

Chem. Ber. 117, 79 – 94 (1984)

Metallcarbonyl-Synthesen, XIV^{1,2)}

Neuartige Vanadium-, Niob- und Tantal-Komplexe mit Wasserstoff-Brücken

Wolfgang A. Herrmann^{*a}, Helmut Biersack^a, Barbara Balbach^b,
Peter Wülknitz^b und Manfred L. Ziegler^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt^a,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50, und

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^b,
Im Neuenheimer Feld, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 15. März 1983

Die neuartigen, dem Verbindungstyp $L_xM-H-Nb(CO)(\eta^5-C_5H_5)_2$ zugehörigen homo- und heterodinuclearen Hydrid-verbrückten Organometall-Verbindungen **3a** – **c** der Metalle Vanadium, Niob und Tantal wurden lichtinduziert aus dem Hydridoniob-Komplex $(\eta^5-C_5H_5)_2NbH_3$ (**1**) und den Halbsandwich-Komplexen $(\eta^5-C_5H_5)M(CO)_4$ (**2a**: M = V; **2b**: M = Nb; **2c**: M = Ta) synthetisiert. Dem als Dunkelreaktion ablaufenden Aufbau der M – H – Nb-Systeme gehen zwei voneinander unabhängige Photoreaktionen voraus: CO-Eliminierung aus **2a** – **c** sowie H_2 -Eliminierung aus **1**, wobei das freigesetzte Kohlenmonoxid auf das $(\eta^5-C_5H_5)_2NbH$ -Fragment übertragen wird; durch die nachfolgende Fixierung der so erzeugten Spezies $(\eta^5-C_5H_5)_2Nb(CO)H$ an die Photofragmente $(\eta^5-C_5H_5)M(CO)_3$ kommt es zu deren Donor-Stabilisierung. Die Geometrie der beiden Derivate **3a** und **b** wurde durch Röntgenstrukturanalysen ermittelt. Die Wasserstoff-Brücken sind als 3z,2e-Funktionen aufzufassen, die eine starke Aufweitung der sonst um mindestens 40 pm kürzeren Metall-Metall-Abstände auf durchschnittlich 371.3 pm (**3a**) bzw. 373.3 pm (**3b**) verursachen.

Syntheses of Metal Carbonyls, XIV^{1,2)}

Novel Vanadium, Niobium, and Tantalum Complexes Having Hydrido Bridges

The novel homo- and heterodinuclear organometallic μ -hydrido compounds **3a** – **c** of vanadium, niobium, and tantalum have been synthesized by light-induced reactions of the hydridoniobium complex $(\eta^5-C_5H_5)_2NbH_3$ (**1**) with the half-sandwich complexes $(\eta^5-C_5H_5)M(CO)_4$ (**2a**: M = V; **2b**: M = Nb; **2c**: M = Ta). These compounds have the general composition $L_xM-H-Nb(CO)(\eta^5-C_5H_5)_2$. The formation of the M – H – Nb moieties is a dark-reaction preceded by two photoreactions that are independent from each other: elimination of CO from **2a** – **c** and elimination of H_2 from **1**, with the extruded carbon monoxide being transferred to the $(\eta^5-C_5H_5)_2NbH$ fragment; subsequent fixation of the species $(\eta^5-C_5H_5)_2Nb(CO)H$ thus generated to the photofragments $(\eta^5-C_5H_5)M(CO)_3$ results in donor stabilization of these latter groups. The structural architecture of the derivatives **3a** and **b** was established by X-Ray diffraction. The hydrogen bridges are to be considered as three-center two-electron functions that are responsible for a serious lengthening of the otherwise by at least 40 pm shorter metal-to-metal distances amounting to 371.3 pm in **3a** and 373.3 pm in **3b** (mean values).

Die katalytische Hydrierung von Kohlenmonoxid ist insbesondere wegen der zunehmenden Nutzung der Kohle als Ausgangsmaterial für die Darstellung industriell wichtiger Grundstoffe auch in der metallorganischen Chemie ein aktuelles Forschungsgebiet geworden³⁾. Weil die klassische Fischer-Tropsch-Synthese unter dem für heutige Bedürfnisse schwerwiegenden Nachteil eines breiten Produktspektrums leidet^{3,4)}, ist die Selektivitätsverbesserung durch neue Katalysatoren von vordringlicher Bedeutung für die Umstellung der großindustriellen Rohstoffbasis auf kohlestämmige Schlüsselprodukte. Dem Metallorganiker fällt hier die Aufgabe der Konstruktion geeigneter Modellsysteme zu, mit deren Hilfe mögliche Fundamentalschritte katalytischer Reaktionen aufgeheilt und stöchiometrisch nachvollzogen werden können³⁾. Das mechanistische Verständnis eines Katalysezyklus sollte umgekehrt die Marschrichtung auf der Suche nach selektiven Katalysatoren angeben.

Wohl gibt es in der neueren Synthesegas-Chemie Hoffnungen auf die Erreichbarkeit des erwünschten Selektivitätsziels mit Hilfe löslicher Katalysatoren^{3,5,6)}, doch sind die beschriebenen Reaktionen wegen der extremen Reaktionsbedingungen weit von der industriellen Anwendbarkeit entfernt. Das Hauptproblem bei der katalytischen Hydrierung von Kohlenmonoxid besteht immer noch in der Unkenntnis der einleitenden Reaktionsschritte, in denen die erste Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung geknüpft wird. Selektiv wird sich die CO-Reduktion nur dann gestalten lassen, wenn diese Schlüsselreaktion einheitlich verläuft. Die katalytische Reduktion einer komplexierten CO-Gruppe ist nur von nucleophilen Hydrido-Funktionen zu erwarten, die aus Gründen der Praxis gleichzeitig wasserbeständig sein müssen. Auf stöchiometrische Modellsysteme angewendet bedeutet dies eine starke Einengung des Spielraums, da unter den ausgeprägt hydridischen Metallkomplexen nur wenige resistent gegen Wasser sind.

Mit metallorganischen Titan- und Zirkonium-Komplexen ist in jüngster Zeit die selektive Reduktion von Kohlenmonoxid zu Methan und Alkoholen gelungen^{3,7-9)}. Mit dem Hydridoniob-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{CO})\text{H}$ läßt sich in Wasserstoff-Atmosphäre (1 bar, 140 °C) die Reduktion zu Ethan erreichen¹⁰⁾; andererseits reduziert dieser Komplex ebenso wie das Trihydrido-Derivat $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbH}_3$ (**1**) ungesättigte Substrate wie z. B. Aceton⁷⁾.

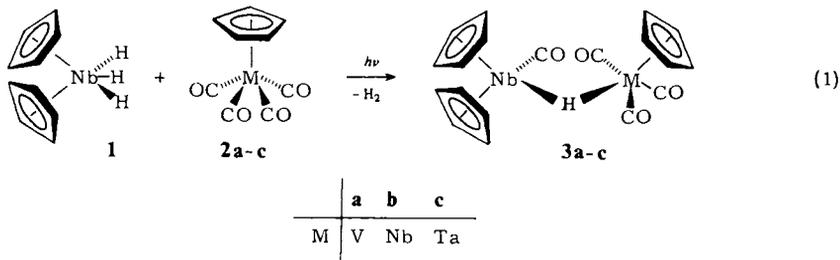
Um dem Mechanismus solcher Reaktionen näher zu kommen, haben wir in Zusammenarbeit mit *Labinger* et al. das Verhalten des gegen Wasser und Alkohole resistenten Niob-Komplexes **1** gegenüber Metallcarbonyl-Verbindungen mit unterschiedlich elektrophilen CO-Gruppen systematisch untersucht und berichten, anknüpfend an eine vorläufige Mitteilung¹¹⁾, in dieser sowie nachfolgenden Publikationen^{12,13)} über die Ergebnisse.

Präparative Ergebnisse

Neuartige Carbonylniob-Komplexe mit Wasserstoff-Brücken

Der Trihydridoniob-Komplex **1** reagiert mit den Halbsandwich-Carbonylkomplexen des Vanadins (**2a**), Niobs (**2b**) sowie Tantals (**2c**) unter thermisch schonenden, photochemischen Reaktionsbedingungen in Tetrahydrofuran als Reaktionsmedium gemäß der idealisierten Gleichung (1) unter H₂-Entwicklung und Bildung der zweikernigen Komplexverbindungen **3a-c**, die nach Ausweis der ¹H-NMR-Spektren sowie zweier Kristallstrukturanalysen metallverbrückende Wasserstoff-Liganden besitzen. Um die Zersetzung der thermolabilen Produkte einzuschränken, wird deren Photosynthese vorteilhaft bei Temperaturen im Bereich -10 bis -30 °C durchgeführt. Die Aufarbei-

tung der Reaktionsgemische erfolgt durch Säulenchromatographie und nachfolgende Umkristallisation der Rohprodukte. Hierbei ist auf rigorosen Luftausschluß zu achten, da die Verbindungen **3a–c** extrem oxidationsempfindlich und selbst in kristalliner Form nur kurzzeitig an Luft handhabbar sind.



Der Heterozweikernkomplex **3a** ist auch durch Umsetzung des sehr reaktiven Vanadium-Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}_2(\text{CO})_5$ ^{14–19} mit dem Trihydridoniob-Derivat **1** in thermischer Reaktion zugänglich, doch sind hier die Reinigung schwierig und die Ausbeuten niedrig. Abgesehen davon, daß sich das Tantal-Derivat **3c** selbst bei sorgfältigster Chromatographie teilweise auf der Säule und im Eluat zersetzt, besitzt es ähnliche Eigenschaften wie die beiden homologen Vanadium- und Niob-Komplexe **3a** bzw. **b**. Aus polaren Lösungsmitteln kristallisieren die Verbindungen als dunkelgrüne (**3a**) bzw. schwarze metallglänzende Kristalle (**3b,c**), die selbst unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur nur wenige Tage beständig sind.

