

Dreikernige Niob-Oxid-Cluster¹⁾. — Synthese von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Nb}_3(\mu_2\text{-O})_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}_3$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Nb}_3(\text{OH})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})\text{Cl}]\text{Cl}$

Iring Leichtweis, Herbert W. Roesky*, Mathias Noltemeyer und Hans-Georg Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 19. März 1990

Key Words: Niobium oxide clusters / Organometallic complexes / Oxido bridges / Hydroxo bridges

Trinuclear Niobium Oxide Clusters¹⁾. — Synthesis of $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Nb}_3(\mu_2\text{-O})_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}_3$ and $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Nb}_3(\text{OH})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})\text{Cl}]\text{Cl}$

Hydrolysis of $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{NbCl}_4$ with excess of water leads to a mixture of products. Pyrolysis of this crude mixture gives $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Nb}_3(\mu_2\text{-O})_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}_3$ (**1**) in good yield. On treatment of **1** with water $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Nb}_3(\text{OH})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})$

$(\mu_2\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})\text{Cl}]\text{Cl}$ (**2**) is obtained. The products **1** and **2** were characterized analytically and by X-ray structure determination.

Organo-Metall-Oxid-Komplexe der frühen Übergangsmetalle haben in den letzten Jahren verstärktes Interesse gefunden. Dies geht aus einer Reihe von Übersichtsartikeln²⁻⁴⁾ hervor.

Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgt mit wenigen Ausnahmen durch Hydrolyse der Organo-Metall-Halogenide. In diesem Zusammenhang seien die Umsetzungen von Cp^*TiCl_3 ⁵⁻⁶⁾, ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$), Cp^*TiBr_3 ⁷⁾, Cp^*TiMe_3 ⁸⁾, Cp^*ZrCl_3 ^{9,10)}, Cp^*HfCl_3 ¹⁰⁾, $\text{Cp}^*\text{V}(\text{O})\text{Cl}_2$ ^{11,12)} und Cp^*TaCl_4 ¹³⁻¹⁵⁾ genannt. Man erhält dabei zwei-, drei- oder vierkernige Metall-Oxid-Cluster. Es überrascht nicht, daß entsprechende Umsetzungen von Cp^*NbCl_4 bislang nicht vorgenommen worden sind. Die Ausgangsverbindung Cp^*NbCl_4 ist erst seit kurzer Zeit in hoher Reinheit und guten Ausbeuten darstellbar¹⁶⁾.

Wir berichten im folgenden über die thermische Zersetzung des Hydrolyseprodukts von Cp^*NbCl_4 .

Ergebnisse

Synthese von $\text{Cp}_3^*\text{Nb}_3(\mu_2\text{-O})_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}_3$ (**1**) und $[\text{Cp}_3^*\text{Nb}_3(\text{OH})_2(\mu_2\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})\text{Cl}]\text{Cl}$ (**2**)

Aus der Umsetzung von Cp^*NbCl_4 ¹⁶⁾ mit überschüssigem Wasser läßt sich ein orangeroter Feststoff isolieren. Aufgrund der Schwerlöslichkeit dieser Substanz in gängigen organischen Lösungsmitteln ist die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung erschwert. Man kann jedoch auf ein Substanzgemisch schließen. Alle Kristallisationsversuche blieben bislang ohne Erfolg. 48stündiges Erhitzen dieses

Rohprodukts auf 135°C führt selektiv und mit guten Ausbeuten zu **1**.

Zu hohe Temperaturen begünstigen die Bildung braun gefärbter Zersetzungsprodukte. Bei zu niedrigen Reaktionstemperaturen verläuft die Umsetzung nicht vollständig. Die Reinigung des braugelben Rohprodukts erfolgt durch mehrfache Extraktion mit *n*-Hexan. Aus dem Extrakt läßt sich **1** als gelber mikrokristalliner Feststoff isolieren. Rote Einkristalle von **1**, die Lösungsmittelmoleküle enthalten, erhält man aus Acetonitril.

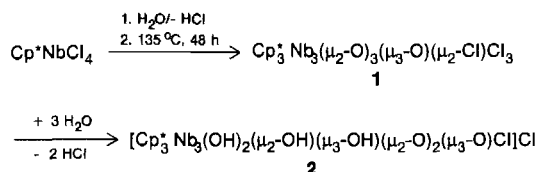
Die Umsetzung von **1** mit überschüssigem Wasser ergibt quantitativ **2**, das als hellgelber Feststoff isoliert wird. Einkristalle von **2** erhält man durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/*n*-Hexan (1:2).

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von **1** und **2**

Eine Zusammenfassung der Kristalldaten von **1** und **2** befindet sich in Tab. 1.

Die Molekülstruktur von **1** im Kristall ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die Struktur der homologen Tantalverbindung konnte wegen Fehlorderungen im Kristall nur teilweise gelöst werden^{13,14)}. Verbindung **1** besteht aus drei Cp^*Nb -Einheiten, die durch drei Sauerstoffatome [O(2), O(3), O(4)] zu einem dreikernigen Niob-Oxid-Cluster verbunden sind. Ein viertes Sauerstoffatom [O(1)] überkappt die drei Niob-Atome. Zwei Niob-Atome [Nb(2), Nb(3)] sind zusätzlich über ein Chloratom [Cl(4)] verbrückt. An jedes Niob-Atom ist ein weiteres Chlor-Atom gebunden. Wenn man den Cp^* -Rest als Massenpunkt nimmt, resultiert für ein Niob-Atom [Nb(1)] eine verzerrt trigonal bipyramidale- und für zwei Niob-Atome [Nb(2), Nb(3)] eine verzerrt oktaedrische Umgebung.

