

Metallcarbonyl-Synthesen, X¹⁾

Synthese neuer Niob- und Tantal-Halbsandwichkomplexe. Molekülstruktur der Stammverbindung ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Nb(CO)₄

Wolfgang A. Herrmann*^a, Willibald Kalcher^a, Helmut Biersack^a,
Ivan Bernal^b und Michael Creswick^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg^a,
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg 1 (Deutschland), und

Department of Chemistry, University of Houston^b,
Houston/Texas 77004 (USA)

Eingegangen am 5. März 1981

Die Halbsandwich-Komplexe ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$)Nb(CO)₄ (**3a**), [$\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_3$]Nb(CO)₄ (**3b**), ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$)Ta(CO)₄ (**3c**) und [$\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_3$]Ta(CO)₄ (**3d**) sind durch reduzierende Hochdruckcarbonylierung der entsprechenden Nb^V- bzw. Ta^V-Vorstufen ($\eta^5\text{-C}_5\text{R}_4\text{R}'$)MCl₄ (**2a–d**) synthetisierbar. Die Reduzierbarkeit der Halogeno-Komplexe **2a–d** wird durch sukzessive Einführung von Methyl-Substituenten in den Cyclopentadienyl-Ring erleichtert und ist bei den Niob-Verbindungen mit milderem Reduktionsmitteln als bei den analogen Tantal-Komplexen möglich. Bei der Photolyse von **3a–d** in Tetrahydrofuran entstehen die Solvens-Komplexe ($\eta^5\text{-C}_5\text{R}_4\text{R}'$)M(CO)₃(THF) (**4a–d**). Die Stammsubstanz ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Nb(CO)₄ (**1**) wurde röntgenstrukturanalytisch untersucht und besitzt eine unverzerrt tetragonal-pyramidale Molekülstruktur.

Metallcarbonyl Synthesen, X¹⁾

Synthesis of New Niobium and Tantalum Halbsandwich Complexes.

Molecular Structure of the Parent Compound ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Nb(CO)₄

The halbsandwich complexes ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$)Nb(CO)₄ (**3a**), [$\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_3$]Nb(CO)₄ (**3b**), ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$)Ta(CO)₄ (**3c**), and [$\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_3$]Ta(CO)₄ (**3d**) are accessible by reductive high-pressure carbonylation of the corresponding Nb^V- and Ta^V precursors ($\eta^5\text{-C}_5\text{R}_4\text{R}'$)MCl₄ (**2a–d**). Successive introduction of methyl groups in the cyclopentadienyl ring facilitates the reduction of the halogeno complexes **2a–d**; moreover, the niobium complexes are more susceptible to reduction than their tantalum counterparts. Upon photolysis of the carbonyl complexes **3a–d** in tetrahydrofuran, the solvens complexes of type ($\eta^5\text{-C}_5\text{R}_4\text{R}'$)M(CO)₃(THF) (**4a–d**) are generated. The parent compound ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Nb(CO)₄ (**1**) has a regular square-pyramidal structure as shown by X-ray analysis.

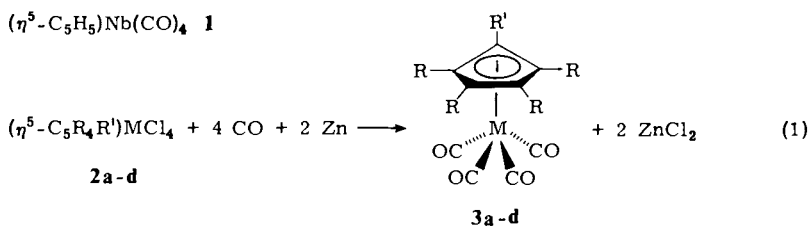
Die reduzierende Hochdruckcarbonylierung des auf einfache Weise zugänglichen Nb^V-Komplexes ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)NbCl₄ stellt ein ergiebiges, im 35 – 50-g-Maßstab arbeitendes Verfahren zur Synthese des Halbsandwich-Komplexes ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Nb(CO)₄ (**1**) dar²⁾, dessen Photochemie überraschend zu einem Dreikern-Komplex mit ungewöhnlicher Molekülgeometrie geführt hat^{1,3)}. Zurückgreifend auf die Erkenntnis, daß der Austausch von π -gebundenen Cyclopentadienyl-Ligan-

Chem. Ber. 114(1981)

den gegen die pentamethylsubstituierten Ringsysteme sowohl eine deutlich erhöhte Basizität der Metallzentren als auch sterisch bedingte Geometrieänderungen der Folgeprodukte nach sich zieht⁴⁻⁶), haben wir unser Interesse auch auf die Chemie der bisher unbekanntenen Halbsandwich-Komplexe Tetracarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)niob und -tantal (**3b** bzw. **3d**) gerichtet. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthesen dieser beiden Verbindungen sowie der entsprechenden Methylcyclopentadienyl-Derivate **3a** (M = Nb) und **3c** (M = Ta).

A. Tetracarbonyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)- und Tetracarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)niob (**3a, b**)

Die unsubstituierte Stammverbindung (η^5 -C₅H₅)Nb(CO)₄ (**1**) ist sowohl aus (η^5 -C₅H₅)₂NbCl₂⁷⁾ als auch aus (η^5 -C₅H₅)NbCl₄^{2,8)} durch Reduktion mit Natrium-Staub unter CO-Druck in 53 ± 3 bzw. 89–94% Ausbeute darstellbar. Die naheliegende Anwendung der für diese Synthesen optimierten Reaktionsbedingungen auf das Methyl-Derivat (η^5 -C₅H₄CH₃)NbCl₄ (**2a**) führte jedoch erstaunlicherweise nicht zum Erfolg: Unkontrollierbare, auch bei niedrigeren Temperaturen sowie kürzeren Reaktionszeiten dominierende Nebenreaktionen sind für die Bildung von carbonylfreien, unlöslichen und nicht näher charakterisierbaren Zersetzungsprodukten verantwortlich. Erst bei Verwendung von Zink-Staub als milderem Reduktionsmittel reagiert **2a** übersichtlich mit Kohlenmonoxid bei 140 ± 3°C (optimiert) unter Druck zum Carbonylniob-Komplex (η^5 -C₅H₄CH₃)Nb(CO)₄ (**3a**) [Gleichung (1)]. Der im Hochvakuum unzersetzt destillierbare Halbsandwich-Komplex **3a** läßt sich wegen der leicht zugänglichen Startverbindung **2a**, des übersichtlichen, reproduzierbaren Reaktionsverlaufs sowie der einfachen Aufarbeitung des Rohprodukts in der Größenordnung von 25–30 g darstellen, was Reinausbeuten von 65 ± 3% entspricht. **3a** war bisher durch das von *Anisimov* et al.⁹⁾ beschriebene Eintopfverfahren in nur 1–2% Ausbeute synthetisierbar, und auch ein kürzlich beschriebener Syntheseweg über die mühsam zugängliche Hexacarbonylniobat(–I)-Vorstufe erbringt keine nennenswerte Erhöhung der Ausbeuten sowie der Ansatzgrößen¹⁰⁾.