Tab. 1. Kernresonanzspektren und Auszug aus den Infrarot-Spektren der Hydridoniob-Komplexe **3a–c**

IR-Daten (νCO ; cm^{-1})		$^1\text{H-NMR}$ (δ , $[\text{D}_6]\text{Aceton}$; 26°C) ^{a)}	
3a	1935 sst, 1920 sst, 1828 sst, 1808 sst [KBr] 2020 m, 1920 sst, 1838 sst, 1818 st [Benzol] 2020 m, 1959 sst, 1923 sst, 1844 sst [CH ₂ Cl ₂]	3a	C_5H_5 5.34 [s, 5H] C_5H_5 4.99 [s, 5H] C_5H_5 4.98 [s, 5H] NbHV –21.6 [br, 1H]
3b	1935 sst, 1932 sst, 1822 sst, 1800 st [KBr] 2024 m, 1939 sst, 1872 st, 1856 st [Benzol] 2025 s, 1955 sst, 1905 m, 1828 sst [Aceton]	3b	C_5H_5 5.46 [s, 5H] C_5H_5 5.34 [2 × s, 10H; $\Delta\nu$ 0.4 Hz] NbHNb –19.8 [br, 1H]
3c	1949 st (Sch), 1929 sst, 1807 sst (Sch), 1791 sst [KBr]	3c	C_5H_5 5.61 [s, 5H] C_5H_5 5.42, 5.45 [2 × s, 10H] NbHTa –17.9 [br, 1H]

a) $^{13}\text{C-NMR}$ (33°C): **3a**: $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 85.9, 97.4$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$); **3b**: $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 85.6, 91.5, 94.2$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$). Die CO-Resonanzen konnten in beiden Fällen nicht beobachtet werden.

Während die Felddesorptions-Massenspektren reproduzierbare Molekülpeaks aufweisen, sind beim elektronenstoßinduzierten Zerfall der Komplexe **3a–c** im Massenspektrometer nur einkernige Bruchstücke auffindbar, deren Bildung die Spaltung der Metall-Wasserstoff-Metall-Brücke voraussetzen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren weisen im

Temperaturbereich 0 bis -90°C drei Singulett-Signale für die jeweils äquivalenten Protonensätze der Cyclopentadienyl-Ringe auf, während die Hydrid-Brückenliganden erwartungsgemäß bei sehr hohem Feld in Resonanz treten (Tab. 1).

Zur Bildungsweise der Hydrido-Brücken

Die durch Röntgenstrukturanalyse bestätigte Konstitution der μ -Hydrido-Komplexe **3a** – **c** muß insbesondere deswegen ungewöhnlich erscheinen als die vom carbonylfreien Edukt **1** abgeleitete Organoniob-Komponente eine Carbonyl-Gruppe trägt. Vor oder während des Aufbaus der Hydrid-Brücke ist es somit zu einem Carbonyl-Transfer von den Halbsandwich-Komplexen **2a** – **c** auf den Hydrid-Komplex **1** gekommen. Auf diese Weise bleibt die Gesamtstöchiometrie erhalten, wenn man die gaschromatographisch nachgewiesene H_2 -Eliminierung berücksichtigt. Wie die nicht über 50% hinauskommenen Produktausbeuten zeigen, bleibt die Übertragung des Kohlenmonoxid-Liganden unvollständig²⁰.

Durch ergänzende Untersuchungen mit anderen Metallcarbonyl-Verbindungen gestützt^{12,13}, folgt die hier beschriebene Synthese der ersten ausschließlich Metalle der V. Nebengruppe enthaltenden μ -Hydrido-Mehrkernkomplexe dem folgenden mehrstufigen Reaktionsmechanismus:

1. Die beiden Edukte **1** und **2a** – **c** werden in *lichtinduzierten Primärreaktionen* in die eigentlich reaktiven, zur nachfolgenden Metall-Metall-Verknüpfung bereiten Spezies übergeführt. Die Halbsandwich-Carbonylkomplexe **2a** – **c** verlieren zunächst einen Carbonyl-Liganden; im Falle der Niob- und Tantal-Verbindungen verläuft dieser Photolyseschnitt in Anwesenheit koordinationsfähiger Liganden (z. B. Tetrahydrofuran) rasch und quantitativ, und die nur so zugänglichen Solvenskomplexe ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $\text{M}(\text{CO})_3(\text{THF})$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) unterliegen der Sekundärsubstitution unter Austausch des Ether-Liganden insbesondere gegen π -acide Liganden²¹). Die photochemische CO-Eliminierung ist bei der Vanadium-Verbindung **2a** weniger übersichtlich und führt hauptsächlich zum Zweikernkomplex ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $_2\text{V}_2(\text{CO})_5$ ¹⁶, der aber seinerseits in koordinativ ungesättigte Fragmentmoleküle zerfallen kann^{18,19}. Für Hydrido-Komplexe der Bis(η^5 -cyclopentadienyl)metall-Serie (z. B. ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $_2\text{WH}_2$) ist andererseits die lichtinduzierte Wasserstoff-Eliminierung bekannt²², die in Abwesenheit von Fremdliganden den Weg zu zwei- und mehrkernigen Derivaten ebnet. Die Synthese des „dimeren Niobocens“, [($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)($\mu, \eta^1: \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$)NbH] $_2$, ist hierfür ein Musterbeispiel²³. Präparativ wertvoller ist die H_2 -Abspaltung, wenn sie in Gegenwart potentieller Liganden abläuft. Auf den hier vorliegenden Fall angewendet bedeutet dies, daß Kohlenmonoxid die aus **1** photochemisch erzeugte Komplexspezies ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $_2\text{NbH}$ koordinativ absättigen und dabei die für sich existierende Carbonylniob-Verbindung ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $_2\text{Nb}(\text{CO})\text{H}$ ergeben kann. Tatsächlich ist dies ein gangbarer Weg für die Synthese der genannten Verbindung, deren Darstellung nach der thermischen Variante erst unter vergleichsweise drastischen Bedingungen gelingt (Benzol, Rückfluß, 1–2 atm CO)⁷; gleiches gilt für die entsprechenden Hydridotantal-Komplexe und deren ring-substituierte Derivate^{22,24}.

2. Der eigentliche *Aufbau der Hydrid-Brücken* (Gl. 1) ist eine Dunkelreaktion. Setzt man die aus ihren Vorläufern **1** und **2a** – **c** getrennt voneinander photochemisch zugänglichen Komplexe ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $_2\text{Nb}(\text{CO})\text{H}$ bzw. ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) $\text{M}(\text{CO})_3(\text{THF})$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) miteinander unter sonst gleichen Bedingungen um, so entstehen ebenfalls die Kom-

plexe **3a–c**. Interessanterweise sind aber die nach diesem Verfahren erzielbaren Produktausbeuten nicht größer als bei der oben beschriebenen photochemischen Reaktionsführung²⁰⁾, so daß die gemeinsame Photolyse der Edukte präparativ am bequemsten ist.

Der geschilderte Reaktionsverlauf ist mit der Beobachtung im Einklang, wonach eine Reaktion ausbleibt, wenn die Metallkomplexe **1** und **2a–c** keine Photoaktivierung erfahren. Auch der Carbonylhydridoniob-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{CO})\text{H}$ reagiert mit den Halbsandwich-Komplexen **2a–c** nur bei Belichtung, nicht aber im Dunkeln. Die gleichen Beobachtungen haben wir mit dem Mangan-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ gemacht¹²⁾.

Damit ist der Nachweis geführt, daß die μ -Hyrido-Zweikernkomplexe (Gl. 1) im Zuge eines *lichtinitiierten Mehrstufenprozesses* entstehen. Während hier und in einem verwandten Fall *beide* Edukte der Photoaktivierung zugeführt werden müssen, gibt es Beispiele, bei denen zu **3a–c** analoge Produkte auch bei thermischer Reaktionsführung entstehen: So ist die Eisen-Niob-Verbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})\text{Nb–H–Fe}(\text{CO})_4$ das Produkt der Umsetzung von **1** mit Pentacarbonylisen unter Ausschluß von Licht²⁵⁾. Nucleophile Carbonyl-Liganden hat man als unabwiesbare Voraussetzung für das Gelingen solcher CO-Transfer-Reaktionen genannt^{7, 10, 25)} und dafür den kürzlich referierten Mechanismus vorgeschlagen³⁾. Während dieser Fall seltener vorkommt, setzt sich die zuerst in unserer Arbeitsgruppe aufgegriffene photochemische Variante für die gezielte Synthese von Komplexverbindungen des Typs **3** immer mehr durch, weil sie am einfachsten und ausbeutestärksten ist^{2, 11)}. Eine detaillierte Diskussion der Reaktionsmechanismen findet sich in der abschließenden Veröffentlichung dieser Serie¹³⁾.

Molekülstrukturen

Im Interesse einer zweifelsfreien Konstitutionszuordnung war eine Kristallstrukturbestimmung des hier vorliegenden Verbindungstyps ebenso notwendig wie für einen Strukturvergleich mit den in der Folgezeit synthetisierten Hydrid-verbrückten Niob- und Tantal-Komplexen^{11–13, 26–28)}. Wegen seines Neuheitscharakters wurde zuerst der homodinucleare Niob-Komplex **3b** einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse unterzogen. Dabei wurden die Lagen der Wasserstoffatome für die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle aus einem Modell ermittelt und die Parameter isotrop verfeinert. Bei der Modellbetrachtung wurde die Lage von H(1) auf der nicht kristallographisch bedingten Molekül-Spiegelebene postuliert, welche durch die folgenden Atome definiert ist (Abweichungen der Atome von dieser Ebene in eckigen Klammern; Abstandsangaben in pm): Nb(1) [–0.71], Nb(2) [0.01], C(19) [1.88], O(4) [–1.18].