Aus Abb. 2 ist ersichtlich, daß die zentrale fünfgliedrige Einheit [Nb(2), O(2), Nb(1), O(3), Nb(3)] nahezu planar ist. Zwei Cp^* -Ringe liegen unterhalb und einer oberhalb dieser Ebene, aus der das O(2)-Atome mit 18.8 pm die größte Aus-



Tab. 1. Kristalldaten, Intensitätsmessungen und Verfeinerungen von 1 und 2

Formel	$C_{30}H_{45}Cl_4Nb_3O_4 \cdot CH_3CN$	$C_{30}H_{49}Cl_2Nb_3O_7 \cdot 0.5 [H_2O \cdot CH_2Cl_2]$
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$C2/c$
<i>a</i> [pm]	1171.0(10)	3512.3(10)
<i>b</i> [pm]	1686.8(8)	1149.4(1)
<i>c</i> [pm]	1901.1(13)	1839.0(10)
β [°]	(90)	94.21(1)
Zellvolumen [nm ³]	3.7551	7.404
Formeleinheiten <i>Z</i>	4	8
Dichte ρ [Mg · m ⁻³]	1.65	1.66*
Absorptionskoeffizient $\mu(Mo-K\alpha)$ [mm ⁻¹]	1.18	1.13
STOE-Vierkreisdiffraktometer, Mo- <i>K</i> _α (Rev. 6.2), <i>T</i> = 20 °C		
Profiloptimierte 2 Θ , ω -Abtastungen		
Kristallgröße [mm]	0.2 × 0.4 × 0.6	0.3 × 0.5 × 0.8
Absorptionskorrektur durch azimutale Abtastungen <i>R</i> _{ψ}	0.037 → 0.015	0.034 → 0.017
Transmission _{min-max}	0.22–0.29	0.25–0.30
Reflexe bis 2 Θ _{max} [°]	45	45
Gemessen	3111	10208
Symmetrieunabhängig	2774	4824
<i>R</i> _{int}	0.016	0.013
Mit $ F_o > 3\sigma(F_o)$; beobachtete Reflexe <i>m</i>	2637	4448
Verfeinerte Parameter <i>n</i>	398	403*
Goodness of fit		
$[\sum w(F_o - F_c)^2 / (m - n)]^{1/2}$	1.44	2.14
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0.031	0.030
$wR = R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o ^2]^{1/2}$	0.038	0.043
Wichtungsschema $w^{-1} = [\sigma^2(F_o) + g F_o ^2]$; <i>g</i> = Verfeinerung der anomalen Dispersion	0.0004	0.0002
Restelektronendichte (10 ⁶ e pm ⁻³)	$\eta = 1.2(2)$	–
Maximum	0.3	0.6*
Minimum	–0.5	–0.7
* H-Atome sowie CH ₂ aus CH ₂ Cl ₂ konnten nicht in der Differenzelektronendichte gefunden werden; C–H wurde nach einem Reitermodell mit <i>d</i> _{C–H} = 96 pm berücksichtigt.		
Verwendete Programme	SHELXS-86, SHELX76	

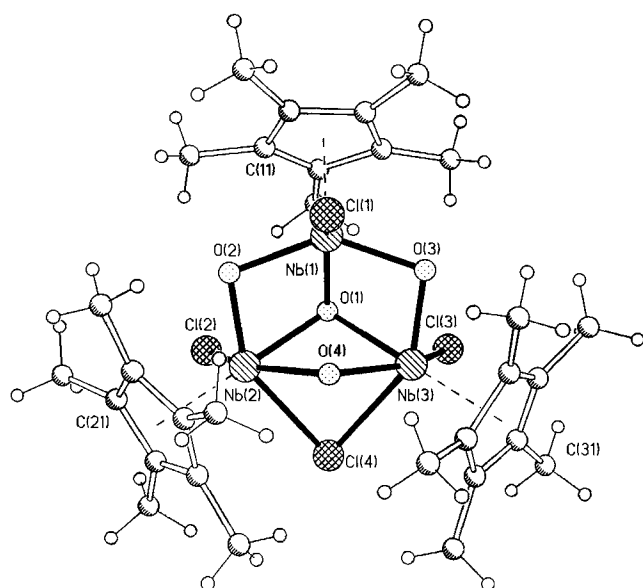


Abb. 1. Molekülstruktur von 1 im Kristall

lenkung aufweist. Das Molekül besitzt eine nicht-kristallographische Spiegelebene durch die Atome Cl(1), Nb(1), O(1), O(4) und Cl(4). Die Nb-(μ_2 -O)-Bindungslängen variieren zwischen Werten von 191.0(5) und 201.5(5) pm. Für die Nb-(μ_3 -O)-Bindungslängen findet man im Mittel 206.2 pm. Vergleichbare Werte beschreiben Cotton et al.¹⁷⁾ für andere Triniob-Cluster.