2, 3, 4	a	b	c	d	
M	Nb	Nb	Ta	Ta	(η^5 -C ₅ R ₄ R')M(CO) ₃ (THF)
R	H	CH ₃	H	CH ₃	4a-d
R'	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	(C ₅ H ₄ CH ₃) ₃ Ta(CO) ₂ Zn ₂ Cl ₄ (OH) ₄
					5

Die durch Einführung eines einzigen Methyl-Substituenten in die Halogenoniob(V)-Komplexe des Typs (η^5 -C₅H₄R)NbCl₄ (R = H → R = CH₃, **2a**) erzielte leichtere Reduzierbarkeit zur Stufe des formal einwertigen Niobs erscheint überraschend, zumal die

Chemie aller bisher bekannten Cyclopentadienyl-Komplexe auch für deren Methyl-Derivate in vollem Umfang reproduzierbar ist. So verhalten sich z. B. Cymantren und Methylcymantren, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_3$ ($\text{R} = \text{H}$ bzw. CH_3), hinsichtlich ihrer Photochemie sowie der Stabilität und Reaktivität der resultierenden CO-Substitutionsprodukte völlig analog. Eine überzeugende Erklärung für die hier gefundenen Reaktivitätsunterschiede zwischen $\text{C}_5\text{H}_5\text{-}$ und $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}$ Komplexen kann vor allem deswegen nicht gegeben werden, weil die Strukturdetails der im festen Zustand halogenverbrückten und in Lösung solvatisierten Verbindungen **2a** und **b** bzw. von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NbCl}_4$ bisher nicht bekannt sind. Die durch eine $\text{CH}_3\text{-}$ Funktion hervorgerufene, sicherlich nur sehr geringe Erhöhung der Basizität des Metallzentrums in **2a** könnte zwar die Bildung der neuen, etwas stärkeren Nb – CO-Bindungen soweit begünstigen, daß zur übersichtlichen Reduktion ($\text{Nb}^{\text{V}} \rightarrow \text{Nb}^{\text{I}}$) bereits die Anwendung von Zinkstaub ausreicht, doch übt die Stärke der Nb – Cl-Bindungen der Ausgangsverbindungen vermutlich einen weit größeren Einfluß auf die Reduzierbarkeit dieser Systeme aus als die hier in Betracht gezogenen elektronischen Effekte.

Vom Pentamethyl-Derivat $[\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{NbCl}_4$ (**2b**) war konsequenterweise eine nochmals erhöhte Bereitschaft zur reduktiven Carbonylierung zum entsprechenden Carbonyl-Komplex $[\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{Nb}(\text{CO})_4$ (**3b**) zu erwarten. Die Startverbindung **2b** wurde in Analogie zu dem von Green und Mitarbb. für die Stammsubstanz $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NbCl}_4$ beschriebenen Verfahren^{8,11,12}) durch Umsetzung von NbCl_5 mit der aus $\text{Li}[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]$ zugänglichen Organozinn-Verbindung $[\eta^1\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ in 86% Ausbeute synthetisiert, wobei wegen der weit besseren Löslichkeit von **2b** in allen gebräuchlichen organischen Solventien dessen Aufarbeitung modifiziert werden mußte (vgl. Exp. Teil). Bereits bei Raumtemperatur verläuft die Druckreaktion von **2b** mit Zinkstaub als Reduktionsmittel in relativ hohen Ausbeuten. Sogar die Normaldruckcarbonylierung in siedendem Tetrahydrofuran ergibt nennenswerte, wenn auch nur geringe Mengen von $[\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{Nb}(\text{CO})_4$ (**3b**), während sich sowohl $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NbCl}_4$ als auch dessen Methyl-Derivat $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{NbCl}_4$ (**2a**) unter diesen Bedingungen als vollkommen inert erweisen. Übersichtlich läßt sich der neue Halbsandwich-Komplex **3b** bei $115 \pm 3^\circ\text{C}$ unter Druckbedingungen im 5 – 7-g-Maßstab gewinnen (vgl. Exp. Teil) [Gl. (1)]. Nach Filtration des in Benzol gelösten Rohprodukts über Kieselgel und nachfolgender Kristallisation aus n-Pentan ist die in Form luftstabiler, thermisch auch oberhalb des Schmelzbereichs beständiger, orangefarbener Nadeln anfallende Verbindung analysenrein. Erwartungsgemäß verursacht der positive induktive Effekt der fünf Methyl-Substituenten des π -gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden verglichen mit der Bandenlage des Stammkörpers $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_4$ (**1**) eine niederfrequente Verschiebung der νCO -Absorptionen (Tab. 1).

B. Tetracarbonyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)- und Tetracarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)tantal (**3c, d**)

Noch deutlicher als in der Serie der Niob-Verbindungen schlägt sich die sukzessive Einführung von Methyl-Substituenten in das Ringsystem auf die Reduzierbarkeit der entsprechenden Tantal-Komplexe nieder: Während der Grundkörper $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TaCl}_4$ selbst durch die stärksten Reduktionsmittel nur in untergeordnetem Maße ($\leq 7\%$) in

Tab. 1. Infrarot-Daten (CO-Valenzschwingungen) der Halbsandwich-Komplexe **3a–d**, der THF-Komplexe **4a–d** sowie der Stammverbindungen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_4$ (M = Nb, Ta)^{a, b)}

Verb.	νCO [cm^{-1}]		Solvens
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_4$ (1)	2029 m	1933 st – sst	n-Pentan
	2028 st	1924 st – sst	Benzol
	2024 st	1922 sst	THF
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Nb}(\text{CO})_4$ (3a)	2024 m	1931 st – sst	n-Pentan
	2020 m	1916 st – sst	Benzol
	2020 m	1916 st – sst	THF
$[\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{Nb}(\text{CO})_4$ (3b)	2016 m	1922 st – sst	n-Pentan
	2012 m	1907 st – sst	Benzol
	2012 m	1909 st – sst	THF
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{CO})_4$	2030 m	1929 st – sst	n-Pentan
	2020 m	1911 st – sst	Benzol
	2020 m	1910 st – sst	THF
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Ta}(\text{CO})_4$ (3c)	2024 m	1924 st – sst	n-Pentan
	2020 m	1912 st – sst	Benzol
	2016 m	1909 st – sst	THF
$[\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{Ta}(\text{CO})_4$ (3d)	2016 st	1912 st – sst	n-Pentan
	2012 st	1900 st – sst	Benzol
	2012 st	1900 st – sst	THF
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Nb}(\text{CO})_3(\text{THF})$ (4a)	1953 m	1831 st – sst	THF
$[\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{Nb}(\text{CO})_3(\text{THF})$ (4b)	1944 st	1823 st – sst	THF
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Ta}(\text{CO})_3(\text{THF})$ (4c)	1949 st	1823 st – sst	THF
$[\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{Ta}(\text{CO})_3(\text{THF})$ (4d)	1939 st	1812 sst	THF

^{a)} Beckman-Infrarotgitterspektrophotometer Modell 4240; Reproduzierbarkeit $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$. –

^{b)} Zum Vergleich: $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_3(\text{THF})$: 1961 st – sst, 1840 sst (THF)²⁾; $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{CO})_3(\text{THF})$: 1951 st, 1825 st – sst (THF).

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten (δ -Werte) der Carbonylniob- und -tantal-Komplexe **3a–d** sowie **4c, d**^{a)}

Verb.	$\delta\text{C}_5\text{H}_5/\delta\text{C}_5\text{H}_4$	δCH_3	Solvens
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Nb}(\text{CO})_4$ ^{b)} (3a)	5.6 [br, $\Delta\nu_{1/2} = 28 \text{ Hz}$; 4H]	2.1 [br, $\Delta\nu_{1/2} = 19 \text{ Hz}$; 3H]	CDCl_3
$[\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{Nb}(\text{CO})_4$ ^{b)} (3b)	–	2.08 [s, br, $\Delta\nu_{1/2} = 11 \text{ Hz}$]	CDCl_3
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Ta}(\text{CO})_4$ (3c)	5.60, 5.44 [m; 4H]	2.14 [s; 3H]	CDCl_3
$[\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{Ta}(\text{CO})_4$ (3d)	–	2.15 [s]	CDCl_3
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Ta}(\text{CO})_3([\text{D}_8]\text{THF})$ (4c)	5.50, 5.31 [m]	2.18 [s]	$[\text{D}_8]\text{THF}$
$[\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{Ta}(\text{CO})_3([\text{D}_8]\text{THF})$ (4d)	–	2.00 [s]	$[\text{D}_8]\text{THF}$

^{a)} Varian T60-A. Alle Spektren wurden bei $+32^\circ\text{C}$ aufgenommen und sind gegen int. TMS standardisiert. – ^{b)} Zur Signalverbreiterung in der NMR-Spektroskopie von Niob-Komplexen vgl. Lit.¹⁾ und die dort zitierten Arbeiten.

den Carbonyl-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{CO})_4$ überführbar¹³⁾ und die Darstellung dieser Verbindung somit immer noch mühsam ist⁹⁾, erweist sich das Pentamethyl-Derivat $[\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{Ta}(\text{CO})_4$ (**3d**) als besonders leicht zugänglich. Durch carbonylierende Zinkstaub-Reduktion lassen sich im Autoklaven unter optimierten Bedingungen 4–5 g des neuen Halbsandwich-Komplexes bei Ausbeuten um 52% in einem einzigen Arbeits-

gang gewinnen [Gl. (1)]. Wie ein Vergleich mit der homologen Niob-Verbindung **3b** lehrt, bestehen hinsichtlich der Reduzierbarkeit zur Nb^I- bzw. Ta^I-Stufe zwischen einander entsprechenden Pentamethylcyclopentadienyl-Systemen keine Unterschiede mehr.