Bei der isomorphen heterodinuclearen Vanadium-Niob-Verbindung **3a** gingen die H-Lagen aus der Differenz-Fourier-Synthese hervor. Die Atomkoordinaten der beiden Verbindungen sind in den Tab. 2 und 3, die wichtigsten Strukturparameter in den Tab. 4 und 5 aufgelistet. In Tab. 4 wurde auf die Angabe der Bindungswinkel verzichtet, da diese Daten aus Gründen der Isomorphie weitgehend jenen von Verbindung **3b** entsprechen. Auch beschränken sich die Tab. 2 und 3 auf die Atomparameter von jeweils einem der beiden in der Elementarzelle vorliegenden kristallographisch voneinander unabhängigen Moleküle. Die wichtigsten Kristalldaten sowie Informationen zu den Kristallstrukturbestimmungen finden sich in Tab. 7*).

*1) Weitere Angaben zu den Röntgenstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50409, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Lageparameter (in Bruchteilen der Zellkonstanten; V, Nb, C, O $\times 10^4$, H $\times 10^3$) und thermische Parameter^{a)} der Vanadium-Niob-Verbindung 3a. Die Werte für die thermischen Parameter sind für V, Nb, C und O mit 10^4 , für H mit 10^3 multipliziert

Atom	x/a	y/b	z/c	u ₁₁	u ₂₂	u ₃₃	u ₂₃	u ₁₃	u ₁₂
Nb(1)	3192(2)	377(1)	2517(1)	325(10)	325(10)	285(9)	-44(8)	-93(8)	-113(8)
Nb(2)	-420(2)	3282(1)	8196(1)	397(11)	322(10)	240(10)	-59(8)	-98(8)	-110(9)
V(1)	5947(3)	1365(2)	2465(2)	351(18)	382(18)	382(17)	-127(14)	-73(14)	-150(15)
V(2)	1558(3)	5270(2)	6638(2)	335(17)	342(17)	357(17)	-124(14)	-39(14)	-97(14)
C(1)	1852(17)	471(16)	4182(10)	652(122)	733(132)	86(80)	138(84)	-65(82)	-197(107)
C(2)	1461(17)	-176(15)	3812(11)	370(111)	625(122)	426(100)	-220(89)	169(86)	-348(101)
C(3)	2478(19)	-1129(15)	3756(11)	745(134)	469(116)	370(100)	-217(87)	-18(83)	-330(110)
C(4)	3573(17)	-1084(13)	3982(10)	549(121)	327(95)	255(84)	-0(71)	-96(80)	-152(92)
C(5)	3190(16)	-89(14)	4273(10)	532(108)	618(117)	133(75)	-117(77)	-65(75)	-194(94)
C(6)	1386(16)	1371(13)	1752(12)	250(96)	470(110)	550(107)	76(87)	-103(84)	-22(85)
C(7)	2377(17)	755(16)	1123(12)	569(122)	750(133)	620(114)	15(99)	-480(99)	-318(108)
C(8)	3528(19)	1122(15)	769(12)	589(137)	401(112)	411(102)	4(87)	-221(96)	-35(101)
C(9)	3179(18)	2067(16)	1117(13)	497(124)	570(130)	565(221)	189(102)	-365(103)	-280(107)
C(10)	1865(16)	2259(13)	1700(11)	428(113)	326(99)	398(97)	-56(81)	-120(88)	0(86)
C(11)	4458(15)	-935(12)	1987(10)	520(102)	337(95)	307(89)	-66(74)	-234(79)	5(81)
O(1)	5080(13)	-1732(9)	1706(9)	886(97)	206(63)	639(83)	-129(58)	-120(73)	286(63)
C(12)	6357(20)	2959(14)	2367(14)	741(141)	442(111)	758(132)	-175(100)	-35(113)	-319(107)
C(13)	6098(20)	2358(12)	3360(13)	790(139)	197(92)	607(123)	-251(88)	-124(111)	-61(95)
C(14)	4772(22)	2308(16)	3650(14)	918(171)	548(129)	390(115)	-212(100)	3(120)	-227(125)
C(15)	4217(19)	2895(13)	2782(14)	490(122)	311(103)	822(141)	-212(97)	-246(106)	91(89)
C(16)	5188(20)	3296(13)	2019(14)	1212(170)	185(92)	577(125)	-103(88)	-55(116)	-209(103)
C(17)	6399(16)	1244(13)	1134(12)	500(111)	459(106)	318(96)	-55(80)	-17(85)	-329(90)
O(2)	6742(12)	1213(11)	295(9)	705(91)	896(102)	364(75)	-159(71)	77(67)	-332(79)
C(18)	6309(17)	-148(15)	3400(12)	539(117)	499(117)	513(109)	-335(96)	-269(95)	-99(97)
O(3)	6638(13)	-1019(11)	3935(9)	766(95)	456(80)	625(85)	19(68)	-264(74)	-93(72)
C(19)	7849(19)	720(14)	2198(12)	511(126)	415(107)	435(104)	-106(84)	-25(94)	-188(99)
O(4)	8942(13)	262(10)	2055(10)	422(84)	485(83)	1009(107)	-183(75)	-70(77)	24(70)
C(20)	-1325(21)	2201(16)	7767(15)	797(161)	449(123)	994(150)	-189(110)	-482(127)	-474(122)
C(21)	2354(20)	6780(20)	2116(16)	520(133)	1063(185)	939(154)	-376(144)	-298(119)	-372(136)
C(22)	-1930(17)	4108(16)	7127(13)	590(113)	411(109)	674(116)	-31(94)	-364(96)	-235(96)
U(23)	-723(17)	3664(15)	6526(12)	533(117)	580(126)	317(98)	-185(93)	54(88)	-84(101)
C(24)	-326(19)	2511(16)	6948(13)	561(132)	592(134)	648(122)	-212(107)	-374(107)	-2(113)
C(25)	343(17)	3100(16)	9593(11)	613(125)	617(125)	256(94)	-33(89)	-43(89)	-140(108)
C(26)	-441(18)	2325(16)	9893(12)	513(121)	776(146)	283(97)	168(98)	-82(92)	-268(114)
C(27)	179(18)	1530(14)	9377(13)	682(132)	307(106)	730(134)	-274(100)	-214(108)	27(98)
C(28)	-1397(16)	8258(15)	1223(11)	473(111)	530(116)	298(92)	8(86)	-71(84)	-107(96)
C(29)	1517(18)	2681(14)	8930(12)	714(133)	425(112)	398(100)	39(85)	-290(95)	-228(103)
C(30)	-1797(19)	4473(20)	8854(14)	237(116)	1274(185)	479(119)	-183(121)	-167(97)	-99(122)
O(5)	2671(17)	4923(14)	755(12)	960(134)	983(126)	832(115)	-234(96)	-257(103)	81(105)
C(31)	2715(17)	4382(15)	5406(12)	537(119)	710(134)	407(100)	-291(96)	39(92)	-231(104)
C(32)	3066(16)	5333(16)	5198(13)	340(107)	726(133)	459(113)	-349(107)	138(90)	-62(94)
C(33)	3672(14)	5289(17)	5884(14)	128(90)	902(155)	671(129)	-489(121)	208(87)	-295(99)
C(34)	3751(19)	4224(19)	6572(14)	530(129)	927(167)	475(120)	-284(122)	6(122)	-232(123)
C(35)	3118(17)	3696(15)	6267(13)	481(123)	445(117)	525(115)	-150(96)	188(96)	-58(100)

Tab. 2 (Fortsetzung)

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(36)	-60(16)	597b(13)	6161(11)	499(105)	357(95)	401(97)	-175(78)	-65(82)	-129(82)
O(6)	-981(11)	6497(9)	5823(9)	465(72)	475(73)	656(78)	-6(61)	-288(62)	82(60)
C(37)	1218(15)	6833(15)	6447(11)	308(102)	441(115)	335(94)	-46(85)	-53(79)	19(90)
O(7)	960(12)	7789(11)	6375(10)	513(84)	432(82)	1111(112)	-230(78)	-248(78)	-40(69)
C(38)	1307(17)	5370(14)	7964(14)	581(124)	379(107)	530(119)	-187(99)	25(101)	-211(93)
O(8)	1224(13)	5478(10)	8724(9)	843(98)	660(88)	506(76)	-289(68)	-10(72)	-356(76)
H(36)	479(14)	84(12)	252(11)	700					
H(38)	90(14)	401(12)	742(11)	700					

Atom	x/a	y/b	z/c	U	Atom	x/a	y/b	z/c	U
H(1)	131	116	435	2119(668)	H(16)	509	373	136	532(420)
H(2)	62	3	364	1029(546)	H(20)	-132	145	818	993(553)
H(3)	244	-174	355	470(426)	H(21)	317	673	162	1277(603)
H(4)	443	-164	396	747(528)	H(22)	-239	490	704	607(476)
H(5)	374	16	449	914(541)	H(23)	-25	410	593	325(391)
H(6)	55	122	214	1275(579)	H(24)	50	201	672	980(551)
H(7)	228	16	95	430(460)	H(25)	12	377	980	1468(606)
H(8)	437	80	38	1359(592)	H(26)	-127	236	1038	491(407)
H(9)	376	253	97	56(307)	H(27)	-15	93	942	641(462)
H(10)	139	287	200	644(485)	H(28)	-203	869	167	594(433)
H(12)	718	312	198	920(525)	H(29)	227	299	863	1334(585)
H(13)	673	203	378	783(528)	H(31)	228	422	503	663(452)
H(14)	432	196	430	767(501)	H(32)	291	597	463	601(467)
H(15)	333	300	275	1087(545)	H(33)	399	587	589	306(434)
					H(34)	415	392	714	750(504)
					H(35)	298	296	661	1100(530)

a) Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert als $T = \exp\{4(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)\}$.