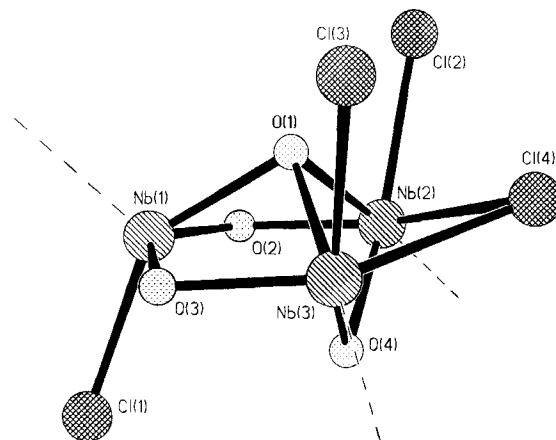


Abb. 2. Seitenansicht der zentralen Einheit von 1 ohne Cp*-Reste

In $H_2CPh_2 = NNbCl_3ONbCl_3N = PPh_2CH_2$ haben wir Nb–O-Bindungslängen von 189.5(1) pm gefunden¹⁸⁾. Die Bindungslängen zwischen den Nb-Atomen und den terminalen Cl-Atomen betragen im Mittel 241.8 pm, während für die Nb-(μ_2 -Cl)-Abstände 264.9 pm angegeben werden. Sie zeigen den erwarteten Trend, daß der Abstand Nb–Cl (terminal) kleiner als Nb-(μ_2 -Cl) ist¹⁹⁾.

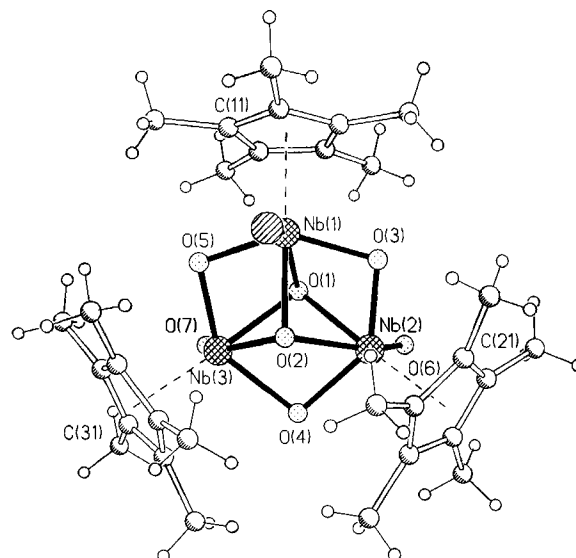


Abb. 3. Molekülstruktur von 2 im Kristall (ohne Chlorid-Ion und H-Atome an den Sauerstoffen)

Verbindung 2 ist isomorph zu der homologen Tantalverbindung^{13,14)}. In Abb. 3 ist die Molekülstruktur von 2 im Kristall dargestellt. Die Lage der Wasserstoffatome konnte nicht bestimmt werden. Aus den Nb–O-Bindungslängen

und den Wertigkeiten der Niob-Atome kann jedoch eine plausible Zuordnung der Wasserstoffatome getroffen werden. Wie Abb. 3 zeigt, liegt auch hier ein dreikerniger Metall-Oxid-Cluster vor. Drei Cp*Nb-Einheiten sind über zwei μ_2 -Sauerstoffatome [O(3), O(5)] und eine μ_2 -Hydroxy-Gruppe [O(4)] verbrückt. Die Nb-(μ_2 -O)-Bindungslängen betragen im Mittel 195.4 pm, während man für die entsprechenden Abstände an O(4) 213.2 pm findet. Die drei Niob-Atome sind zusätzlich durch ein μ_3 -O-Atom [O(2), Nb-O-Mittelwert 208.5 pm] und eine μ_3 -OH-Gruppe [O(1), Nb-O-Mittelwert 220.2 pm] überkappt, so daß ein geschlossener Käfig resultiert. In dem kationischen Cluster sind an zwei Niobatome [Nb(2), Nb(3)] je eine Hydroxygruppe (Nb-O im Mittel 191.9 pm) gebunden, während das dritte Niobatom [Nb(1)] einen terminalen Chlorliganden trägt [Nb(1)-Cl(1) 239.9(1) pm]. Die Bindungslänge stimmt recht gut mit dem in **1** gefundenen Wert überein.

Nimmt man wiederum für die Cp*-Reste jeweils einen Massenpunkt an, so haben alle drei Niob-Atome eine verzerrt oktaedrische Umgebung. Aus Abb. 4 geht hervor, daß die zentrale Nb₃(μ_2 -O)₂(μ_2 -OH)-Einheit weitgehend planar ist. Die größte Abweichung von dieser Ebene weist das O(3)-Atom mit 12.1 pm auf. Eine zweite nahezu perfekte Ebene spannen die Atome Nb(1), Cl(1), O(1), O(2) und O(4) auf, die außerdem eine nicht-kristallographische Spiegelebene darstellt. Dem kationischen Cluster dient ein Chlorid-Ion als Gegenion. Die Bindungslängen und -winkel in **2** stimmen sehr gut mit der entsprechenden Tantalverbindung überein^{13,14}. Wir schlagen deshalb für die Tantalverbindung die Struktur [Cp*₃Ta₃(OH)₂(μ_2 -OH)(μ_3 -OH)(μ_2 -O)₂(μ_3 -O)Cl]Cl vor.