Die bisherigen Befunde ließen nur mehr die Frage offen, ob auch das Methyl-Derivat ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$)Ta(CO)₄ (**3c**) nach diesem Verfahren darstellbar ist. Der Halogeno-Komplex ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)TaCl₄ hatte sich nämlich der vollständigen reduktiven Dehalogenierung weitgehend widersetzt (s.o.) und statt dessen die hochreaktive Tantal(III)-Spezies „($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)TaCl₂“ ergeben, die durch α,β -ungesättigte Ketone stabilisierbar und anhand des σ -Alkyl/ π -oxoallyl-artigen Mesityloxid-Derivats ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ta[O=C(CH₃)=CHC(CH₃)₂]Cl₂ röntgenstrukturanalytisch charakterisiert ist¹³). In 28% Ausbeute war daneben im Zuge eines Cyclopentadienyl-Transfers der Komplex ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂Ta(CO)Cl entstanden, der auch bei der direkten Reduktion des ebenfalls leicht zugänglichen Bis(η^5 -cyclopentadienyl)-Komplexes ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂TaCl₂ in CO-Atmosphäre (1 bar) auftritt¹⁴). Mit den in der Serie der Niob-Verbindungen gemachten Beobachtungen übereinstimmend, ermöglicht wiederum die Einführung von nur einer Methylgruppe in den Cyclopentadienyl-Ring die Darstellung des Halbsandwich-Komplexes ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$)Ta(CO)₄ (**3c**) [Gl. (1)]. Wie an den kaum voneinander abweichenden Produktausbeuten (35–38%) ersichtlich ist, differenziert der Halogenotantal-Komplex **2c** hinsichtlich seiner Reduzierbarkeit zur Ta^I-Stufe **3c** unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen nicht mehr signifikant zwischen den Reduktionsmitteln Natrium und Zink, doch ist die Aufarbeitung größerer Ansätze bei Verwendung von letzterem einfacher. Führt man die Hochdruck-carbonylierung von **2c** in Gegenwart von Zn als Reduktionsmittel durch, so bildet sich zu ca. 10% zusätzlich ein durch Säulenchromatographie von **3c** abtrennbares, nur in polaren Solventien wie z. B. Aceton lösliches kristallines Nebenprodukt **5**, dem die Bruttozusammensetzung (C₅H₄CH₃)₃Ta(CO)₂Zn₂Cl₄(OH)₄ zukommt (vgl. Exp. Teil). Eine zweifelsfreie Konstitutionszuordnung ist anhand des verfügbaren Spektrenmaterials noch nicht möglich und bleibt deshalb einer in Arbeit befindlichen Röntgenstrukturanalyse vorbehalten.

Somit fügt sich auch die methylsubstituierte Tantal-Verbindung **2c** in den Trend der erleichterten Reduzierbarkeit der Komplexe vom Typ ($\eta^5\text{-C}_5\text{R}_4\text{R}'$)MCl₄ (**2**) bei zunehmender Zahl von Methyl-Gruppen im Ringliganden ein. Aus unseren Befunden folgt ferner, daß die Halogenotantal-Komplexe grundsätzlich schwerer reduzierbar sind als die korrespondierenden Niob-Verbindungen, was mit der allgemein beobachteten Stabilitätszunahme der höchsten Oxidationsstufen beim Gang zu den schwereren Homologen innerhalb einer d-Element-Gruppe im Einklang ist. Auf Produktspektrum sowie -ausbeuten schlägt sich auch die Natur der Reduktionsmittel empfindlich nieder: So endet die in Gegenwart von aktiviertem Aluminium durchgeführte Normaldruck-carbonylierung von ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)NbCl₄ auf der Stufe des Nb^{III}-Komplexes ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Nb(CO)₃Cl₂ (Ausb. 65%); die entsprechende Tantal-Verbindung ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)TaCl₄ ergibt unter exakt gleichen Bedingungen nur mehr zu weniger als 10% das Derivat ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ta(CO)₃Cl₂¹⁵). Demgegenüber fördern Phosphan-Liganden allgemein die Reduzierbarkeit der Halogeno-Komplexe **2**: Der Grundkörper ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)NbCl₄ läßt sich in Gegenwart von Bis(dimethylphosphino)ethan (dmpe)

durch geschickte Wahl der Reduktionsmittel (Mg – Hg, Na[AlH₂(OCH₂CH₂OCH₃)₂], NaBH₄, Na – Hg) schrittweise in Derivate niederer Oxidationsstufen überführen. Überzeugende Beispiele hierfür sind die in Substanz isolierbaren Komplexe ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Nb^{IV}Cl₃(dmpe), ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Nb^{III}(CO)Cl₂(dmpe) sowie ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Nb^I(CO)₂-(dmpe)^{16,17}.

C. Molekülstruktur von Tetracarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)niob (1)*

Die Pentamethylcyclopentadienyl-Komplexe **3b** und **3d** kristallisieren in feinen, fiberartigen Nadeln und widersetzen sich so einer röntgenstrukturanalytischen Bestimmung ihrer Molekülgeometrie. Es wurde deshalb auf die Stammverbindung **1** zurückgegriffen, die durch vorsichtige Hochvakuum-Sublimation bei ca. 30°C in Form von Einkristallen gewinnbar ist. Ein geeigneter Kristall wurde mit einem automatischen Enraf-Nonius-Vierkreisdiffraktometer vermessen; die Aufnahme des Datensatzes sowie die Lösung der Struktur erfolgten in der üblichen Weise^{18–20}.

Tab. 3. Atomkoordinaten, Besetzungszahlen und thermische Parameter von Tetracarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)niob (1)

Atom	X/A	X/A	Z/C	K	U11	U22	U33	U23	U13	U12
NB	0.5729 0.0001	1/4 0	0.4847 0.0001	1/2 0	0.0470 0.0005	0.566 0.0005	0.0421 0.0009	-0.0102 0.0108	-0.0041 0.0003	0.0031 0.0061
C(1)	0.3654 0.0009	1.1464 0.0005	0.5153 0.0006	1 0	0.0604 0.0031	0.0524 0.0028	0.0574 0.0039	-0.0067 0.0024	-0.0077 0.0025	0.0016 0.0027
C(2)	0.5637 0.0008	0.1457 0.0006	0.3274 0.0008	1 0	0.079 0.0043	0.0770 0.0042	0.0563 0.0049	-0.0146 0.0033	-0.0102 0.0029	0.0086 0.0033
O(1)	0.2516 0.0007	0.0902 0.0005	0.5335 0.0006	1 0	0.0734 0.0030	0.0735 0.0030	0.0872 0.0042	-0.0091 0.0027	0.0014 0.0023	-0.0181 0.0024
O(2)	0.5573 0.0008	0.0905 0.0004	0.2437 0.0008	1 0	0.1296 0.0053	0.1107 0.0048	0.0863 0.0056	-0.0328 0.0046	-0.0054 0.0031	0.0169 0.0034
O(3)	0.6773 0.0018	1/4 0	0.6966 0.0016	1/4 0	0.0407 0.0027					
O(4)	0.7395 0.0014	0.3449 0.0008	0.6431 0.0012	1/2 0	0.0469 0.0021					
O(5)	0.8513 0.0019	0.3137 0.0012	0.5428 0.0014	1/2 0	0.0656 0.0032					
O(6)	0.8763 0.0022	1/4 0	0.5294 0.0016	1/4 0	0.0492 0.0032					
O(7)	0.8067 0.0018	0.3414 0.0011	0.5918 0.0016	1/2 0	0.0660 0.0033					
O(8)	0.6950 0.0027	0.3006 0.0014	0.6884 0.0025	1/2 0	0.1047 0.0050					