Wie aufgrund der Infrarot- und Kernresonanzspektren sowie mit Hilfe der oben diskutierten Parallelexperimente zu vermuten, jedoch nicht schlüssig beweisbar war, setzen sich die Moleküle **3a** und **b** strukturchemisch aus Organovanadium- und Organoniob-Fragmenten zusammen, die miteinander über eine Hydrido-Brücke verknüpft sind (Abb. 1, 2). Die folgenden Strukturcharakteristika bedürfen einer gesonderten Diskussion:

1. Die Halbsandwich-Komplexe **2a, b** verlieren ihre tetragonal-pyramidale Konfiguration bei der Substitution einer Carbonyl-Gruppe gegen die Baugruppe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{CO})\text{H}$ nicht. Die Winkel zwischen zueinander *cis*-ständigen terminalen Carbonyl-Gruppen liegen bei **3a** und **b** im Bereich $70 \pm 5^\circ$ und unterscheiden sich damit nicht von der Anordnung dieser Liganden in den Edukten **2a**²⁹⁾ und **2b**^{21b)}. Auch die mittleren Abstände zwischen den Metallatomen und den Kohlenstoffatomen der zentrisch gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden sowie die mittleren Metall-CO-Abstände entsprechen jenen der Startverbindungen **2a, b**^{21b, 29)}; in den vorliegenden Zweikernkomplexen betragen sie in **3a** 227.2 bzw. 192.5 pm und in **3b** 241.6 bzw.

Tab. 3. Lageparameter (in Bruchteilen der Zellkonstanten; Nb $\times 10^5$, C, O $\times 10^4$, H $\times 10^3$) und thermische Parameter (Definition wie in Tab. 2) der Diniob-Verbindung **3b**. Die Lageparameter sind für Nb mit 10^5 , für C und O mit 10^4 und für H mit 10^3 multipliziert

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Nb(1)	32195(13)	3456(11)	25238(10)	3210(80)	3550(80)	2860(80)	-1030(70)	-800(60)	-720(60)
Nb(2)	59951(13)	13285(11)	24599(10)	3300(80)	3640(80)	3790(80)	-1320(70)	-520(70)	-1250(70)
C(1)	1964(14)	373(14)	4174(11)	333(90)	696(115)	379(90)	-8(83)	123(73)	-249(83)
C(2)	1522(14)	-251(13)	3948(12)	201(82)	573(107)	776(121)	-238(78)	4(81)	20(91)
C(3)	2576(16)	-1187(13)	3729(11)	657(113)	473(98)	402(93)	-197(87)	-66(84)	-96(78)
C(4)	3661(16)	-1151(13)	3979(10)	462(111)	584(101)	337(88)	-29(88)	-222(79)	-165(76)
C(5)	3260(16)	-170(14)	4286(10)	680(107)	721(112)	169(72)	-279(91)	147(72)	-189(74)
C(6)	1447(18)	1330(13)	1715(12)	791(130)	574(111)	517(103)	-364(100)	-499(97)	232(85)
C(7)	2396(17)	752(14)	1108(11)	1008(137)	444(103)	535(97)	-184(98)	-485(96)	-184(81)
C(8)	3469(17)	1179(12)	774(11)	631(113)	308(85)	415(91)	-93(79)	-142(84)	-82(73)
C(9)	3182(15)	2043(13)	1119(11)	435(96)	488(101)	582(105)	-337(83)	-124(81)	74(84)
C(10)	1944(16)	2213(13)	1717(12)	526(109)	455(98)	630(108)	113(84)	-244(89)	-161(85)
C(11)	4477(16)	-947(13)	1991(12)	464(100)	553(99)	505(104)	61(81)	-59(83)	-171(82)
C(12)	6342(17)	3027(12)	2364(13)	556(113)	366(92)	754(125)	-131(83)	10(97)	-214(88)
C(13)	6111(17)	2425(14)	3346(13)	705(118)	578(112)	611(116)	-157(96)	-324(99)	-155(94)
C(14)	4796(18)	2418(14)	3593(13)	875(140)	577(116)	614(121)	41(104)	-129(105)	-506(102)
C(15)	4254(16)	2972(13)	2773(15)	359(98)	468(103)	1212(169)	-52(82)	-9(101)	-377(108)
C(16)	5229(18)	3365(12)	1982(13)	1124(154)	270(81)	630(114)	-169(91)	-361(107)	-94(78)
C(17)	6483(15)	1188(13)	1061(11)	435(94)	563(102)	542(98)	-258(81)	-5(77)	-271(81)
C(18)	6458(15)	-260(12)	3413(10)	527(99)	441(96)	362(84)	-173(2)	17(73)	-208(74)
C(19)	7952(14)	638(12)	2192(10)	346(91)	521(96)	447(87)	-242(77)	-124(72)	3(73)
O(1)	5105(16)	-1684(11)	1668(10)	1451(142)	612(88)	767(89)	235(91)	-93(90)	-392(74)
O(2)	6758(13)	1127(11)	247(8)	868(95)	959(92)	465(77)	-191(76)	-33(69)	-278(68)
O(3)	6773(12)	-1158(9)	3980(7)	810(86)	564(70)	373(60)	-230(64)	-155(58)	-29(52)
O(4)	9084(10)	200(9)	2066(9)	316(62)	579(75)	1048(94)	-109(55)	-26(61)	-266(68)
H(1)	448(18)	88(15)	261(14)	128(49)					

203.9 pm. Die im Niob-Derivat **3b** um 10–15 pm größeren Bindungsabstände sind mit dem entsprechend größeren Metallradius im Einklang.

2. Der Einbau des Moleküls (η^5 -C₅H₅)₂Nb(CO)H in die Zweikernkomplexe **3a, b** hat seine für die unkomplexierte Form bekannte verzerrt tetraedrische Geometrie³⁰⁾ nicht verändert. Die beiden planaren Cyclopentadienyl-Ringe schließen einen Interplanarwinkel von 41.8° (**3a**) bzw. 43.4° (**3b**) ein, während dieser Wert im erwähnten einkernigen Molekül 42.7° beträgt³⁰⁾.

3. Obwohl die Metall-Wasserstoff-Metall-Sequenz von der Linearität nur wenig abweicht und die Zuverlässigkeit der experimentell ermittelten Knickwinkel wegen der hohen Standardabweichungen stark belastet ist (Tab. 4 und 5), scheint die Geometrie der Brückensysteme in den hier vorliegenden und etlichen verwandten Derivaten grundsätzlich einer gewinkelten Anordnung zu entsprechen^{12,13,25–27)}. Diese Geometrie ist mit der Bindungsbeschreibung dieser Systeme als geschlossene Dreizentren-Zweielek-

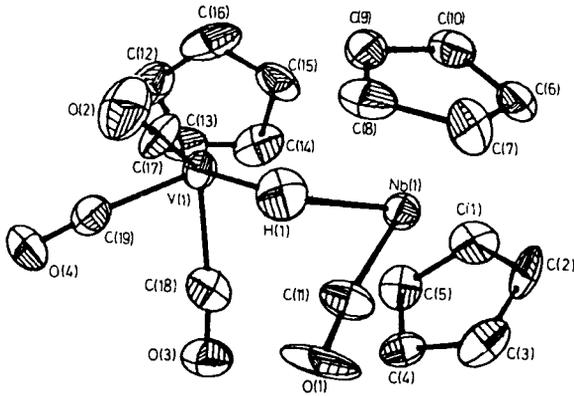


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des zweikernigen Hydrid-verbrückten Vanadium-Niob-Komplexes **3a**. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit

Tab. 4. Bindungslängen des μ -Hydrido-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{CO})](\mu\text{-H})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_3]$ (**3a**)^a