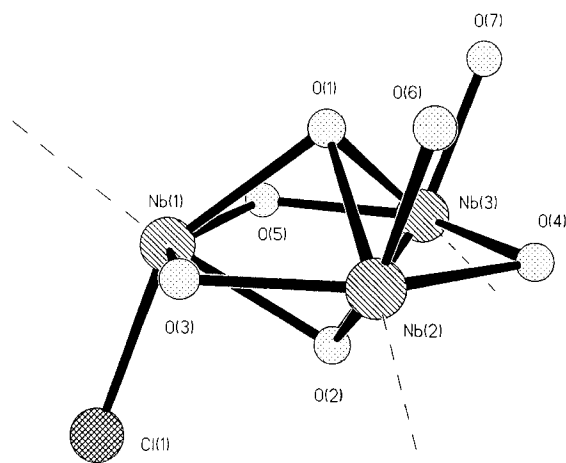


Abb. 4. Seitenansicht des Metall-Oxid-Clusters von **2** (ohne Cp*-Reste, ohne Wasserstoffatome und ohne Chlorid-Ion)

Spektroskopische Untersuchungen an **1** und **2**

Das ¹H-NMR-Spektrum von **1**, aufgenommen in CDCl₃, zeigt bei $\delta = 2.06$ ein Singulett der Methylprotonen zweier Cp*-Reste und bei $\delta = 2.07$ das Singulett der Methylprotonen des dritten Cp*-Substituenten. Ein weiteres Singulett ($\delta = 2.0$) macht deutlich, daß die Verbindung CH₃CN enthält.

Im EI-Massenspektrum von **1** erscheinen lediglich die Fragmente Cp*NbOCl₂ ($m/z = 315$) und Cp*NbOCl (280).

Im IR-Spektrum ordnen wir versuchsweise die Absorptionsbanden 678 und 588 cm⁻¹ den Nb-O-Nb-Valenzschwingungen zu. In den Wellenzahlenbereichen 670–750 und 550–650 cm⁻¹ treten die Absorptionen der antisymmetrischen und symmetrischen Nb-O-Nb-Streckschwingung auf^{20,21}.

Für **2** beobachtet man im ¹H-NMR-Spektrum zwei Singulett ($\delta = 1.94$ und 2.02) im Integrationsverhältnis 2:1. Im IR-Spektrum werden die Absorptionen bei 3400 OH- und bei 660 und 569 cm⁻¹ den Nb-O-Nb-Valenzschwingungen zugeordnet.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Experimenteller Teil

Cp*NbCl₄ wurde nach Lit.¹⁶⁾ hergestellt. – NMR: Bruker AM 250. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. – IR-Spektren als Nujolverreibungen zwischen KBr-Platten. – Massenspektren: CH5 Varian-MAT und Finnigan-MAT System 8230.

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$\times 10^{-1}$] [pm²] von **1**; äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Nb(1)	2954(1)	1346(1)	3641(1)	37(1)
Nb(2)	4082(1)	1632(1)	2255(1)	37(1)
Nb(3)	1627(1)	857(1)	2375(1)	38(1)
Cl(1)	2166(2)	2597(1)	3999(1)	58(1)
O(1)	5557(2)	626(1)	2153(2)	72(1)
O(2)	1766(2)	-575(1)	2325(1)	71(1)
O(3)	3022(2)	790(1)	1278(1)	66(1)
O(4)	3271(4)	698(3)	2776(2)	40(2)
O(5)	4284(4)	1869(3)	3230(3)	46(2)
O(6)	1454(4)	953(3)	3370(2)	43(2)
O(7)	2411(4)	1893(3)	2359(3)	49(2)
C(11)	4473(8)	870(6)	4405(5)	63(3)
C(12)	3750(10)	1328(5)	4826(5)	67(4)
C(13)	2676(8)	926(5)	4850(4)	58(3)
C(14)	2760(8)	240(5)	4452(4)	53(3)
C(15)	3903(9)	218(5)	4171(4)	59(3)
C(11')	5720(9)	1071(8)	4260(7)	109(6)
C(12')	4082(15)	2051(7)	5227(6)	127(7)
C(13')	1680(12)	1176(8)	5276(6)	125(6)
C(14')	1863(12)	-366(7)	4367(6)	102(5)
C(15')	4374(12)	-451(6)	3738(5)	99(5)
C(21)	5768(7)	2445(5)	1888(6)	64(4)
C(22)	5158(8)	2242(5)	1274(5)	57(3)
C(23)	4095(7)	2626(4)	1317(4)	49(3)
C(24)	4063(7)	3045(4)	1953(5)	52(3)
C(25)	5085(8)	2944(5)	2308(5)	56(3)
C(21')	7001(10)	2219(8)	1991(9)	125(7)
C(22')	5619(14)	1782(7)	674(6)	120(6)
C(23')	3262(10)	2693(6)	734(6)	92(5)
C(24')	3123(9)	3589(5)	2188(6)	79(4)
C(25')	5387(12)	3312(6)	2984(5)	97(5)
C(31)	-90(10)	478(8)	1692(7)	94(5)
C(32)	-404(8)	604(9)	2376(8)	88(5)
C(33)	-297(9)	1396(10)	2540(6)	91(5)
C(34)	133(9)	1762(6)	1912(9)	92(6)
C(35)	240(10)	1169(8)	1423(5)	80(4)
C(31')	-283(18)	-260(10)	1316(11)	259(15)
C(32')	-941(10)	32(14)	2867(12)	334(21)
C(33')	-593(12)	1859(15)	3158(8)	279(17)
C(34')	283(12)	2590(8)	1817(13)	255(18)
C(35')	493(15)	1209(12)	668(7)	209(14)
C(2*)	6441(13)	9501(9)	556(9)	132(7)
C(1*)	6848(15)	10024(8)	51(9)	119(7)
N*	7140(22)	10445(10)	-334(11)	191(12)