T = exp[-2⁺(h²a²u₁₁ + ... 2klb⁺c⁺u₂₃)]

Kristallographische Daten von ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Nb(CO)₄ (1): Formel: C₉H₅NbO₄; Kristallgröße 0.20 × 0.15 × 0.20 mm; Molmasse 270.04 g · mol⁻¹; Zellkonstanten: a = 780.0 (3) pm, b = 1223.0 (6) pm, c = 1061.9 (5) pm, α = β = γ = 90°, V = 1012.99 Å³; Raumgruppe: Pnma, Z = 4; d_{calc.} 1.771, d_{gef.} 1.764 g · cm⁻³; Mo-K_α-Strahlung (λ = 71.069 pm, μ = 10.40 cm⁻¹), Θ -2 Θ -scan; 1967 Reflexdaten, von denen 1045 mit I > 3.2σ(I) zur Strukturlösung verwendet wurden; R(F) = Σ(|F_o| - |F_c|) / Σ|F_o| = 0.060, R_w(F) = [Σ_w||F_o| - |F_c||² / Σ_w|F_o|²]^{1/2} = 0.070; w = [1/σ(F)]⁻².

Atomkoordinaten, Besetzungszahlen sowie thermische Parameter sind in Tab. 3, die Bindungslängen bzw. -winkel in Tab. 4 zusammengestellt.

*¹ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50017, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 4. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in Tetracarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)niob^{a)}

Nb-C(1)	207,7(7)	C(1)-O(1)	114,5(9)
Nb-C(2)	211,5(8)	C(2)-O(2)	111,2(10)
Nb-C(3)	240,0(18)	Nb-C(6)	242,0(18)
Nb-C(4)	240,8(12)	Nb-C(7)	243,3(15)
Nb-C(5)	237,7(15)	Nb-C(8)	244,6(29)
C(3)-C(4)	139,0(16)	C(6)-C(7)	139,2(20)
C(4)-C(5)	142,7(19)	C(7)-C(8)	142,1(31)
C(1)-Nb-C(2)	74,4(3)	C(1)-Nb-C(1')	75,0(4)
Nb-C(1)-O(1)	179,1(6)	C(2)-Nb-C(2')	74,7(3)
Nb-C(2)-O(2)	179,0(8)		

a) Beste Ebenen: Ebene A [Nb, C(3), C(6)], Ebene B [Nb, C(1), C(2)], Ebene C [C(3), C(4), C(5)], Ebene D [C(6), C(7), C(8)]. Interplanarwinkel [grad]: A/B 130.3, A/C 90.0, C/D 0.4.

Die zentrosymmetrische Raumgruppe $Pnma$ erfordert einen spiegelbildsymmetrischen Bau des Moleküls, das eine nahezu unverzerrte, quadratisch-pyramidale Struktur besitzt (Abb. 1). Die Cyclopentadienyl-Liganden sind ebenso wie in der homologen Vanadium-Verbindung (η^5 -C₅H₅)V(CO)₄²¹⁾ fehlgeordnet. Beide Komplexe sind praktisch isostrukturell, sieht man von einer durch den größeren Kovalenzradius von Niob verursachten Aufweitung aller Nb-C-Abstände um durchschnittlich 19 pm (Nb-CO) bzw. 14 pm (Nb-C(4...8)) ab. Im Einklang mit den übereinstimmenden CO-Valenzschwingungsfrequenzen (1: 2029 st, 1933 sst; (η^5 -C₅H₅)V(CO)₄: 2031 m, 1931 sst, n-Hexan) weichen die C-O-Abstände beider Moleküle nicht signifikant voneinander ab. Aufgrund der praktisch gleichen Atomradien von Niob und Tantal sind auch für die Komplexe **3b** und **3d** identische Strukturgerüste anzunehmen.

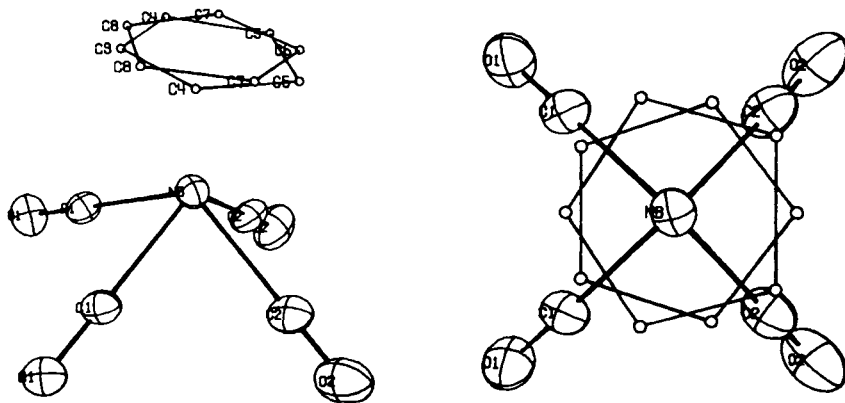


Abb. 1. ORTEP-Darstellungen von 1. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. Die Abbildung rechts zeigt eine Projektion des Molekülgerüsts entlang der bezüglich des Nb(CO)₄-Fragments vierzähligen Drehachse

D. Lichtinduzierte CO-Eliminierung aus den Halbsandwich-Komplexen

3a – d

Ausgeprägte Photolabilität ist die hervorstechende Eigenschaft der thermisch relativ beständigen Niob- und Tantal-Komplexe **3a – d**. Die Methyl-Derivate **3a** und **3c** folgen dabei weitgehend der Stammverbindung **1** und lassen sich problemlos in die grünen, nur in Lösung beständigen Ether-Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{M}(\text{CO})_3(\text{THF})$ ($\text{M} = \text{Nb}$, **4a**; $\text{M} = \text{Ta}$, **4c**) überführen. Weitere Methyl-Substituenten im Cyclopentadienyl-Ring führen nicht nur zu einer rascheren Bildung der entsprechenden Solvens-Komplexe $[\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_2]\text{M}(\text{CO})_3(\text{THF})$ ($\text{M} = \text{Nb}$, **4b**; $\text{M} = \text{Ta}$, **4d**), sondern induzieren auch über die Monosubstitution hinausgehende Decarbonylierungsprozesse. Der Tantal-Komplex **3d** ist dabei wesentlich anfälliger gegen die Sekundärphotolyse als die homologe Niob-Verbindung **3b** und wandelt sich bei fortgesetzter Belichtung in carbonylfreie Folgeprodukte unbekannter Zusammensetzung um. Die IR-Daten (Tab. 1) weisen den Komplexen **4a – d** im Einklang mit der chemischen Charakterisierung des Grundkörpers $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_3(\text{THF})$ ²⁾ die Zusammensetzung von monosubstituierten Derivaten der Vorstufen **3a – d** zu.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Hoechst AG* und der *BASF Aktiengesellschaft* für die großzügige Förderung dieser Arbeit. Auch die *National Science Foundation* sowie die *Welch Foundation* unterstützten unsere Untersuchungen durch Sach- und Personalmittel.

Experimenteller Teil

Soweit nicht anders vermerkt, wurden sämtliche Arbeiten in trockener N_2 -Atmosphäre (Schlenk-Technik) durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig absolutiert und stickstoffgesättigt (vgl. Lit.²²⁾. Wegen der besonderen Hydrolyseempfindlichkeit von NbCl_5 und TaCl_5 sowie deren Tetrachloro-Derivaten **2a – d** müssen alle Glasgeräte sowie die Autoklaven vor der Verwendung ausgeheizt werden. Als Startmaterialien zur Synthese der Niob- und Tantal-Verbindungen **2** wurden NbCl_5 bzw. TaCl_5 ($\geq 99\%$, Ventron) eingesetzt; beide Verbindungen wurden vor ihrer Verwendung sublimiert und pulverisiert.