Molekül 1		Molekül 2	
Nb (1)–V (1)	372.5 (4)	Nb (2)–V (2)	370.1 (3)
Nb (1)–H (36)	206 (18)	Nb (2)–H (37)	187 (15)
V (1)–H (36)	163 (20)	V (2)–H (37)	169 (16)
Nb (1)–C (1)	244.6 (14)	Nb (2)–C (20)	235.0 (29)
–C (2)	234.1 (16)	–C (21)	235.9 (27)
–C (3)	233.4 (17)	–C (22)	236.8 (20)
–C (4)	236.1 (13)	–C (23)	244.2 (20)
–C (5)	243.9 (15)	–C (24)	236.4 (24)
–C (6)	234.0 (17)	–C (25)	237.5 (20)
–C (7)	233.0 (21)	–C (26)	236.2 (16)
–C (8)	236.3 (16)	–C (27)	236.1 (15)
–C (9)	243.4 (16)	–C (28)	241.1 (15)
–C (10)	247.8 (14)	–C (29)	245.5 (21)
–C (11)	202.4 (15)	–C (30)	203.8 (22)
V (1)–C (12)	225.4 (23)	V (2)–C (31)	229.7 (18)
–C (13)	224.6 (24)	–C (32)	223.3 (16)
–C (14)	228.9 (21)	–C (33)	224.1 (15)
–C (15)	229.7 (16)	–C (34)	230.4 (18)
–C (16)	229.1 (16)	–C (35)	228.5 (17)
–C (17)	191.6 (19)	–C (36)	192.1 (17)
–C (18)	196.3 (16)	–C (37)	189.0 (20)
–C (19)	192.5 (19)	–C (38)	193.3 (22)
C (1)–C (2)	140.2 (34)	C (20)–C (21)	143.9 (28)
C (2)–C (3)	136.4 (23)	C (21)–C (22)	139.9 (27)
C (3)–C (4)	139.4 (32)	C (22)–C (23)	139.7 (22)
C (4)–C (5)	140.7 (26)	C (23)–C (24)	138.3 (24)
C (5)–C (11)	141.9 (24)	C (24)–C (20)	139.7 (25)
C (6)–C (7)	140.3 (23)	C (25)–C (26)	143.4 (32)
C (7)–C (8)	139.7 (30)	C (26)–C (27)	136.8 (29)
C (8)–C (9)	140.0 (31)	C (27)–C (28)	141.2 (24)
C (9)–C (10)	141.2 (22)	C (28)–C (29)	139.5 (31)
C (10)–C (6)	142.0 (30)	C (29)–C (25)	141.3 (22)
C (12)–C (13)	138.5 (24)	C (31)–C (32)	134.7 (31)
C (13)–C (14)	140.5 (33)	C (32)–C (33)	135.9 (33)
C (14)–C (15)	143.8 (29)	C (33)–C (34)	139.9 (27)
C (15)–C (16)	137.7 (25)	C (34)–C (35)	139.8 (38)
C (16)–C (12)	140.6 (33)	C (35)–C (31)	137.2 (23)
C (11)–O (1)	116.8 (19)	C (30)–O (5)	114.9 (26)
C (17)–O (2)	118.4 (22)	C (36)–O (6)	115.4 (20)
C (18)–O (3)	114.4 (19)	C (37)–O (7)	116.2 (24)
C (19)–O (4)	116.2 (22)	C (38)–O (8)	115.2 (27)

^a) Winkel Nb, H, V: 173(8)° [Molekül 1], 155(8)° [Molekül 2].

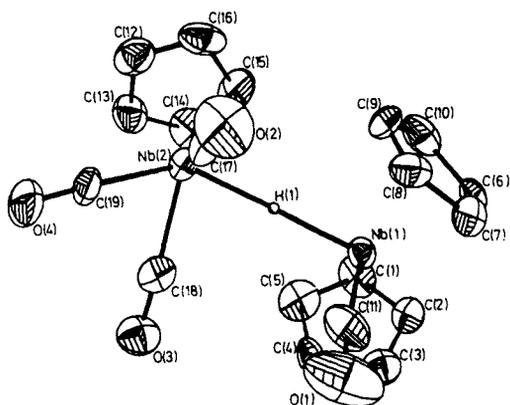


Abb. 2. ORTEP-Darstellung des homodinuclearen μ -Hyridodiniob-Komplexes **3b**. Die Lage des Wasserstoffatoms H(1) wurde Modellbetrachtungen entnommen. Die thermischen Schwingungsellipsoide aller übrigen Atome entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit

Tab. 5. Molekülparameter des μ -Hyrididoniob-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{CO})](\mu\text{-H})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_3]$ (**3b**)

A. Bindungslängen [pm]			
	Molekül 1		Molekül 2
Nb (1)–Nb (2)	373.8 (3)	Nb (3)–Nb (4)	372.7 (2)
Nb (1)–H (1)	186(25)	Nb (3)–H (2)	186(15)
Nb (2)–H (1)	190(24)	Nb (4)–H (2)	190(16)
Nb (1)–C (1)	242.6 (15)	Nb (3)–C (20)	238.0 (27)
–C (2)	237.2 (15)	–C (21)	231.8 (25)
–C (3)	232.9 (16)	–C (22)	239.4 (19)
–C (4)	237.5 (14)	–C (23)	244.9 (22)
–C (5)	245.2 (15)	–C (24)	241.6 (24)
–C (6)	235.2 (19)	–C (25)	237.3 (19)
–C (7)	234.3 (21)	–C (26)	234.6 (15)
–C (8)	237.3 (16)	–C (27)	239.1 (14)
–C (9)	242.6 (14)	–C (28)	241.0 (14)
–C (10)	245.0 (14)	–C (29)	244.1 (19)
–C (11)	205.1 (18)	–C (30)	206.0 (20)
Nb (2)–C (12)	239.4 (21)	Nb (4)–C (31)	243.2 (18)
–C (13)	237.5 (25)	–C (32)	237.3 (16)
–C (14)	241.2 (23)	–C (33)	238.7 (16)
–C (15)	246.2 (17)	–C (34)	244.1 (16)
–C (16)	243.6 (15)	–C (35)	247.2 (16)
–C (17)	204.7 (18)	–C (36)	203.8 (16)
–C (18)	205.5 (14)	–C (37)	201.6 (18)
–C (19)	201.6 (14)	–C (38)	205.4 (20)
C (11)–O (1)	116.4 (24)	C (30)–O (5)	114.2 (26)
C (17)–O (2)	116.5 (22)	C (36)–O (6)	118.1 (21)
C (18)–O (3)	117.5 (16)	C (37)–O (7)	119.5 (22)
C (19)–O (4)	118.6 (17)	C (38)–O (8)	117.5 (26)
C (1)–C (2)	139.9 (33)	C (20)–C (21)	138.9 (27)
C (2)–C (3)	139.5 (21)	C (21)–C (22)	144.8 (27)
C (3)–C (4)	141.1 (31)	C (22)–C (23)	142.7 (23)
C (4)–C (5)	142.2 (28)	C (23)–C (24)	136.8 (24)
C (1)–C (5)	140.6 (23)	C (24)–C (20)	143.8 (25)
C (6)–C (7)	138.9 (24)	C (25)–C (25)	142.2 (30)
C (7)–C (8)	138.0 (29)	C (26)–C (27)	140.7 (26)
C (8)–C (9)	133.6 (29)	C (27)–C (28)	143.9 (24)
C (9)–C (10)	139.7 (21)	C (28)–C (29)	136.8 (30)
C (6)–C (10)	147.8 (32)	C (29)–C (25)	134.6 (20)
C (12)–C (13)	137.2 (24)	C (31)–C (32)	141.8 (28)
C (13)–C (14)	139.4 (32)	C (32)–C (33)	135.7 (32)
C (14)–C (15)	136.7 (32)	C (33)–C (34)	138.1 (25)
C (15)–C (16)	141.5 (25)	C (34)–C (35)	138.3 (36)
C (12)–C (16)	139.0 (31)	C (35)–C (31)	141.2 (23)

Tab. 5 (Fortsetzung)

B. Bindungswinkel [°]			
Nb (1)–H (1)–Nb (2)	167 (12)	Nb (3)–H (2)–Nb (4)	164 (9)
Nb (1)–C (11)–O (1)	174.2 (1.9)	Nb (3)–C (30)–O (5)	177.4 (1.5)
Nb (2)–C (17)–O (2)	178.4 (1.6)	Nb (4)–C (36)–O (6)	178.6 (1.8)
Nb (2)–C (18)–O (3)	176.0 (1.9)	Nb (4)–C (37)–O (7)	177.5 (1.7)
Nb (2)–C (19)–O (4)	177.3 (1.2)	Nb (4)–C (38)–O (8)	174.7 (1.7)
C (1)–C (2)–C (3)	106.9 (1.6)	C (20)–C (21)–C (22)	107.1 (1.5)
C (2)–C (3)–C (4)	109.7 (1.9)	C (21)–C (22)–C (23)	106.9 (1.9)
C (3)–C (4)–C (5)	106.7 (1.5)	C (22)–C (23)–C (24)	109.0 (1.6)
C (4)–C (5)–C (1)	107.2 (1.0)	C (23)–C (24)–C (20)	108.3 (1.5)
C (5)–C (1)–C (2)	109.5 (1.6)	C (24)–C (20)–C (21)	108.5 (1.6)
C (6)–C (7)–C (8)	108.1 (2.0)	C (25)–C (26)–C (27)	107.4 (1.5)
C (7)–C (8)–C (9)	109.0 (1.5)	C (26)–C (27)–C (28)	103.9 (1.8)
C (8)–C (9)–C (10)	112.3 (1.9)	C (27)–C (28)–C (29)	111.3 (1.5)
C (9)–C (10)–C (6)	102.8 (1.6)	C (28)–C (29)–C (25)	106.8 (1.7)
C (10)–C (6)–C (7)	107.8 (1.7)	C (29)–C (25)–C (26)	110.6 (1.9)
C (12)–C (13)–C (14)	106.3 (1.8)	C (31)–C (32)–C (33)	108.3 (1.5)
C (13)–C (14)–C (15)	110.2 (1.6)	C (32)–C (33)–C (34)	110.4 (2.2)
C (14)–C (15)–C (16)	107.0 (1.9)	C (33)–C (34)–C (35)	106.6 (1.5)
C (15)–C (16)–C (12)	106.6 (1.7)	C (34)–C (35)–C (31)	109.5 (1.6)
C (16)–C (12)–C (13)	109.9 (1.7)	C (35)–C (31)–C (32)	105.3 (1.9)
C (17)–Nb (2)–C (18)	106.5 (7)	C (38)–Nb (4)–C (36)	109.5 (6)
C (18)–Nb (2)–C (19)	69.5 (6)	C (36)–Nb (4)–C (37)	71.6 (8)
C (19)–Nb (2)–C (17)	73.9 (7)	C (37)–Nb (4)–C (38)	74.5 (7)

C. Beste Ebenen

(Abweichungen [pm] von diesen Ebenen in eckigen Klammern)