(Acetonitril)- μ -chloro-trichloro- μ_3 -oxo-tri- μ -oxo-tris(pentamethylcyclopentadienyl)triniob(V) ($1 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$): 1.50 g Cp^*NbCl_4 (4.05 mmol) werden in 30 ml *n*-Hexan suspendiert und mit 0.29 ml Wasser (16.0 mmol) versetzt. Diese Mischung rührt man 24 h bei Raumtemp. unter Luftzutritt. Von der schwarzbraunen Reaktionslösung kann man 1.15 g eines orangen Pulvers abfiltrieren, das dreimal mit *n*-Hexan gewaschen wird. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man auch nach unterschiedlicher Reaktionsführung zwei Signale: bei $\delta = 2.14$ ein Singulett hoher Intensität und bei $\delta = 2.21$ ein Singulett mit ca. 30% Intensität des ersten Signals. Das Stoffgemisch unterwirft man ohne weitere Versuche der Auftrennung einer

Tab. 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$\times 10^{-1}$] [pm^2] von **2**; äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Nb(1)	943(1)	2202(1)	4682(1)	38(1)
Nb(2)	1542(1)	4021(1)	5101(1)	33(1)
Nb(3)	1594(1)	1449(1)	5754(1)	31(1)
Cl	2245(1)	1769(1)	3825(1)	56(1)
O(1)	1576(1)	2249(2)	4672(1)	34(1)
O(2)	1217(1)	2849(2)	5651(1)	33(1)
O(3)	1088(1)	3799(2)	4441(2)	41(1)
O(4)	1894(1)	3055(2)	5880(1)	36(1)
O(5)	1144(1)	826(2)	5202(1)	42(1)
O(6)	1952(1)	4214(3)	4474(2)	47(1)
O(7)	2017(1)	665(3)	5366(2)	48(1)
C(11)	645(2)	603(6)	3929(3)	73(2)
C(12)	408(2)	1567(7)	3781(3)	80(3)
C(13)	622(1)	2428(5)	3440(2)	59(2)
C(14)	984(1)	1987(5)	3366(2)	53(2)
C(15)	1003(2)	849(5)	3667(3)	60(2)
C(11')	542(2)	-521(6)	4277(3)	118(3)
C(12')	-16(2)	1634(8)	3856(4)	118(4)
C(13')	486(2)	3609(6)	3176(3)	86(3)
C(14')	1293(2)	2586(5)	2981(3)	64(2)
C(15')	1336(2)	22(5)	3675(3)	84(3)
C(21)	1188(2)	5886(4)	5147(3)	62(2)
C(22)	1557(2)	6152(4)	4922(3)	60(2)
C(23)	1825(1)	5898(4)	5523(3)	52(2)
C(24)	1623(1)	5476(4)	6095(3)	50(2)
C(25)	1227(1)	5464(4)	5871(3)	53(2)
C(21')	813(2)	6094(6)	4718(4)	102(3)
C(22')	1662(2)	6648(5)	4223(3)	101(3)
C(23')	2240(2)	6092(5)	5548(4)	82(2)
C(24')	1804(2)	5210(5)	6842(3)	70(2)
C(25')	901(2)	5147(5)	6312(3)	82(2)
C(31)	1906(1)	301(4)	6787(2)	51(2)
C(32)	1585(2)	-289(4)	6510(2)	54(2)
C(33)	1253(1)	372(4)	6660(2)	50(2)
C(34)	1386(1)	1409(4)	6999(2)	41(1)
C(35)	1790(1)	1358(4)	7083(2)	43(2)
C(31')	2300(2)	-144(6)	6793(3)	90(3)
C(32')	1581(2)	-1455(5)	6131(3)	96(3)
C(33')	846(2)	21(6)	6527(3)	80(2)
C(34')	1133(2)	2349(5)	7271(3)	69(2)
C(35')	2045(2)	2204(5)	7494(3)	72(2)
Cl(1)	383(1)	2567(2)	5318(1)	74(1)
O*	0	1311(6)	7500	30(3)
Cl(2)	22(5)	1781(18)	7688(8)	485(14)
Cl(3)	174(2)	3670(7)	7712(8)	245(7)

Pyrolysereaktion. Die Substanz wird ohne Lösungsmittel 48 h in einem offenen Kolben auf 135°C erhitzt. Das entstehende braungelbe Pulver reinigt man durch zweimalige Extraktion mit *n*-Hexan. Durch Einengen der *n*-Hexan-Extrakte i. Vak. läßt sich **1** als gelber mikrokristalliner Feststoff isolieren. Ausb. 0.77 g (64%), Schmp. >250°C. Die Verbindung ist in den gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich und nur in *n*-Hexan mäßig löslich. Aus MeCN erhält man bei Raumtemp. rote Einkristalle, die Lösungsmittelmoleküle enthalten. — IR: $\tilde{\nu} = 1123$ sst, 1023 st, 724 st, 678 sst, 588 sst, 527 st cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.0$ (s, MeCN),

2.06 (s, 30H, Cp^*Me), 2.07 (s, 15H, Cp^*Me). — MS (EI): m/z (%) = 315 [$\text{Cp}^*\text{Nb}(\text{O})\text{Cl}_2$] (30), 280 [$\text{Cp}^*\text{Nb}(\text{O})\text{Cl}$] (100).