$(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{NbCl}_4$ (**2a**) bzw. $(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{TaCl}_4$ (**2c**) wurden nach *Green*¹²⁾ im 100-g-Maßstab aus NbCl_5 bzw. TaCl_5 ($\geq 99\%$, Ventron) aus $(\eta^1\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ dargestellt, das seinerseits nach *Fritz* und *Kreiter* durch Umsetzung von trockenem, pulverisiertem $\text{Na}[\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4]$ mit $\text{SnCl}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ (96%; Sdp. 171 – 173 °C/25 Torr; Aldrich) in Benzol mit anschließender Vakuumdestillation (Sdp. 147 – 150 °C/5 · 10⁻² Torr) problemlos zugänglich ist⁸⁾.

1,2,3,4,5-Pentamethyl-1,3-cyclopentadien wurde nach *Bercaw* et al.²³⁾ bzw. *Marks* et al.²⁴⁾ ausgehend von *cis/trans*-2-Buten im 50-g-Maßstab synthetisiert und durch Vakuumdestillation gereinigt (Sdp. 30 – 40 °C/0.5 Torr; Lit.²³⁾ Sdp. 25 – 50 °C/1 – 5 Torr).

Die Hochdruckreaktionen wurden in senkrecht stehenden, beheizbaren 500-ml- und 1-l-Rührautoklaven bzw. waagrecht angeordneten 250-ml-Rotierautoklaven aus CrNiMo-Stahl der Fa. Ernst Haage, Mülheim/Ruhr, durchgeführt (Druckkapazität 500 bar). Die Rührautoklaven waren mit stopfbuchslosen, wassergekühlten Permanentmagnet-Rührwerken ausgerüstet (Mischkreisel-Rührkopf, max. 2000 Upm). Das verwendete CO-Gas (Gerling-Holz, Hanau) hatte einen Reinheitsgrad von 98.8 – 99% ($\leq 0.4\%$ H_2). Bei der Aufarbeitung der Autoklavenansätze wurde wegen der Lichtempfindlichkeit der Carbonyl-Komplexe auf Lichtausschluß geachtet. – Die Schmelzpunkte (nicht korrigiert) wurden in abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt (Büchi SMP-20, Aufheizgeschwindigkeit 5 °C/min). – Die Elementaranalysen wurden im Mikrolabor der

Universität Regensburg sowie in den Mikroanalytischen Laboratorien vorm. A. Bernhardt, Gumpersbach/Elbach, ausgeführt.

1) *Tri-n-butyl*(η^1 -pentamethylcyclopentadienyl)zinn (*Eintopfverfahren*): In einem mit Tropftrichter und Rückflußkühler ausgerüsteten 2-l-Zweihalskolben wird unter N_2 -Schutz eine Lösung von 21.8 g (0.16 mol) frisch destilliertem 1,2,3,4,5-Pentamethyl-1,3-cyclopentadien in 1.1 l Tetrahydrofuran bei Raumtemp. unter kräftigem magnetischem Rühren mit einer Lösung der äquimolaren Menge Methylolithium in Diethylether langsam versetzt (handelsübliches Präparat der Fa. Merck; ca. 1.6 M; ca. 100 ml). Die Zutropfgeschwindigkeit soll so bemessen sein, daß das Lösungsmittelgemisch höchstens zum schwachen Sieden kommt und die CH_4 -Eliminierung nicht zu stürmisch verläuft (30–45 min). Nachdem etwa $\frac{1}{3}$ des insgesamt erforderlichen $LiCH_3$ zugesetzt ist, scheidet sich nach einer vorübergehenden milchigen Trübung der Lösung ein aus $Li[C_5(CH_3)_5]$ bestehender, schneeweißer, voluminöser Niederschlag ab. Man läßt zur Vervollständigung der Umsetzung noch bis zum Ende der Methan-Entwicklung rühren (ca. 45 min bei Raumtemp.) und gibt dann in drei Portionen ohne vorherige Isolierung des Pentamethylcyclopentadienyllithiums insgesamt 52.1 g (0.16 mol) handelsübliches Tri-n-butylzinnchlorid (Aldrich/EGA; Sdp. 171–173°C/25 Torr) zu. Nach kurzer Zeit (5–15 min) ist alles $Li[C_5(CH_3)_5]$ als $[\eta^1-C_5(CH_3)_5]Sn(n-C_4H_9)_3$ in Lösung gegangen. Man läßt noch weitere 15 min rühren und engt die gelbe Lösung im Rotationsverdampfer vollständig ein (Badtemp. ca. 35°C). Man verrührt den Rückstand dreimal mit je 25 ml n-Hexan und dekantiert dann jeweils vom ungelösten $LiCl$ ab. Nach Abziehen des n-Hexans im Rotationsverdampfer (Badtemp. ca. 35°C) wird das zurückbleibende gelbe Öl i. Vak. destilliert. Das Produkt geht im Siedebereich 100–130°C/ $\approx 10^{-3}$ Torr über. Seine Reinheit ist für die Darstellung der Komplexe **2b** und **2d** ausreichend. Ausb. 58.8 g (86%). Nach erneuter Destillation (118–125°C/ $\approx 10^{-3}$ Torr) ist das Präparat analysenrein. Die Verbindung ist in trockener N_2 -Atmosphäre monatelang ohne jede Zersetzung haltbar.

$C_{22}H_{42}Sn$ (425.3) Ber. C 62.14 H 9.95

Gef. C 60.35 H 9.55 (1. Destillation)

Gef. C 61.68 H 9.80 (2. Destillation) Molmasse 430 (MS, bez. auf ^{120}Sn)

In 57% Ausb. ist die Verbindung bei Verwendung von reinem, in Substanz isoliertem $Li[C_5(CH_3)_5]$ unter sonst gleichen Bedingungen im Zweistufen-Verfahren analog zugänglich. Sdp. 115–123°C/ $\approx 10^{-3}$ Torr.

2) *Tetrachloro*(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)niob (**2b**): In einem mit Tropftrichter und Rückflußkühler ausgerüsteten 2-l-Zweihalskolben suspendiert man unter N_2 -Schutz und unter kräftigem magnetischem Rühren 15.0 g (55.5 mmol) $NbCl_5$ in 950 ml Benzol. Nach 5 h Rühren bei Raumtemp. erhitzt man zum Sieden, wobei das Halogenid vollständig in Lösung geht. Nach Entfernung der Heizquelle (elektrischer Heizmantel) gibt man zu der noch heißen, roten Lösung in drei Portionen insgesamt 24.0 g (56.4 mmol) $[\eta^1-C_5(CH_3)_5]Sn(n-C_4H_9)_3$; hierbei tritt eine sofortige Schwarzfärbung der Lösung auf. Man läßt auf Raumtemp. abkühlen und zieht das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer (Badtemp. ca. 35°C) ab. Man verrührt den schwarzbraunen, öligen Rückstand zweimal mit je 50 ml n-Pentan und dekantiert, um das entstandene $(n-C_4H_9)_3SnCl$ und unumgesetztes $[\eta^1-C_5(CH_3)_5]Sn(n-C_4H_9)_3$ abzutrennen. Der ölige Rückstand wird 5 h i. Öl-pumpenvak. getrocknet. Ausb. 17–18 g (83–88%). Für die nachfolgende Autoklavenreaktion (vgl. Arbeitsvorschrift 5) ist die Reinheit des so erhaltenen Produkts ausreichend; auf eine Charakterisierung wurde wegen der schlechten Kristallisierbarkeit dieser luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindung verzichtet.

