO, $CNtBu$, $P(OMe)_3$, and PMe_3 . $CpNb(PMe_3)_2(C_4H_6)$ (**7**) reacts with disubstituted acetylenes to form acetylene complexes $CpNb(PMe_3)(C_4H_6)(RC \equiv CR')$ (**8**: $R, R' = Ph$, **9**: $R = Me, R' = Ph$, and **10**: $R = Ph, R' = SiMe_3$). The structure of **9** resembles that of bent metallocene derivatives with the acetylene acting as a 2-e ligand.

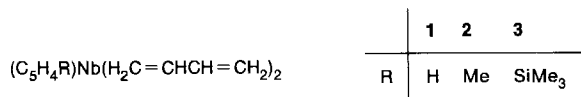
(Butadien)(cyclopentadienyl)metall-Komplexe früher d-Metalle waren in den letzten Jahren Gegenstand intensiver systematischer Erforschung²⁾. Schwerpunkte lagen bei Komplexen des Typs $Cp_2Zr(butadien)^3)$, $CpTa(butadien)_2^4)$ und $CpMo(NO)(butadien)^5)$. Komplexe des Typs $CpNb(butadien)_2$ sind weniger 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.

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



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 $Mg(C_4H_6)(THF)_2^9)$ 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.



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 $80^\circ C$ nicht merklich.

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

Eine bei $-75^\circ C$ hergestellte zitronengelbe Lösung dieser Kristalle in $[D_8]Toluol$ zeigt das ¹H-NMR-Spektrum (80 MHz, $-75^\circ C$) 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 $-75^\circ C$ unterscheidet sich auch farblich augenfällig von der dunkelbraunen Lösung des Gleichgewichtsgemischs 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, $T_c = 353 \pm 3 K$, $\Delta\nu = 4.6$ Hz); die Aktivierungsenthalpie der Isomerisierung ergibt sich zu $\Delta G^\ddagger = 80 \pm 2$ kJ/mol¹⁰⁾. Für die analoge Isomerisierung von $Cp_2Zr(C_4H_6)$ wurde mit $\Delta G^\ddagger = 95.0$ 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 SiMe_3 -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 $P6_3/m$ (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.

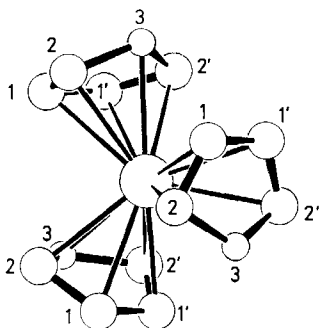


Abb. 1. SCHAKAL-Bild des Strukturmodells von **1a**

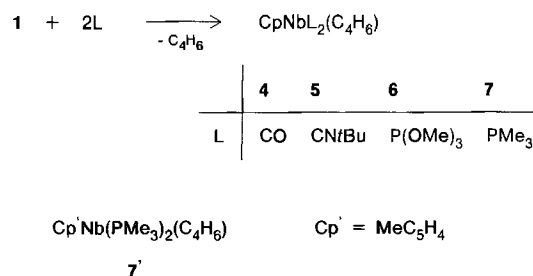
Damit ist abgesichert, daß bei der Kristallisation aus Lösungen des Grundkörpers **1** reines Isomer **1a** erhalten wird. Strukturen von mehreren Alkyl-Derivaten von **1** wurden von Nakamura et al. beschrieben⁹. Auch sei auf den Komplex $\text{CpNb}(\eta^8\text{-C}_{14}\text{H}_{22})$ ($\text{C}_{14}\text{H}_{22} = 2,4,7,9$ -Tetramethyl-1,3,7,9-decatetraen) verwiesen, in dem eine *s-cis*- und eine *s-trans*-Butadien-Gruppierung miteinander verknüpft sind¹⁴.