$\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{Cl}_4\text{Nb}_3\text{O}_4 \cdot \text{MeCN}$ (931.3) Ber. C 41.3 H 5.2 Cl 15.2
Gef. C 41.4 H 5.2 Cl 15.1

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **1**

Nb(1)-Nb(2)	298.6 (3)	Nb(1)-Nb(3)	298.1 (3)
Nb(1)-Cl(1)	240.2 (3)	Nb(1)-O(1)	200.9 (5)
Nb(1)-O(2)	195.3 (5)	Nb(1)-O(3)	194.7 (5)
Nb(2)-Nb(3)	316.6 (3)	Nb(2)-Cl(2)	242.9 (3)
Nb(2)-Cl(4)	264.6 (3)	Nb(2)-O(1)	208.9 (5)
Nb(2)-O(2)	191.1 (5)	Nb(2)-O(4)	201.5 (5)
Nb(3)-Cl(3)	242.4 (3)	Nb(3)-Cl(4)	265.1 (3)
Nb(3)-O(1)	208.9 (5)	Nb(3)-O(3)	190.9 (5)
Nb(3)-O(4)	197.4 (5)		
Nb(2)-Nb(1)-Nb(3)	64.1(1)	Nb(2)-Nb(1)-Cl(1)	106.1(1)
Nb(3)-Nb(1)-Cl(1)	105.7(1)	Nb(2)-Nb(1)-O(1)	44.3(1)
Nb(3)-Nb(1)-O(1)	44.4(1)	Cl(1)-Nb(1)-O(1)	141.4(2)
Nb(2)-Nb(1)-O(2)	38.9(2)	Nb(3)-Nb(1)-O(2)	102.6(2)
Cl(1)-Nb(1)-O(2)	91.3(2)	O(1)-Nb(1)-O(2)	76.8(2)
Nb(2)-Nb(1)-O(3)	102.8(1)	Nb(3)-Nb(1)-O(3)	38.9(1)
Cl(1)-Nb(1)-O(3)	91.6(2)	O(1)-Nb(1)-O(3)	76.4(2)
O(2)-Nb(1)-O(3)	140.1(2)	Nb(1)-Nb(2)-Nb(3)	57.9(1)
Nb(1)-Nb(2)-Cl(2)	105.8(1)	Nb(3)-Nb(2)-Cl(2)	111.3(1)
Nb(1)-Nb(2)-Cl(4)	109.0(1)	Nb(3)-Nb(2)-Cl(4)	53.4(1)
Cl(2)-Nb(2)-Cl(4)	84.4(1)	Nb(1)-Nb(2)-O(1)	42.2(1)
Nb(3)-Nb(2)-O(1)	40.7(1)	Cl(2)-Nb(2)-O(1)	80.4(2)
Cl(4)-Nb(2)-O(1)	73.4(1)	Nb(1)-Nb(2)-O(2)	39.9(2)
Nb(3)-Nb(2)-O(2)	97.4(2)	Cl(2)-Nb(2)-O(2)	97.8(2)
Cl(4)-Nb(2)-O(2)	148.3(2)	O(1)-Nb(2)-O(2)	75.8(2)
Nb(1)-Nb(2)-O(4)	61.3(2)	Nb(3)-Nb(2)-O(4)	37.0(1)
Cl(2)-Nb(2)-O(4)	148.3(2)	Cl(4)-Nb(2)-O(4)	74.4(2)
O(1)-Nb(2)-O(4)	71.2(2)	O(2)-Nb(2)-O(4)	88.8(2)
Nb(1)-Nb(3)-Nb(2)	58.0(1)	Nb(1)-Nb(3)-Cl(3)	105.8(1)
Nb(2)-Nb(3)-Cl(3)	110.3(1)	Nb(1)-Nb(3)-Cl(4)	109.0(1)
Nb(2)-Nb(3)-Cl(4)	53.2(1)	Cl(3)-Nb(3)-Cl(4)	83.4(1)
Nb(1)-Nb(3)-O(1)	42.3(1)	Nb(2)-Nb(3)-O(1)	40.7(1)
Cl(3)-Nb(3)-O(1)	79.8(1)	Cl(4)-Nb(3)-O(1)	73.3(1)
Nb(1)-Nb(3)-O(3)	39.8(2)	Nb(2)-Nb(3)-O(3)	97.6(2)
Cl(3)-Nb(3)-O(3)	97.4(2)	Cl(4)-Nb(3)-O(3)	148.0(2)
O(1)-Nb(3)-O(3)	75.3(2)	Nb(1)-Nb(3)-O(4)	61.7(2)
Nb(2)-Nb(3)-O(4)	37.9(1)	Cl(3)-Nb(3)-O(4)	148.2(2)
Cl(4)-Nb(3)-O(4)	74.9(2)	O(1)-Nb(3)-O(4)	72.0(2)
O(3)-Nb(3)-O(4)	89.4(2)	Nb(2)-Cl(4)-Nb(3)	73.4(1)
Nb(1)-O(1)-Nb(2)	93.5(2)	Nb(1)-O(1)-Nb(3)	93.3(2)
Nb(2)-O(1)-Nb(3)	98.5(2)	Nb(1)-O(2)-Nb(2)	101.2(2)
Nb(1)-O(3)-Nb(3)	101.2(2)	Nb(2)-O(4)-Nb(3)	105.1(2)