3) *Tetrachloro*(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)tantal (**2d**): In einem 2-l-Schlenkkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler werden unter N_2 -Schutz 15.0 g (42.0 mmol) sublimiertes, gepulvertes $TaCl_5$ in ca. 1100 ml Benzol unter kräftigem magnetischem Rühren suspendiert. Nach 5 h Rühren

wird die Suspension zum Sieden erhitzt (elektrische Heizhaube); nach ca. 10 min. Kochen ist das Halogenid vollständig in Lösung gegangen. Die homogene, tiefgelbe, noch heiße (!) Lösung versetzt man nun in drei Portionen mit insgesamt 18.7 g (44.0 mmol) $[\eta^1\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$; hierbei tritt ein Farbwechsel der Lösung nach Honigbraun ein. Beim Abkühlen auf Raumtemp. scheidet sich ein feinkörniger bis pulveriger, hellorange gefärbter Niederschlag ab, der nach dem Einengen der Lösung auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens (Rotationsverdampfer!) über eine D4-Fritte (\varnothing 50 mm) abfiltriert und mit Benzol (40 ml) bzw. Petrolether (3×50 ml) gewaschen wird. Auf der Fritte bleibt ein sattgelber, pulveriger Niederschlag zurück, der mehrere Stunden i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 15.0 g (78%, bez. auf TaCl_5). Die Verbindung **2d** ist weit weniger hydrolyseempfindlich als der Stammkörper ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) TaCl_4 ⁸⁾ und kann daher längere Zeit an Luft gehandhabt werden. Thermisch ist **2d** bis ca. 250 °C (Zers.; abgeschmolzene Kapillare) belastbar.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}_4\text{Ta}$ (458.0) Ber. C 26.20 H 3.31 Cl 30.96 Ta 39.53
Gef. C 25.15 H 3.62 Cl 30.79 Ta 39.75 Molmasse 458 (MS)

4) *Tetracarbonyl*(η^5 -methylcyclopentadienyl)niob (**3a**): In einem trockenen 1-l-Rührautoklaven wird unter Argon-Atmosphäre eine Suspension von 14.5 g (0.22 mol) feinem Zinkstaub (Merck 8774), ca. 14 g Cu-Pulver (Korngröße ca. 0.04 mm; Riedel-de Haën) und ca. 8 g Aluminiumstaub in ca. 600 ml THF (z. Synth.) mit 48.0 g (0.15 mol) ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$) NbCl_4 (**2a**) versetzt. Das Drucksystem wird nun dicht verschlossen und mit 100 bar CO gespült. Anschließend preßt man einen Druck von 340 bar CO (Sättigungskaltdruck) auf, steigert die Reaktionstemperatur unter kräftigem Rühren (ca. 1000 Upm) in 4–6 h auf 140 ± 3 °C (Innentemp.) und läßt dann noch 140 h rühren; hierbei steigt der Druck auf max. 460 bar an. Anschließend läßt man den Autoklaven auf Raumtemp. abkühlen (ca. 12 h, Enddruck ca. 310 bar bei 25 °C), brennt unverbrauchtes Reaktionsgas ab und überführt den Autoklaveninhalt im Argon-Gegenstrom in einen 1-l-Kolben. Man filtriert über eine mit Filterflocken (Macherey-Nagel & Co) belegte D3-Fritte und engt das Filtrat im Rotationsverdampfer vollständig ein (Braunglaskolben; Badtemp. 30–35 °C). Anschließend filtriert man mit Benzol über eine wassergekühlte (ca. 15 °C), lichtgeschützte Kieselgel-Säule (l = 40, \varnothing 2.8 cm; N_2 -gesättigtes Kieselgel 60, 0.063–0.200 mm; Akt. II–III, Merck 7734), wobei man so lange mit Benzol nachwäscht, bis das anfangs tiefrote Filtrat hellgelb abläuft. Das Filtrat (ca. 700 ml) wird nun im Rotationsverdampfer bei einer Badtemp. von ca. 30 °C eingeeengt. Der kristalline Rückstand wird in mehreren Portionen mit insgesamt 150 ml n-Pentan extrahiert, wobei ein schwach braun gefärbter, sehr luft- bzw. feuchtigkeitsempfindlicher, carbonylfreier, pulveriger Feststoff zurückbleibt. Aus dem Pentan-Extrakt kristallisiert **3a** analysenrein aus. Die roten Kristalle werden kurzzeitig i. Hochvak. bei 0 °C getrocknet. Ausb. 26.4–29.0 g (62–68%). Schmp. 41–42 °C (Lit.⁹⁾ 40–42 °C). Das kristalline Produkt kann unter Ausschluß von Licht und Sauerstoff praktisch unbegrenzt in der Kühltruhe aufbewahrt werden.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NbO}_4$ (284.1) Ber. C 42.28 H 2.48 Nb 32.71
Gef. C 42.35 H 2.39 Nb 32.58 Molmasse 284 (MS)

Anstelle der extraktiven Nachreinigung des Produkts kann auch eine Hochvak.-Destillation vorgenommen werden. Hierzu eignet sich die in Abb. 2 schematisch dargestellte Destillationsapparatur; **3a** destilliert bei 57–60 °C/ $\approx 10^{-3}$ Torr (Thermostat-Temp. 62–70 °C) in das als Vorlage dienende, auf Eistemperatur gekühlte Schlenkrohr. Kleine Mengen des Halbsandwich-Komplexes können auch aus der Schmelze durch Hochvak.-Sublimation gereinigt werden (Kühlfinger-Temp. –30 °C); auch Hochvak.-Destillation im rotierenden Kugelrohr (z. B. Büchi GKR-50) ist möglich.

5) *Tetracarbonyl*(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)niob (**3b**): Ein trockener 500-ml-Rührautoklav (Druckkapazität 500 bar) wird im Schutzgas-Gegenstrom (Argon) mit einer Lösung von

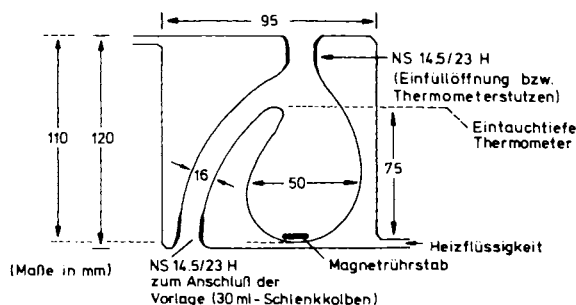


Abb. 2. Standardapparatur zur Vakuumdestillation flüchtiger Metallcarbonyle. Das birnenförmige Destillationsgefäß sowie das Fallrohr sind zylindrisch von einem Heizmantel umgeben, der an einen Umwälzthermostaten angeschlossen ist (z. B. MGW Lauda, Typ S15/12). Das als Vorlage dienende Schlenkrohr (NS 14.5/23 Kern) ist mit einem Dreiweghahn (Stickstoff/Vakuum) ausgerüstet

14.0 g (37.9 mmol) $[\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{NbCl}_4$ (**2b**) (vgl. Arbeitsvorschrift 2) in 300 ml Tetrahydrofuran beschickt, die dann mit 7.0 g feinem Zinkstaub (Merck 8774), ca. 4 g Kupferpulver (Korngröße ca. 0.04 mm; Riedel-de Haën) und ca. 2 g Aluminiumstaub versetzt wird. Nachdem das Drucksystem dicht verschlossen ist, preßt man es zweimal mit 100 bar Kohlenmonoxid ab und stellt daraufhin einen Anfangsdruck von 330 bar CO ein (Sättigungskalldruck). Unter kräftigem Rühren wird die Temperatur innerhalb von 4–5 h auf $115 \pm 3^\circ\text{C}$ gesteigert, die man dann 120 h beibehält (Innentemp.). Der sich während der Reaktion einstellende maximale Betriebsdruck beträgt 405 bar. Nach Ablauf der Reaktionszeit läßt man auf Raumtemp. abkühlen (ca. 8 h; Enddruck ca. 310 bar bei 25°C), brennt unverbrauchtes Reaktionsgas vorsichtig ab, öffnet den Autoklaven und füllt dessen Inhalt im Argon-Gegenstrom in einen 1-l-Braunglaskolben um. Nach der Filtration der Suspension engt man das klare, braunrote Filtrat im Rotationsverdampfer ein (max. Badtemp. 35°C) und unterwirft den Rückstand daraufhin der Säulenchromatographie an Kieselgel (Merck 7734; 0.063–0.200 mm, Akt. II–III; wassergekühlte Säule, $l = 60$, $\varnothing = 2.4$ cm). Mit Benzol entwickelt sich in der ersten, tiefroten Zone der Komplex **3b**, der durch Abdampfen des Eluats i. Wasserstrahlvak. und anschließende Umkristallisation des Produkts aus n-Pentan ($-35 \dots -78^\circ\text{C}$) sowie Hochvakuum-Trocknung in analysenreiner Form vorliegt. Ausb. 7.0 g (54%). Schmp. $128-130^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NbO}_4$ (340.2) Ber. C 49.43 H 4.45 Nb 27.31 Gef. C 49.36 H 4.42 Nb 27.56
Molmasse 340 (MS), 339 (dampfdruckosmometr. in CHCl_3)