A) C (1) [1.15]	C (2) [–0.46]	C (3) [–0.39]	C (4) [1.06]	C (5) [–1.35]
B) C (6) [1.35]	C (7) [–1.68]	C (8) [1.35]	C (9) [–0.48]	C (10) [–0.52]
C) C (12) [0.94]	C (13) [–1.08]	C (14) [0.82]	C (15) [–0.25]	C (16) [–0.43]
D) C (20) [–2.21]	C (21) [2.17]	C (22) [–1.28]	C (23) [–0.10]	C (24) [1.41]
E) C (25) [0.02]	C (26) [0.39]	C (27) [–0.65]	C (28) [0.69]	C (29) [–0.45]
F) C (31) [–0.22]	C (32) [–0.82]	C (33) [1.59]	C (34) [–1.72]	C (35) [1.17]

Abstände weiterer Atome von diesen Ebenen:

A) Nb (1) [206.72]	B) Nb (1) [207.13]	C) Nb (2) [–210.58]
D) Nb (3) [206.41]	E) Nb (3) [–207.20]	F) Nb (4) [–211.12]

tronen-Bindung im Einklang. Die homodinucleare Verbindung **3b** und das hiermit verwandte Komplexkation $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})\text{Nb}-\text{H}-\text{Nb}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+ 27)$ sind geeignet, die Symmetrie der Wasserstoffbrücken in dieser Verbindungsklasse (Tab. 6) zu untersuchen. Es zeigt sich, daß die Niob-Wasserstoff-Abstände *nicht* signifikant voneinander abweichen. In den heterodinuclearen Beispielen dieser Serie gefundene unterschiedliche M–H-Bindungslängen sind vornehmlich den unterschiedlichen Metallradien zuzuschreiben. Einer verhältnismäßig großen Variation unterliegen die Metall-Metall-Abstände, deren Größe offensichtlich durch die Knickwinkel des Brückensystems diktiert wird. Aus diesem Grunde muß hier jeder Versuch zur Korrelation der Metall-Metall-Bindungslängen mit Kovalenzradien fehlschlagen, was sich besonders deutlich beim Vergleich der Derivate **3a** und **b** zeigt. In jedem Falle überschreiten die Metall-Metall-Abstände die bei Zugrundelegung der Kovalenzradien zu erwartenden

Werte deutlich, durchschnittlich zu 30–60 pm. Diese Abstandsaufweitung ist bei der Überbrückung von Metall-Metall-Bindungen durch Hydrido-Liganden nicht ungewöhnlich^{31,32}. Niob-Niob-Bindungen in anorganischen und metallorganischen Mehrkernkomplexen weisen die folgenden Längenbereiche auf: $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Nb}_3(\text{CO})_7$ 304–332 pm^{33,34}, $[\text{Nb}_3(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{5-}$ 288.6 pm³⁵, $\alpha\text{-NbI}_4$ 285 pm³⁶, $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{2-}$ 302 pm³⁷, $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{4-}$ 292 pm³⁷. In der Struktur des metallischen Niob nähern sich die Metallatome auf 286 pm³⁸.

Tab. 6. Strukturvergleich von Hydrid-Brücken in zweikernigen Organometall-Komplexen mit Metallen der Vanadium-Gruppe^{a)}

Verbindung	$d(\text{M}-\text{H})/$ $d(\text{M}'-\text{H})$	$d(\text{M}-\text{M}')$	$\angle(\text{M}-\text{H}-\text{M}')$	Lit.
$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{V}-\text{H}-\text{Nb}(\text{CO})\text{Cp}_2$ (3a)	196 [Nb] ^{b)} 166 [V] ^{b)}	371.3 ^{b)}	155/173 ^{c)}	diese Arbeit
$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Nb}-\text{H}-\text{Nb}(\text{CO})\text{Cp}_2$ (3b)	186 [Nb] ^{b)} 190 [Nb] ^{b)}	373.3 ^{b)}	166 ^{b)}	diese Arbeit
$[\text{Cp}_2(\text{CO})\text{Nb}-\text{H}-\text{Nb}(\text{CO})\text{Cp}_2]^+$	190/196 [Nb]	377.4	– ^{d)}	27)
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{H}-\text{Nb}(\text{CO})\text{Cp}_2$	198 [Nb] 156 [Mn]	333.0	141	12)
$(\text{CO})_9\text{Mn}_2-\text{H}-\text{Ta}(\text{CO})\text{Cp}_2$	191 [Ta] 177 [Mn]	344.1	138.2	26)
$(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{H}-\text{Nb}(\text{CO})\text{Cp}_2$	182 [Nb] 118 [Cr]	345.3	137	13)
$(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{H}-\text{Nb}(\text{CO})\text{Cp}_2$	191 [Nb] 161 [Fe]	332.4	141	25)

^{a)} Bindungslängen in pm, Bindungswinkel in grad; Cp = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$. – ^{b)} Mittelwert der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle. – ^{c)} Werte für die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle. – ^{d)} Nicht angegeben.

Die für den dreikernigen Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Nb}_3(\text{CO})_7$ gefundenen Nb–Nb-Abstände weichen nur wenig vom doppelten, in metallorganischen Verbindungen zu 166 pm angenommenen Kovalenzradius von Niob ab³⁹. Vergleichswerte für Vanadium-Niob-Abstände sind nicht verfügbar, da beide Metalle gleichzeitig enthaltende Mehrkernkomplexe bisher unbekannt sind. Wenn solche Bindungen nicht durch Liganden überbrückt sind, sollte man Abstände von maximal 315 pm erwarten, da man für Vanadium einen Atomradius von 149 pm annimmt^{39–42}. Selbst wenn man die metallischen KZ 12-Radien zugrundelegt (Vanadium: 135 pm, Niob: 147 pm)⁴³, so sollte **3a** eine um immerhin 12 pm kürzere Metall-Metall-Distanz aufweisen als **3b**. Die experimentell gefundene Angleichung beider Abstände muß daher dem unterschiedlichen Einfluß der Hydrid-Brücken zugeschrieben werden. Setzt man den oberen Grenzwert für eine unverbrückte bindende Niob-Niob-Wechselwirkung zu 335 pm fest, so verursacht die Einführung der Hydrid-Brücken in **3b** eine Bindungsaufweitung um ca. 40 pm, und in der gleichen Größenordnung liegt dieser Effekt für das verwandte Komplexkation $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})\text{Nb}-\text{H}-\text{Nb}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$ ($d(\text{Nb}-\text{Nb})$ 377.4 pm²⁷).

4. Die beiden Metallatome, die Carbonyl-Gruppe C(11)–O(1) und der Brückenligand H(1) bilden eine Ebene. Dieser Befund wiederholt sich in weiteren sieben strukturell untersuchten Verbindungen des hier vorliegenden Konstitutionstyps

$L_xM - H - Nb(CO)(\eta^5-C_5H_5)_2$ ^{12,13,25-28}), ist damit als inhärentes Strukturmerkmal aufzufassen und erinnert an die Molekülstruktur der Verbindung **1**, deren NbH_3 -Einheit ebenfalls eine Ebene bildet⁴⁴). Offenbar ist die 2e,3z-Bindung des Brückensystems verantwortlich für diese Geometrie.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem Stickstoff (Schlenkrohrtechnik) durchgeführt. Geschlossene Apparaturen wurden über Quecksilber-Rückschlagventile an die Abgasleitung angeschlossen. Für die Photoreaktionen wurde eine Tauchlampen-Apparatur (Inhalt 230 ml) mit Innen- und Außenkühlung verwendet¹⁴); als Lichtquelle diente ein Quecksilber-Hochdruckbrenner TQ 150/Z1 (Fa. Original Hanau Quarzlampen GmbH, Hanau). Die chromatographische Aufarbeitung der Rohprodukte erfolgte an kyrostatgeköhlten Säulen (Säulentemp. 10–15°C) mit Kieselgel 60, Akt. II–III (Merck 7734; 0.063–0.200 mm); das Trägermaterial wurde vor Verwendung 10 h bei Raumtemp. i. Hochvak. entgast und mehrmals mit Stickstoff beladen. Die Kristallisation der Komplexverbindungen erfolgte bei –35°C aus möglichst konzentrierten Lösungen; Mutterlaugen wurden sooft nachkristallisiert, bis die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte der Kristallfraktionen von denjenigen der Reinprodukte eine Abweichung von weniger als 1–2°C aufwiesen. Die Ausbeuten beziehen sich auf die vereinigten Kristallfraktionen. Für die Züchtung von Einkristallen zur Röntgenstruktur-Analyse wurden dieselben Lösungsmittelgemische wie für die Umkristallisation zur Gewinnung der analysenreinen Präparate verwendet.

Schmelz- und Zersetzungspunkte: Abgeschmolzene Kapillaren, Schmelzpunktsapparat Büchi SMP-20, Aufheizgeschwindigkeit 5–10°C/min, nicht korrigiert. – IR-Spektren: Beckman Infrarot-Gitterspektrophotometer, Modell 4240, mit Datenkoppler 4060; Reproduzierbarkeit $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$; Intensitäten: sst sehr stark, st stark, m mittelstark, s schwach, ss sehr schwach; br breite Bandenform, Sch Schulter. – Kernresonanzspektren: Bruker WH 90; br = breite Bandenform. Falls nicht anders vermerkt, TMS interner Standard. – Massenspektren: Varian 311-A und MAT CH5.

Die Synthese der Komplexedukte **1** sowie **2a–c** erfolgte nach publizierten Methoden¹⁴).