Chloro- μ -hydroxo- μ_3 -hydroxo-dihydroxo-di- μ -oxo- μ_3 -oxo-tris(pentamethylcyclopentadienyl)triniob(V)-chlorid (**2**): Eine gelbe Suspension von 0.77 g (0.86 mmol) in 50 ml *n*-Hexan wird mit 4.0 ml Wasser (0.22 mol) versetzt und 12 h gerührt. Anschließend filtriert man einen blaßgelben mikrokristallinen Feststoff ab. Das Produkt wird 24 h i. Vak. getrocknet, um Wasserspuren zu entfernen. Die Verbindung ist noch besser als **1** in den gängigen organischen Lösungsmitteln löslich. Lediglich in MeCN und *n*-Hexan stellt man eine schlechte Löslichkeit fest. Gelbe Einkristalle erhält man durch langsames Einengen einer Lösung des Komplexes in Dichlormethan/*n*-Hexan (1:2). Die Verbindung enthält Wasser- und Dichlormethan-Moleküle im Kristall. Ausb. 0.53 g (70%), Schmp. >250°C. — IR: $\tilde{\nu} = 3400$ st, breit, 1261 st, 1097 sst, 1023 st, 802 st, 660 sst, 569 sst cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.94$ (s, 30H, Cp^*Me), 2.02 (s, 15H, Cp^*Me).

$\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{Cl}_2\text{Nb}_3\text{O}_7 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ (880.3) Ber. C 40.9 H 5.7 Cl 8.0
Gef. C 40.6 H 5.7 Cl 7.9

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **1** und **2**²²⁾: In Tab. 2 und 3 sind die Atomkoordinaten sowie in Tab. 4 und 5 ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **1** und **2** angegeben.