Ligandensubstitutionen

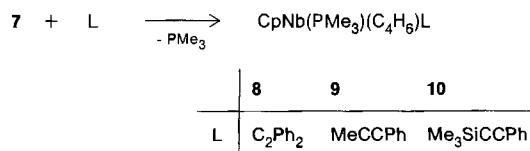
Die gute Zugänglichkeit der Bis(butadien)(cyclopentadienyl)niob-Komplexe macht sie als Ausgangsmaterialien interessant. Sie reagieren generell mit einfachen biphilen Liganden unter Substitution eines Butadien-Liganden zu Komplexen des Typs $\text{CpNbL}_2(\text{C}_4\text{H}_6)$ (**4**–**7**).

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°C zwei Signalsätze etwa gleicher Intensität, die bei Raumtemperatur koaleszieren; die Barriere für die *supin/pron*-Umlagerung (67.88 MHz, $T_c = 293 \pm 5$ K) wurde zu $\Delta G_T^\ddagger = 52 \pm 7$ 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 Acetyls. Aus diesem Grunde wurde die Struktur von **9** röntgenographisch bestimmt.



Bis(trimethylsilyl)acetylen reagiert offenbar wegen seiner Sperrigkeit erst bei 90°C ; das Produkt $\text{CpNb}(\text{PMe}_3)(\text{C}_4\text{H}_6)[\text{C}_2(\text{SiMe}_3)_2]$ 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.

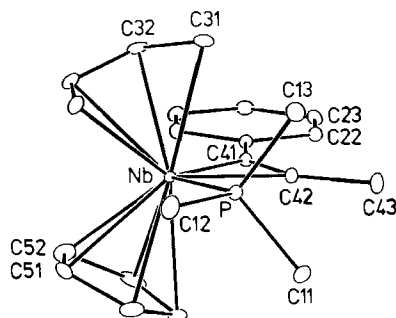


Abb. 2. ORTEP-Bild der Struktur von 9

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 Geometrieparameter²² 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)₃-Derivaten²³]². 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)·0.5 C₆H₆ (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 Metallacyclopenten-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(η⁴-butadien)(η⁵-methylcyclopentadienyl)niob (Isomerenmisch 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, rührt 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_{anti,2} = 11.1, ³J_{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 (1H 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 ($J = 158, \approx 9$ 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 (Isomerenmisch 3a, b): Zu einer Suspension von 41.3 g (111 mmol) ($C_5H_4SiMe_3$)NbCl₄⁷⁾ in 800 ml Diethylether gibt man bei -60°C 75.0 g (337 mmol) $Mg(C_4H_6)(THF)_2$ ⁹⁾. Umsetzung und Aufarbeitung wie bei 2. Kristallisation aus Et₂O durch Überschieben 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^+]. — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, [D_8]Toluol): Isomerenverhältnis ca. 3:1; Zuordnung analog der Analyse mittels 2D- $^1\text{H-NMR}$ (COSY) für 1a, b^{1b)}; 3a: $\delta = 4.85$ m und 4.50 m (AA'BB'-System von $C_5H_4SiMe_3$ 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 $C_5H_4SiMe_3$], 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}). — $^{13}\text{C-NMR}$ ([D_8]Toluol). 3a: $\delta = 107.5$ dm ($J = 164$ Hz), 98.8 dm ($J = 160$ Hz), 0.2 q ($J = 119$ Hz) für $C_5H_4SiMe_3$; *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 $C_5H_4SiMe_3$; *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}).

$C_{16}H_{25}NbSi$ (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 $40-80^\circ\text{C}$ 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) [$CpNb(C_4H_4)^+$]. — IR (Hexan): $\nu(CO) = 1989, 1928\text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.51$ s (Cp); Butadien: 4.79 m (2/-3-H), 1.27 m (1/-4-H, *syn*), 0.26 m (1/-4-H, *anti*). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 89.9$ 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.