6) *Tetracarbonyl*(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)tantal (**3d**): Unter Schutzgas-Atmosphäre wird eine Suspension von 10.3 g (22.4 mmol) $[\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5]\text{TaCl}_4$ (**2d**) (vgl. Arbeitsvorschrift 3) in 230 ml Tetrahydrofuran in einem 500-ml-Rührautoklaven mit einer Mischung aus ca. 5 g feinem Zinkstaub, ca. 2 g Kupferpulver und ca. 2 g Aluminiumstaub (siehe Arbeitsvorschrift 4) versetzt. Das Drucksystem wird nun dicht verschlossen, zweimal mit jeweils 50 bar Kohlenmonoxid abgepreßt und dann unter einen Anfangsdruck von 330 bar CO gesetzt (Sättigungskalldruck). Unter kräftigem Rühren steigert man die Reaktionstemperatur binnen 4–5 h auf $100 \pm 5^\circ\text{C}$ (Innentemp.) und behält diese Temperatur 130 h bei; der Druck steigt dabei auf max. 405 bar an. Nach Beendigung der Reaktion läßt man den Autoklaven auf Raumtemp. abkühlen (6–8 h) und brennt dann unverbrauchtes Reaktionsgas vorsichtig ab. Die tiefrote Suspension füllt man in einen 1-l-Kolben um, wäscht den Autoklaven einige Male mit Tetrahydrofuran nach, filtriert über eine mit Filterflocken (Macherey-Nagel & Co) dicht belegte D4-Fritte und engt das tiefrote Filtrat im Rotationsverdampfer ein. Bei der nachfolgenden Säulenchromatographie des Rohprodukts an

Kieselgel (Merck 7734; 0.063–0.200 mm; Akt. II–III; wassergekühlte Säule, $l = 60$ cm, $\varnothing = 2.4$ cm) wandert **3d** bei Elution mit Benzol rasch in einer leuchtend roten Zone, die nach Eindampfen des Eluats i. Wasserstrahlvak. bzw. Trocknen i. Hochvak. ein analysenreines Produkt ergibt (orange gelbe, verfilzte Nadeln). Schmp. 136–139°C. Ausb. 4.12–4.99 g (43–52%).

$C_{14}H_{15}O_4Ta$ (428.2) Ber. C 39.27 H 3.54 Ta 42.26 Gef. C 39.38 H 3.60 Ta 41.98
Molmasse 428 (MS), 428 (dampfdruckosmometr. in $CHCl_3$)

3d kann auch im kleineren Maßstab auf prinzipiell gleiche Weise synthetisiert werden. Hierzu verwendet man einen beheizbaren 250-ml-Rotierautoklaven, der sich unter den folgenden Reaktionsbedingungen für die Darstellung von ca. 2 g **3d** eignet: 3.0 g (6.55 mmol) **2d**, 2.5 g Zn/Cu/Al (s.o.), 315 bar CO; Betriebstemperatur: 100 ± 3 °C, max. Betriebsdruck: 380 bar, Reaktionszeit: 130 h. Die Temperatur wird am Autoklavenmantel gemessen („Manteltemperatur“). Während der Reaktion führt der Autoklav eine langsame Rotierbewegung aus (vgl. Lit.⁸⁾). Isolierung und Reinigung des Produkts erfolgen wie oben beschrieben. Ausb. 1.95 g (70%). Schmp. 136–139°C.

7) Tetracarbonyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)tantal (**3c**)

Variante A: In einem 500-ml-Rührautoklaven⁸⁾ suspendiert man unter Argon-Atmosphäre 8 g feinen Zinkstaub, ca. 4 g Kupferpulver und ca. 2 g Aluminiumstaub (vgl. Arbeitsvorschrift 4) in 300 ml Tetrahydrofuran, setzt 11.30 g (28.1 mmol) $(\eta^5-C_5H_4CH_3)TaCl_4$ (**2c**) zu, schließt das Drucksystem dicht ab und preßt zweimal mit je 100 bar CO ab. Anschließend wird ein Anfangsdruck von 320 bar CO eingestellt (Sättigungsdruck, 25°C). Die am Autoklavenmantel gemessene Temperatur wird nun innerhalb von 4–5 h auf 120 ± 3 °C erhöht und 120 h beibehalten. Der maximale Betriebsdruck beträgt 410 bar. Danach läßt man den Autoklaven auf Raumtemp. abkühlen, brennt unverbrauchtes Reaktionsgas ab und überführt die rote Suspension in einen 500-ml-Schlenkkolben. Nach Filtration über eine mit Filterflocken (Macherey-Nagel & Co., Art.-Nr. MN 2101) belegte D3-Fritte engt man das rote Filtrat i. Wasserstrahlvak. bei einer Badtemp. von 30°C vollständig ein. Bei der nachfolgenden Säulenchromatographie an Kieselgel (Merck 7734, Akt. II–III, Säule 60×2.4 cm, Wasserkühlung) eluiert man zunächst mit Benzol den Komplex **3c** in einer roten Zone. Den Komplex $(C_5H_4CH_3)_3Ta(CO)_2Zn_2Cl_4(OH)_4$ (**5**) erhält man als gelbbraune, erst mit Aceton eluierbare Zone. Die Nachreinigung der beiden Produkte erfolgt in der üblichen Weise durch Eindampfen der Eluate i. Wasserstrahlvak., Umkristallisation aus n-Pentan (**3c**) bzw. Aceton/Diethylether (4:1) (**5**) bei –35 bis –80°C und abschließende Hochvak.-Trocknung.

3c: Rotorange, lichtbrechende Kristalle, die bei längerem Luftzutritt im Verlaufe weniger Tage unter Bildung gelber Zersetzungsprodukte teilweise oberflächlich verwittern. Sehr gut löslich in allen gebräuchlichen organischen Solventien; die Lösungen sind lichtempfindlich. Im festen Zustand unter Licht- und Luftausschluß bei –35°C monatelang ohne Zersetzung haltbar. Schmp. 68–71°C (Lit.⁹⁾ 70–71°C). Ausb. 4.0 g (38%).

$C_{10}H_7O_4Ta$ (372.1) Ber. C 32.28 H 1.90 Gef. C 32.11 H 1.94 Molmasse 372 (MS)

5: Gelbe Kristalle, deren Löslichkeit in der Reihenfolge n-Pentan, Benzol (unlöslich), Diethylether (kaum löslich), Aceton (sehr gut löslich) zunimmt. Schmp. >90°C, langsame Zersetzung. Ausb. 200–400 mg (9–17%). – IR (KBr): 2020 sst, 1960 sst (br) (νCO). – ¹H-NMR (CD_3NO_2 ; 32°C): $\delta = 5.69$ (C_5H_4 , s; 12H), 2.32 (CH_3 , s; 9H), 3.13 (OH, s, br; 4H).