1. *Carbonylbis*(η^5 -cyclopentadienyl)-*u*-hydrido-[tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)niob]niob (**3b**): In einer auf –20°C abgekühlten Tauchlampenapparatur werden 1.20 g (4.4 mmol) **2b** in 230 ml Tetrahydrofuran unter kräftigem magnetischem Rühren 1 h bestrahlt. Man erhält unter CO-Abspaltung (90–95 ml) den grünen Solvens-Komplex ($\eta^5-C_5H_5$)Nb(CO)₃(THF). Man versetzt mit 0.99 g (4.4 mmol) **1** und bestrahlt noch 5 h. Dabei werden weitere 75 ml Gas entwickelt; am Lampenschacht erscheinen Zersetzungsprodukte. Die braungrüne Suspension wird im Wasserstrahlvak. zur Trockne eingeeengt und als Suspension in Benzol auf eine Chromatographiesäule aufgetragen (80 × 1.4 cm; +10°C).

Mit *n*-Pentan/Benzol (5:1) eluiert man als orangefarbene Zone unumgesetztes **2b** (95–120 mg; 8–10%). Dann wird mit Diethylether der als Nebenprodukt gebildete Komplex ($\eta^5-C_5H_5$)₂Nb(CO)H in einer rotviolettten kurzen Zone (ca. 110 mg) abgetrennt. Mit Diethylether und Aceton eluiert man daraufhin den μ -Hydrido-Komplex **3b** in einer dunkelgrünen bis olivgrünen Zone. Die Verbindung wird aus möglichst wenig Methylenchlorid/Diethylether (3:1; –20°C) umkristallisiert und ist nach Trocknen im Hochvak. analysenrein. Ausb. 380–420 mg (20–22%, bez. auf umgesetztes **2b**). **3b** ist bei gleicher Ausb. auch darstellbar, wenn **1** und **2b** gleichzeitig unter sonst unveränderten Bedingungen miteinander bestrahlt werden, ohne daß vorher der Solvens-Komplex ($\eta^5-C_5H_5$)Nb(CO)₃(THF) bereitet wird. Bei Anwendung dieser Methode ist am Lampenschacht weniger Zersetzungsprodukt feststellbar.

3b bildet schwarze, metallisch glänzende Kristalle, die zwischen 143 und 145°C teilweise schmelzen und nur kurzfristig an Luft gehandhabt werden können. Langsame Zersetzung tritt

selbst unter N_2 bei $-35^\circ C$ ein. Gut löslich in stark polaren organischen Lösungsmitteln, wenig löslich in Diethylether, kaum in Benzol und unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Die Lösungen sind extrem luftempfindlich. – Massenspektrum, Auszug (Varian MAT CH5, 70 eV, 0.3 mA, $T_Q = 140^\circ C$, $T_E = 110^\circ C$): $m/e = 252$, $[(C_5H_5)_2Nb(CO)H]^+ \cdot$, rel. Int. 13%; 251, $[(C_5H_5)_2Nb(CO)]^+ \cdot$, 11; 224, $[(C_5H_5)_2NbH]^+ \cdot$, 70; 223, $[(C_5H_5)_2Nb]^+ \cdot$, 100; 270, $[(C_5H_5)Nb(CO)_4]^+ \cdot$, 22; 242, $[(C_5H_5)Nb(CO)_3]^+ \cdot$, 33; 214, $[(C_5H_5)Nb(CO)_2]^+ \cdot$, 29; 186 $[(C_5H_5)Nb(CO)]^+ \cdot$, 23; 158, $[(C_5H_5)Nb]^+ \cdot$, 70.

$C_{19}H_{16}Nb_2O_4$ (496.1) Ber. C 45.99 H 3.24 N 0.00 Nb 31.86

Gef. C 45.29 H 3.34 N 0.00 Nb 33.56 Molmasse 496 (FD-MS)

2. *Carbonylbis*(η^5 -cyclopentadienyl)- μ -hydrido-[tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)vanadium]-niob (**3a**): In einer auf -15 bis $-20^\circ C$ abgekühlten Tauchlampenapparatur werden 0.90 g (4.0 mmol) **2a** und 1.00 g (4.4 mmol) **1** in 230 ml Tetrahydrofuran unter kräftigem magnetischem Rühren 6 h bestrahlt. Dabei werden ca. 135 ml Gas ($CO + H_2$) abgespalten. Die grünbraune Suspension wird im Wasserstrahlvak. zur Trockne eingengt und der Rückstand säulenchromatographiert (80×1.4 cm; $+10^\circ C$). Mit Benzol erhält man eine gelbe, im Nachlauf häufig grüne Zone von nicht umgesetztem **2a** mit Spuren des Zweikernkomplexes (η^5 - C_5H_5) $_2V_2(CO)_5$ (50 – 300 mg). Mit Diethylether oder Aceton kann der μ -Hydrido-Komplex **3a** eluiert werden. Nach Einengen im Wasserstrahlvak. erhält man einen dunkelgrünen Farbstoff, der zur weiteren Reinigung am besten auf einer Fritte solange mit *n*-Hexan gewaschen wird, bis das Filtrat farblos ist. Der Rückstand wird dann aus wenig Methylchlorid/Diethylether (3:1; $-20^\circ C$) umkristallisiert. Ausb. 530 – 850 mg (29 – 47%, bez. auf eingesetztes **2a**). Der Komplex kann auch synthetisiert werden, wenn man entweder (η^5 - C_5H_5) $_2V_2(CO)_5$ mit **1** in Tetrahydrofuran bei $0^\circ C$ umsetzt oder die gleichen Edukte in Tetrahydrofuran photolytisiert. Die chromatographische Aufarbeitung erweist sich allerdings als schwierig, da die grüne, zweikernige Vanadium-Verbindung (η^5 - C_5H_5) $_2V_2(CO)_5$ nur schwer vom ebenfalls dunkelgrünen μ -Hydrido-Komplex **3a** abtrennbar ist.

3a bildet dunkelgrüne, glänzende Kristalle, die nur kurzzeitig an Luft gehandhabt werden können. Langsame Zersetzung erfolgt selbst bei $-35^\circ C$ unter N_2 -Schutz. Im Temp.-Bereich 118 – $122^\circ C$ schmilzt ein Großteil der Substanz. Gut löslich in polarerer organischen Lösungsmitteln als Diethylether. Die dunkelgrünen Lösungen sind stark luftempfindlich. – Massenspektrum, Auszug (Varian MAT CH5, 70 eV, 0.3 mA, $T_Q = 100^\circ C$, $T_E = 80$ – $130^\circ C$): $m/e = 252$, $[(C_5H_5)_2Nb(CO)H]^+ \cdot$, rel. Int. 12%; 251, $[(C_5H_5)_2Nb(CO)]^+ \cdot$, 6; 224, $[(C_5H_5)_2NbH]^+ \cdot$, 48; 223, $[(C_5H_5)_2Nb]^+ \cdot$, 64; 228, $[(C_5H_5)V(CO)_4]^+ \cdot$, 20; 200, $[(C_5H_5)V(CO)_3]^+ \cdot$, 6; 172, $[(C_5H_5)V(CO)_2]^+ \cdot$, 14; 144, $[(C_5H_5)V(CO)]^+ \cdot$, 12; 116, $[(C_5H_5)V]^+ \cdot$, 100.

$C_{19}H_{16}NbO_4V$ (453.2) Ber. C 50.36 H 3.60 N 0.00 V 11.24

Gef. C 50.44 H 3.52 N 0.00 V 10.45 Molmasse 452 (FD-MS; ^{51}V)

3. *Tricarbonyl*[carbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)niob](η^5 -cyclopentadienyl)- μ -hydrido-tantal (**3c**): Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgen wie für **3a** beschrieben, Reaktionstemp. $-30^\circ C$. Bei der chromatographischen Aufarbeitung des Rohproduktes (Kieselgel; $+10^\circ C$; 60×1.4 cm) wird mit Benzol in einer schwachen gelben Zone unumgesetztes (η^5 - C_5H_5) $Ta(CO)_4$ (**2c**) abgetrennt. Mit Diethylether und Aceton isoliert man **3c** in einer dunkelgrünen Zone. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels (Ölpumpenvak., $-10^\circ C$) erhältliche dunkelgrüne Rückstand wird aus Methylchlorid/Diethylether (10:3) umkristallisiert. Dunkelgrüne bis schwarz erscheinende Kristalle, die luftempfindlich sind und ab $161^\circ C$ unter Zersetzung teilweise schmelzen; gut löslich in Tetrahydrofuran und Aceton. Die Lösungen sind extrem luftempfindlich. Ausb. 11 – 32%.

$C_{19}H_{16}NbO_4Ta$ (582.1) Ber. C 39.21 H 2.75 Ta 31.09

Gef. C 39.27 H 2.77 Ta 31.18 Molmasse 582 (FD-MS; ^{181}Ta)

Tab. 7. Kristallographische Daten der μ -Hyrido-Komplexe **3a**, **b**^{a)}

	3a	3b
Kristallgröße (mm)	0.30 · 0.30 · 0.35	0.10 · 0.07 · 0.05
Summenformel	C ₁₉ H ₁₆ NbO ₄ V	C ₁₉ H ₁₆ Nb ₂ O ₄
Molekülmasse	452.18	494.13
Raumgruppe	P1̄ (C ₁ ̄)	P1̄ (C ₁ ̄)
a (pm)	1103.3(4)	1115.2(4)
b (pm)	1320.6(5)	1341.9(6)
c (pm)	1476.3(5)	1484.0(4)
α (°)	68.90(3)	67.60(3)
β (°)	71.17(3)	72.05(2)
γ (°)	68.91(3)	69.10(3)
V (pm ³)	1825 · 10 ⁶	1880 · 10 ⁶
$d_{\text{röntg.}}$ (g · cm ⁻³)	1.64	1.74
Z	4	4
μ (cm ⁻¹)	11.72	12.01
$t_{\text{opt.}}$ (cm)	0.171	0.166
F(000)	904	976
Gerät/Meßmethode	AED Syntex, Θ -scan (Mo-K α ; λ = 71.07 pm)	AED Syntex, Θ -scan (Mo-K α ; λ = 71.07 pm)
Vermessener Bereich	60.0° \geq 2 Θ > 0°	60.0° \geq 2 Θ \geq 3.0°
Unabhängige, von Null verschiedene Reflexe	2766	2449
R _{isotrop}	0.066	0.083
R _{anisotrop}	0.048	0.046

^{a)} Details zur Röntgenstrukturbestimmung vgl. *B. Balbach*, Dissertation, Univ. Heidelberg 1983 (Verbindung **3a**), sowie *P. Wülknitz*, Diplomarbeit, Univ. Heidelberg 1980 (**3b**).