Tab. 5. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von 2

Nb(1)-Nb(2)	302.6 (1)	Nb(1)-Nb(3)	303.3 (1)
Nb(1)-O(1)	222.5 (3)	Nb(1)-O(2)	209.8 (2)
Nb(1)-O(3)	196.5 (3)	Nb(1)-O(5)	195.3 (3)
Nb(1)-Cl(1)	239.9 (2)	Nb(2)-Nb(3)	319.1 (1)
Nb(2)-O(1)	219.1 (3)	Nb(2)-O(2)	207.5 (3)
Nb(2)-O(3)	194.6 (3)	Nb(2)-O(4)	213.4 (3)
Nb(2)-O(6)	192.3 (3)	Nb(2)-O(1)	219.0 (3)
Nb(3)-O(2)	208.2 (3)	Nb(3)-O(4)	212.9 (3)
Nb(3)-O(5)	195.0 (3)	Nb(3)-O(7)	192.0 (3)
Nb(2)-Nb(1)-Nb(3)	63.6(1)	Nb(2)-Nb(1)-O(1)	46.3(1)
Nb(3)-Nb(1)-O(1)	46.1(1)	Nb(2)-Nb(1)-O(2)	43.2(1)
Nb(3)-Nb(1)-O(2)	43.3(1)	O(1)-Nb(1)-O(2)	66.5(1)
Nb(2)-Nb(1)-O(3)	39.1(1)	Nb(3)-Nb(1)-O(3)	102.5(1)
O(1)-Nb(1)-O(3)	72.5(1)	O(2)-Nb(1)-O(3)	75.5(1)
Nb(2)-Nb(1)-O(5)	102.4(1)	Nb(3)-Nb(1)-O(5)	39.0(1)
O(1)-Nb(1)-O(5)	72.5(1)	O(2)-Nb(1)-O(5)	75.2(1)
O(3)-Nb(1)-O(5)	140.9(1)	Nb(2)-Nb(1)-Cl(1)	109.6(1)
Nb(3)-Nb(1)-Cl(1)	109.8(1)	O(1)-Nb(1)-Cl(1)	148.8(1)
O(2)-Nb(1)-Cl(1)	82.3(1)	O(3)-Nb(1)-Cl(1)	100.6(1)
O(5)-Nb(1)-Cl(1)	100.5(1)	Nb(1)-Nb(2)-Nb(3)	58.3(1)
Nb(1)-Nb(2)-O(1)	47.2(1)	Nb(3)-Nb(2)-O(1)	43.2(1)
Nb(1)-Nb(2)-O(2)	43.8(1)	Nb(3)-Nb(2)-O(2)	39.9(1)
O(1)-Nb(2)-O(2)	67.5(1)	Nb(1)-Nb(2)-O(3)	39.5(1)
Nb(3)-Nb(2)-O(3)	97.7(1)	O(1)-Nb(2)-O(3)	73.6(1)
O(2)-Nb(2)-O(3)	76.4(1)	Nb(1)-Nb(2)-O(4)	99.7(1)
Nb(3)-Nb(2)-O(4)	41.5(1)	O(1)-Nb(2)-O(4)	73.4(1)
O(2)-Nb(2)-O(4)	69.3(1)	O(3)-Nb(2)-O(4)	139.2(1)
Nb(1)-Nb(2)-O(6)	117.7(1)	Nb(3)-Nb(2)-O(6)	107.9(1)
O(1)-Nb(2)-O(6)	80.1(1)	O(2)-Nb(2)-O(6)	146.0(1)
O(3)-Nb(2)-O(6)	104.8(1)	O(4)-Nb(2)-O(6)	92.3(1)
Nb(1)-Nb(3)-Nb(2)	58.1(1)	Nb(1)-Nb(3)-O(1)	47.1(1)
Nb(2)-Nb(3)-O(1)	43.3(1)	Nb(1)-Nb(3)-O(2)	43.7(1)
Nb(2)-Nb(3)-O(2)	39.8(1)	O(1)-Nb(3)-O(2)	67.5(1)
Nb(1)-Nb(3)-O(4)	99.6(1)	Nb(2)-Nb(3)-O(4)	41.6(1)
O(1)-Nb(3)-O(4)	73.5(1)	O(2)-Nb(3)-O(4)	69.2(1)
Nb(1)-Nb(3)-O(5)	39.1(1)	Nb(2)-Nb(3)-O(5)	97.0(1)
O(1)-Nb(3)-O(5)	73.3(1)	O(2)-Nb(3)-O(5)	75.6(1)
O(4)-Nb(3)-O(5)	138.6(1)	Nb(1)-Nb(3)-O(7)	117.3(1)
Nb(2)-Nb(3)-O(7)	108.6(1)	O(1)-Nb(3)-O(7)	80.2(1)
O(2)-Nb(3)-O(7)	146.3(1)	O(4)-Nb(3)-O(7)	93.3(1)
O(5)-Nb(3)-O(7)	104.7(1)	Nb(1)-O(1)-Nb(2)	86.5(1)
Nb(1)-O(1)-Nb(3)	86.8(1)	Nb(2)-O(1)-Nb(3)	93.5(1)
Nb(1)-O(2)-Nb(2)	92.9(1)	Nb(1)-O(2)-Nb(3)	93.0(1)
Nb(2)-O(2)-Nb(3)	100.3(1)	Nb(1)-O(3)-Nb(2)	101.4(1)
Nb(2)-O(4)-Nb(3)	96.9(1)	Nb(1)-O(5)-Nb(3)	102.0(1)

- ¹⁾ Herrn Professor Rolf Appel zum 70. Geburtstag gewidmet.
²⁾ B. O. West, *Polyhedron* **8** (1989) 219.
³⁾ W. A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthardt, J. Okuda, *Polyhedron* **6** (1987) 1165.
⁴⁾ F. Bottomley, L. Sutin, *Adv. Organomet. Chem.* **28** (1988) 339.
⁵⁾ L. M. Babcock, V. W. Day, W. G. Klemperer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 858.
⁶⁾ L. M. Babcock, W. G. Klemperer, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 2003.
⁷⁾ F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, J. L. Balcázar, J. Fonseca, F. Florencio, *J. Organomet. Chem.* **375** (1989) 51.
⁸⁾ S. García Blanco, M. P. Gómez Sal, S. Martínez Carreras, M. Mena, P. Royo, R. Serrano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1572.
⁹⁾ L. M. Babcock, V. W. Day, W. G. Klemperer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 519.
¹⁰⁾ L. M. Babcock, V. W. Day, W. G. Klemperer, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 806.
¹¹⁾ F. Bottomley, L. Sutin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1112.
¹²⁾ F. Bottomley, J. Darkwa, L. Sutin, P. S. White, *Organometallics* **5** (1986) 2165.
¹³⁾ P. Jernakoff, C. de Meric de Bellefon, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *Organometallics* **6** (1987) 1362.
¹⁴⁾ P. Jernakoff, C. de Meric de Bellefon, G. L. Geoffrey, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *New J. Chem.* **12** (1988) 329.
¹⁵⁾ V. C. Gibson, T. P. Kee, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 656.
¹⁶⁾ T. Okamoto, H. Yasuda, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5008.
¹⁷⁾ F. A. Cotton, M. P. Diebold, W. J. Roth, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 2347.
¹⁸⁾ H. W. Roesky, J. Liebermann, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1641.
¹⁹⁾ M. D. Curtis, J. Real, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 3176.
²⁰⁾ A. M. Andrew, F. A. Jalon, A. Otero, *J. Organomet. Chem.* **353** (1988) 185.
²¹⁾ A. Antinolo, A. Otero, F. Urbanos, S. G. Blanco, S. M. Carrera, J. S. Aparicio, *J. Organomet. Chem.* **350** (1988) 25.
²²⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54470, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[102/90]

CAS-Registry-Nummern

1: 127541-18-8 / 2: 127541-20-2 / Cp*NbCl₄: 80432-35-5