$C_{20}H_{25}Cl_4O_6TaZn_2$ (814.9) Ber. C 29.47 H 3.09 Cl 17.40 Ta 22.20 Zn 16.04
Gef. C 28.86 H 2.89 Cl 17.22 Ta 22.00 Zn 16.20

Variante B: Unter Argon-Atmosphäre wird ein 250-ml-Rotierautoklav⁸⁾ mit einer Suspension von 2.0 g Natriumsand⁸⁾, ca. 4 g feinem Kupferpulver und ca. 2 g Aluminiumstaub (vgl. Arbeitschem. Ber. 114 (1981))

vorschrift 4) in ca. 100 ml Tetrahydrofuran beschickt und nach Zugabe von 2.4 g (6.0 mmol) **2c** dicht verschlossen. Anschließend werden 345 bar CO aufgepreßt, und die Reaktionstemperatur wird binnen 3–5 h auf 100 °C erhöht (max. Betriebsdruck 410 bar). Nach 120 h läßt man auf Raumtemp. abkühlen und arbeitet das Rohprodukt wie bei Variante A beschrieben auf. Der Komplex **5** tritt bei dieser Arbeitsweise nicht mehr auf, sondern ausschließlich der Komplex **3c**. Ausb. 0.78 g (35%). – IR- und ¹H-NMR-Daten vgl. Tab. 1 bzw. 2.

8) Photolyse der Komplexe **3a–d**

a) Eine Lösung von 3.0 mmol **3a**, **3b** bzw. **3c** in 230 ml Tetrahydrofuran wird in einer wassergekühlten Tauchlampenapparatur⁸⁾ unter kräftigem magnetischem Rühren mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (TQ 150/Z1, Original Hanau) bestrahlt. Sofort nach Beginn der Photolyse verfärbt sich die Lösung unter rascher CO-Entwicklung von Orangerot über Grasgrün nach Tiefgrün. Nach 45 min ist die Gasentwicklung beendet; die freigewordene Gasmenge entspricht der Abspaltung einer CO-Gruppe. Die Bildung der Ether-Komplexe ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$)Nb(CO)₃(THF) (**4a**), [$\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$]Nb(CO)₃(THF) (**4b**) bzw. ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$)Ta(CO)₃(THF) (**4c**) verläuft noch rascher in sehr verdünnter Lösung.

b) Abweichend davon verläuft die Bestrahlung von **3d**. Bereits nach 15 min ist die äquimolare Gasmenge, die der Bildung des monosubstituierten THF-Komplexes [$\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$]Ta(CO)₃(THF) (**4d**) entspricht, unter Verfärbung nach Blaugrün abgespalten. Bei längerer Bestrahlung erfolgt unter *vollständiger* Decarbonylierung eine Aufhellung der Lösungsfarbe nach Gelb.

c) 650 mg (1.52 mmol) **3d** werden nach Vorschrift a) so lange in Tetrahydrofuran photolysiert, bis 70 ml Gas ($\pm 2 \times 1.52$ mmol) abgespalten sind. Die so erhaltene Lösung wird mit 806 mg (3.04 mmol) Triphenylphosphan versetzt. Nach 48 h kräftigem magnetischem Rühren ist die Grünfärbung nach Orange umgeschlagen. Man engt i. Wasserstrahlvak. zur Trockne ein und trägt den festen Rückstand als Suspension in Benzol auf eine wassergekühlte Chromatographie-Säule (l = 60 cm; \varnothing 1.4 cm) auf. Mit Petrolether/Benzol (5:1) wird unumgesetztes **3d** zurückgewonnen. Mit Benzol eluiert man eine zweite orange Zone, die beim Abziehen als Öl und nach Kristallisation (n-Hexan; –35 °C) als orangefarbene Nadeln anfällt. Das Produkt ist noch durch unumgesetztes Triphenylphosphan verunreinigt und widersetzte sich Versuchen zur Reinisolierung. Im FD-Massenspektrum (aus Aceton-Lösung) traten nur die Massenlinien des Liganden P(C₆H₅)₃ sowie des monosubstituierten Komplexes [$\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$]Ta(CO)₃[P(C₆H₅)₃] auf.

¹⁾ IX. Mitteil.: W. A. Herrmann, H. Biersack, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, R. Siegel und D. Rehder, J. Am. Chem. Soc. **103**, 1692 (1981).

²⁾ W. A. Herrmann und H. Biersack, J. Organomet. Chem. **191**, 397 (1980); vgl. J. Organomet. Chem. **195**, C24 (1980).

³⁾ W. A. Herrmann, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer und H. Biersack, Angew. Chem. **91**, 1026 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 960 (1979).

⁴⁾ R. B. King, Coord. Chem. Rev. **20**, 155 (1976).

⁵⁾ P. Maitlis, Acc. Chem. Res. **11**, 301 (1978).

⁶⁾ Neuere Beispiele: ^{6a)} D. P. Freyberg, J. L. Robbins, K. N. Raymond und J. C. Smart, J. Am. Chem. Soc. **101**, 892 (1979). – ^{6b)} J. M. Manriquez, P. J. Fagan und T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3939 (1978). – ^{6c)} J. Plank, D. Riedel und W. A. Herrmann, Angew. Chem. **92**, 961 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 937 (1980). – ^{6d)} A. Nutton und P. M. Maitlis, J. Organomet. Chem. **166**, C21 (1979).

⁷⁾ W. A. Herrmann und H. Biersack, Chem. Ber. **112**, 3942 (1979).

⁸⁾ W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann und K. Öfele: Metallorganische Komplexverbindungen, in: Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie (G. Brauer, Hrsg.), 3. Aufl., 3. Bd., S. 1799–2034, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981.

⁹⁾ K. N. Anisimov, N. E. Kolobova und A. A. Pasynskii, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1969**, 2238; vgl. Bull. Acad. Sci. USSR, Ser. Chem. **1969**, 2087 [Chem. Abstr. **72**, 31967 (1970)].

- 10) Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Nb}(\text{CO})_4$ (R = H bzw. CH_3) im 100-mg-Maßstab: *L. N. Lewis* und *K. G. Caulton*, *Inorg. Chem.* **19**, 3201 (1980).
- 11) ^{11a)} *M. J. Bunker, A. DeCian* und *M. L. H. Green*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 59.
– ^{11b)} *M. L. H. Green* und *B. Jousseume*, *J. Organomet. Chem.* **193**, 339 (1980).
- 12) *M. J. Bunker, A. DeCian, M. L. H. Green, J. J. E. Moreau* und *N. Sigantoria*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2155.
- 13) *E. Guggolz, M. L. Ziegler, H. Biersack* und *W. A. Herrmann*, *J. Organomet. Chem.* **194**, 317 (1980).
- 14) *A. H. Klazinga* und *J. H. Teuben*, *J. Organomet. Chem.* **165**, 31 (1979).
- 15) *A. M. Cardoso, R. J. H. Clark* und *S. Moorhouse*, *J. Organomet. Chem.* **186**, 237 (1980).
- 16) *M. J. Bunker, M. L. H. Green, C. Couldwell* und *K. Prout*, *J. Organomet. Chem.* **192**, C6 (1980).
- 17) *M. J. Bunker* und *M. L. H. Green*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 85.
- 18) *M. Creswick, I. Bernal, W. A. Herrmann* und *I. Steffl*, *Chem. Ber.* **113**, 1377 (1980).
- 19) *M. Creswick, I. Bernal, B. Reiter* und *W. A. Herrmann*, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- 20) ^{20a)} *G. M. Reisner, I. Bernal, H. Brunner* und *M. Muschiol*, *Inorg. Chem.* **17**, 783 (1978). –
^{20b)} *G. Sheldrick*, *The SHELX-76 Crystallographic Programs*, Cambridge University, 1976.
- 21) *J. B. Wilford, A. Whitla* und *H. M. Powell*, *J. Organomet. Chem.* **8**, 495 (1967).
- 22) *W. A. Herrmann, J. Plank, D. Riedel, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, E. Guggolz* und *B. Balbach*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 63 (1981).
- 23) *R. S. Threlkel* und *J. E. Bercaw*, *J. Organomet. Chem.* **136**, 1 (1977).
- 24) *J. M. Manriquez, P. J. Fagan* und *T. J. Marks*, *Inorg. Synth.*, im Druck.

[87/81]