$C_{11}H_{11}NbO_2$ (268.1) Ber. C 49.28 H 4.14 Gef. C 49.60 H 4.26

(*s-cis*- η^4 -Butadien)bis(*tert*-butylisnitril)(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*-Butylisnitril. 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. $77-79^\circ\text{C}$, gut löslich in Hexan. — MS: m/z ($I_{rel}\%$) = 378 (52) [M^+], 295 (52) [$M^+ - CNtBu$], 239 (100) [$295 - C_4H_9$], 212 (74) [$M^+ - 2CNtBu$]. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.79$ 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*). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 89.6$ dquin ($J = 174$ Hz, Cp), 84.2 d ($J = 166$ Hz, C-2/-3), 58.0 s (2 CMe_3), 41.5 t ($J = 149$ Hz, C-1/-4), 31.0 q ($J = 126$ Hz, 6 Me), CN nicht beobachtet.

$C_{19}H_{29}N_2Nb$ (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(trimethylphosphit)niob (6): Zu 1.64 g (6.16 mmol) 1 in 60 ml Hexan gibt man 1.80 g

(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. $149-150^\circ\text{C}$. — MS: m/z ($I_{rel}\%$) = 460 (58) [M^+], 429 (50) [$M^+ - OMe$], 336 (100) [$M^+ - P(OMe)_3$]. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 270 MHz): $\delta = 4.70$ 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“ (6 OMe). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 /[D_8]Toluol): $\delta = 86.9$ dquin ($J = 174$ Hz, Cp), 75.3 dd ($J = 163, 9$ Hz, C-2/-3), 51.0 q ($J = 144$ Hz, 6 OMe), 36.0 tm ($J = \approx 154$ Hz, C-1/-4). — $^{31}\text{P-NMR}$ ([D_8]Toluol): $\delta = 206$ s (br), gegen ext. H_3PO_4 .

$C_{15}H_{29}NbO_6P_2$ (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(trimethylphosphan)niob (7): Man setzt 1.89 g (7.1 mmol) 1 und 1.20 g (15.8 mmol) PMe_3 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) [$M^+ - PMe_3$], 212 (92) [$M^+ - 2PMe_3$], 210 (100) [$CpNb(C_4H_4)^+$]. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 30°C): $\delta = 4.25$ 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 ($^3J_{PH} = 5.8$ Hz; 6 Me), Hochtemperaturgrenzfall; $< -20^\circ\text{C}$ zwei Isomere im Verhältnis ca. 1:1. — $^{13}\text{C-NMR}$ ([D_8]Toluol, -70°C): $\delta = 85.1$ 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). — $^{31}\text{P-NMR}$ ([D_8]Toluol, -30°C): $\delta \approx 5$ br, gegen ext. H_3PO_4 .

$C_{15}H_{29}NbP_2$ (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(trimethylphosphan)niob (7'): Darstellung wie bei 7 aus 2.72 g (9.7 mmol) 2 und 1.80 g (23.7 mmol) PMe_3 liefert 1.63 g (4.3 mmol; 44%) rotes 7', Zers. $> 85^\circ\text{C}$, Schmp. ca. 110°C . — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.1-4.3$ m (2/-3-H und C_5H_4Me), 1.49 s (C_5H_4Me), 1.05 d ($^2J_{PH} = 5.8$ Hz, 2 PMe_3), 0.99 m (1/-4-H, *syn*), -0.39 m (1/-4-H, *anti*). — $^{13}\text{C-NMR}$ ([D_8]Toluol, -70°C , zwei Isomere im Verhältnis ca. 1:1): C_5H_4Me : $\delta = 105.6$ 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); PMe_3 : 21.7 qd ($J = 128, J_{CP} = 16$ Hz) und 21.9 qd ($J = 127, J_{CP} = 17$ Hz).

$C_{16}H_{31}NbP_2$ (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)(trimethylphosphan)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 kühlt 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) [$Cp_2Nb_2(C_4H_6)(C_2Ph)_2^+$ (?)], 466 (30) [M^+], 312 (100) [$M^+ - 2Ph$]. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.85$ 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*); PMe_3 : 0.95 d ($^2J_{PH} = 7.4$ Hz); Tolan: 6.9–7.4 m (2 Ph und Solvens). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 96.8$ 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; PMe_3 : 18.6 qd ($J = 128, J_{CP} = 22$ Hz).