- ¹⁾ XIII. Mitteil.: *W. A. Herrmann, R. Serrano und J. Weichmann*, *J. Organomet. Chem.* **246**, C57 (1983).
- ²⁾ Auszug aus den Dissertationen *H. Biersack* (Univ. Regensburg 1981) und *B. Balbach* (Univ. Heidelberg 1983).
- ³⁾ Zusammenfassende Darstellung metallorganischer Aspekte der Fischer-Tropsch-Synthese: *W. A. Herrmann*, *Angew. Chem.* **94**, 118 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 117 (1982).
- ⁴⁾ Beiträge zur Fischer-Tropsch-Synthese unter Berücksichtigung verfahrenstechnischer Aspekte:
 - ^{4a)} *C. D. Frohning, H. Köbel, M. Ralek, W. Rottig, F. Schnur und H. Schulz* in *J. Falbe*, *Chemierohstoffe aus Kohle*, Kap. 8, S. 219ff., Thieme, Stuttgart 1977. – ^{4b)} *H. Pichler und H. Schulz*, *Chem.-Ing.-Tech.* **42**, 1162 (1970). – ^{4c)} *H. H. Storch, N. Golumbic und R. B. Anderson*, *The Fischer-Tropsch and Related Syntheses*, Wiley, New York 1951. – ^{4d)} *C. D. Frohning* in *Winnacker-Küchler*, *Chemische Technologie*, 4. Aufl., Bd. 5, S. 518ff., Hanser, München 1981. – ^{4e)} *C. D. Frohning* in *J. Falbe*, *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer, Berlin 1980. – ^{4f)} *K. Weissermel und H.-J. Arpe*, *Industrielle Organische Chemie*, 2. Aufl., Kap. 1 und 2, Verlag Chemie, Weinheim, New York 1978.
- ⁵⁾ Zu homogen katalysierten CO/H₂-Reaktionen vgl. ^{5a)} *G. Henrici-Olivé und S. Olivé*, *Angew. Chem.* **91**, 83 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 77 (1979). – ^{5b)} *W. Keim, M. Berger und J. Schlupp*, *J. Catal.* **61**, 359 (1980), und zit. Lit. – ^{5c)} *B. D. Dombek*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6855 (1980); **103**, 6508 (1981). – ^{5d)} *R. L. Pruett*, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **295**, 239 (1977). – ^{5e)} *J. F. Knifton*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 3959 (1981), und zit. Lit.
- ⁶⁾ *G. C. Demitras und E. L. Muetterties*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2796 (1977).
- ⁷⁾ Zusammenfassende Darstellung über Möglichkeiten zur Verwendung von Hydridoniob-Komplexen bei der homogenkatalysierten CO-Reduktion: *J. A. Labinger*, *Adv. Chem. Ser.* **167**, 149 (1978).
- ⁸⁾ Übersichtsartikel: *P. T. Wolczanski und J. E. Bercaw*, *Acc. Chem. Res.* **13**, 121 (1980); vgl. *P. T. Wolczanski, R. S. Threlkel und J. E. Bercaw*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 218 (1979).
- ⁹⁾ *J. C. Huffman, J. G. Stone, W. C. Krusell und K. G. Caulton*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5829 (1977).
- ¹⁰⁾ *K. S. Wong und J. A. Labinger*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3652 (1980).

- 11) W. A. Herrmann, H. Biersack, M. L. Ziegler und P. Wülknitz, *Angew. Chem.* **93**, 397 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 388 (1981).
- 12) W. A. Herrmann, H. Biersack, B. Balbach und M. L. Ziegler, *Chem. Ber.* **117**, 95 (1984), nachstehend.
- 13) W. A. Herrmann, H. Biersack, J. A. Labinger, B. Balbach und M. L. Ziegler, *Inorg. Chem.*, in Vorbereitung (XVII. Mitteilung).
- 14) 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.
- 15) E. O. Fischer und R. R. Schneider, *Chem. Ber.* **103**, 3684 (1970).
- 16) W. A. Herrmann und J. Plank, *Chem. Ber.* **112**, 392 (1979).
- 17) L. N. Lewis und K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **19**, 1840 (1980).
- 18) W. A. Herrmann, J. Plank und B. Reiter, *J. Organomet. Chem.* **164**, C25 (1979).
- 19) Struktur von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}_2(\text{CO})_5$: F. A. Cotton, L. Kruczynski und B. A. Frenz, *J. Organomet. Chem.* **160**, 93 (1978).
- 20) Die Analyse der während der Reaktion abgespaltenen Gase zeigt auch die Anwesenheit von Kohlenmonoxid, so daß die Carbonylierung der photogenierten Spezies $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{NbH}$ schon aus diesem Grunde nicht vollständig sein kann.
- 21) 21a) W. A. Herrmann und H. Biersack, *J. Organomet. Chem.* **191**, 397 (1980); vgl. **195**, C24 (1980). – 21b) W. A. Herrmann, W. Kalcher, H. Biersack, I. Bernal und M. Creswick, *Chem. Ber.* **114**, 3558 (1981).
- 22) Zusammenfassende Darstellung über Hydridometall-Komplexe: 22a) M. Wrighton, *Top. Curr. Chem.* **65**, 37 (1976), sowie *Chem. Rev.* **74**, 401 (1974) (Photochemie). – 22b) H. D. Kaesz und R. B. Sallant, *Chem. Rev.* **72**, 231 (1972). – 22c) M. A. Andrews, S. W. Kirtley und H. D. Kaesz, *Adv. Chem. Ser.* **167**, 215 (1978). – 22d) B. A. Frenz und J. A. Ibers, in *Transition Metal Hydrides (E. L. Muetterties, Hrsg.)*, Marcel Dekker, New York 1971.
- 23) L. J. Guggenberger, *Inorg. Chem.* **12**, 294 (1973).
- 24) M. L. H. Green und B. Jousseau, *J. Organomet. Chem.* **193**, 339 (1980).
- 25) K. S. Wong, W. R. Scheidt und J. A. Labinger, *Inorg. Chem.* **18**, 136 (1979).
- 26) F. J. Timmers, W. R. Scheidt, J. A. Labinger und S. Baral, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 27) S. Baral, J. A. Labinger, W. R. Scheidt und F. J. Timmers, *J. Organomet. Chem.* **215**, C53 (1981).
- 28) Yu. V. Skripkin, A. A. Pasynskii, V. T. Kalinnikov, M. A. Porai-Koshits, L. Kh. Minacheva, A. S. Anthysyshina und V. N. Ostrikova, *J. Organomet. Chem.* **231**, 205 (1982).
- 29) J. B. Wilford, A. Whitla und H. M. Powell, *J. Organomet. Chem.* **8**, 495 (1967).
- 30) N. I. Kirillova, A. I. Gusev und Yu. T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.* **13**, 473 (1972) [*Chem. Abstr.* **77**, 119409v (1972)].
- 31) J. P. Olsen, T. F. Koetzle, S. W. Kirtley, M. Andrews, D. L. Tipton und R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6621 (1974).
- 32) J. L. Petersen, L. F. Dahl und J. M. Williams, *Adv. Chem. Ser.* **167**, 11 (1978).
- 33) W. A. Herrmann, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, M. L. Ziegler und H. Biersack, *Angew. Chem.* **91**, 1026 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 960 (1979).
- 34) W. A. Herrmann, H. Biersack, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, R. Siegel und D. Rehder, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1692 (1981).
- 35) A. Bino, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7990 (1980).
- 36) L. F. Dahl und D. L. Wampler, *Acta Crystallogr.* **15**, 903 (1962).
- 37) A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., S. 371, Clarendon Press, Oxford 1975.
- 38) L. E. Sutton, *Chem. Soc., Spec. Publ. No. 18*, S. 8s (1965).
- 39) V. G. Andrianov, B. P. Biryukov und Yu. T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.* **10**, 1129 (1969) [*Chem. Abstr.* **72**, 70772p (1969)].
- 40) In Verbindungen mit V–V-Mehrfachbindungscharakter und überbrückten Metallzentren sind die Bindungslängen erwartungsgemäß erheblich kürzer, z. B. a) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}_2(\text{CO})_5$: 246.2 pm¹⁹); b) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}_2(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$: 246.6 pm⁴¹); c) $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{V}_2(\text{CO})_4$: 225 pm⁴²).
- 41) J. C. Huffman, L. N. Lewis und K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **19**, 2755 (1980).
- 42) J. D. Atwood, T. S. Janik, J. L. Atwood und R. D. Rogers, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **10**, 397 (1980).
- 43) Lit.³⁷⁾, dort S. 1022.
- 44) R. D. Wilson, T. F. Koetzle, D. W. Hart, Á. Kvik, D. L. Tipton und R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1775 (1977).