$C_{36}H_{30}NbP$ (466.4) Ber. C 66.96 H 6.48 Gef. C 66.77 H 6.55

(*s-cis*- η^4 -Butadien)(η^5 -cyclopentadienyl)(η^2 -1-phenylpropin)(trimethylphosphan)niob (**9**): Umsetzung von 2.69 g (7.4 mmol) **7** und 1.00 g (8.6 mmol) MeC \equiv 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) [$M^+ - \text{PMe}_3$], 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*); PMe_3 : 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 \equiv C), 143.9 s (C₁), Signalgruppe 123–129 (Ph und Solvens), 19.7 q (J = 126 Hz, 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; PMe_3 : 19.4 qd (J = 128, J_{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)(trimethylphosphan)niob (**10**): Man erhitzt 1.64 g (4.5 mmol) **1** und 0.86 g (4.9 mmol) PhC \equiv 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) [$M^+ - \text{PMe}_3 - \text{H}_2$]. — 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*); PMe_3 : 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 \equiv 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; PMe_3 : 19.1 qd (J = 131, J_{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 *P*6₃/*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}; μ = 9.6 cm^{–1}. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Mo- K_{α} -Strahlung (λ = 70.93 pm, Graphitmonochromator). An einem Kristall von 0.3 · 0.2 · 0.2 mm³ wurden bei Raumtemp. im $\omega/2\Theta$ -Modus (Θ_{max} = 40°) 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 Sekundärextinktion vorgenommen, und die Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Verschiebungsparametern verfeinert; aus einer Differenz-Fourier-Synthese erhaltene H-Atomlagen wurden lediglich in der Strukturformelrechner berücksichtigt. Konvergenz bei $R = 0.04$, $R_w = 0.044$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$. Maximale Restelektronendichte 1.5 · 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 [10⁴ 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 *P*2₁/*c* (Nr. 14), a = 1331.6(3), b = 909.2(2), c = 1629.2(6) pm, β = 103.42(2)°; V = 1.918(2) nm³; Z = 4; $d_{\text{ber.}}$ = 1.40 g cm^{–3}; μ = 6.80 cm^{–1}. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Mo- K_{α} -Strahlung (λ = 70.93 pm, Graphitmonochromator). An einem Kristall von 0.7 · 0.5 · 0.3 mm³ wurden bei Raumtemp. im ω/Θ -Modus (Θ_{max} = 35°) auf einem 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 Sekundärextinktion vorgenommen, die Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Verschiebungsparametern verfeinert und die H-Atome isotrop in berechneter Standardgeometrie mitgeführt. Konvergenz bei R =

Tab. 3. Atomkoordinaten und Temperaturkoeffizienten von **9**. Die Temperaturfaktoren sind in der Form ihrer isotropen Äquivalente angegeben [10⁴ 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–C41–C42	74.26(5)	Nb–C42–C41	71.91(5)

0.070, $R_w = 0.069$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$. Maximale Restelektronendichte $0.7 \cdot 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$ nahe bei Nb³³. 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^*NbCl_4 : 62927-96-2 / $(\text{C}_3\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{NbCl}_4$: 112942-43-5 / $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{THF})_2$: 83995-88-4 / $\text{C}_6\text{H}_5\text{Bu}$: 7188-38-7 / $\text{P}(\text{OMe})_3$: 121-45-9 / PMe_3 : 594-09-2 / $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$: 501-65-5 / $\text{PhC}\equiv\text{CCH}_3$: 673-32-5 / $\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_3$: 2170-06-1

- ^{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 = SiMe_3 : 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 $[(\text{C}_3\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{NbCl}_4]_2$ 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. Kvik, D. L. Tipton, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 1775.
- ¹⁹⁾ Z. B. 116°C in $(\text{C}_3\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{NbCl}(\text{C}_2\text{Ph}_2)$, 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 $\text{M}, \text{C}1, \text{C}4$ und $\text{C}1, \text{C}2, \text{C}3, \text{C}4$.
- ²²⁾ G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6344.
- ²³⁾ A. J. Deeming, 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. Kalinikov, 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. Olthoff-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]