

Neue Cyclooctatetraen-Komplexe des Niobs^[1]

Gerhard E. Herberich*, Ullrich Englert und Peter Roos

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Professor-Pirlet-Straße 1, W-5100 Aachen

Eingegangen am 7. Juni 1991

Key Words: Niobium complexes / Methylcyclopentadienyl derivatives / Cyclooctatetraene derivatives

New Cyclooctatetraene Complexes of Niobium^[1]

The (butadiene)niobium complexes $\text{Cp}'\text{Nb}(\text{C}_4\text{H}_6)_2$ and $\text{Cp}'\text{Nb}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{PMe}_3)_2$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$) react with cyclooctatetraene (COT) to give $\text{Cp}'\text{Nb}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{COT})$ (**2**), $\text{Cp}'\text{Nb}(\text{COT})_2$ (**3**), and $\text{Cp}'\text{Nb}(\text{PMe}_3)_2(\text{COT})$ (**5**) with fluxional COT ligands. The struc-

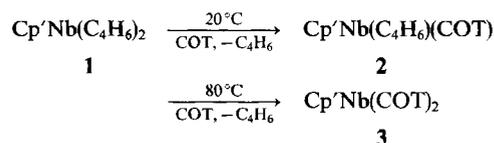
ture of **3** exhibits a *prone*- η^3 - and a *supine*- η^4 -COT ligand which interchange their role at elevated temperature. That of **5** shows a supine η^3 -COT ligand.

Nur sehr wenige Cyclooctatetraen-Komplexe ($\text{C}_8\text{H}_8 = \text{COT}$) des Niobs sind bekannt. Der erste derartige Komplex, das Niobat $[\text{AsPh}_4][\text{Nb}(\text{COT})_3]$, wurde von Schrock et al. dargestellt^[2]. Bemerkenswerterweise besitzt diese Verbindung einen η^4 - und zwei η^3 -gebundene COT-Liganden^[2] und ist daher ein Komplex mit einer 16-Valenzelektronen-Schale (kurz: ein 16e-Komplex). Weitere Beispiele sind $\text{Nb}(\eta^4\text{-COT})(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_7\text{CHPh})[1,2\text{-(Me}_2\text{As)}_2\text{C}_6\text{H}_4]$ ^[3], die paramagnetischen Komplexe $\text{Nb}(\eta^4\text{-COT})(\eta^8\text{-COT})\text{R}$ ($\text{R} = \text{Me, Ph}$)^[3], $(\eta^8\text{-COT})\text{NbCl}_2(\text{THF})$ und $\text{Cp}_2\text{Nb}(\eta^2\text{-COT})$ ^[4] sowie der photochemisch aus $\text{CpNb}(\text{CO})_4$ zugängliche Carbonyl-Komplex $\text{CpNb}(\text{CO})_2(\text{COT})$ ^[5].

Wir haben kürzlich gezeigt, daß die Bis(butadien)(cyclopentadienyl)niob-Komplexe $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Nb}(\text{C}_4\text{H}_6)_2$ ($\text{R} = \text{H}^{[6-8]}$, $\text{Me}^{[8]}$, $\text{Me}_3\text{Si}^{[8]}$) leicht unter Substitution eines Butadien-Liganden reagieren und mit 2e-Liganden Produkte des Typs $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Nb}(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{L}_2$ mit $\text{L} = \text{CO, CNtBu, PMe}_3$ und P(OMe)_3 bilden^[8]. Diese Beobachtung eröffnet einen neuen Zugang zu (Cyclooctatetraen)niob-Komplexen, über den wir hier berichten.

Synthesen

Bis(butadien)(methylcyclopentadienyl)niob (**1**)^[8] reagiert mit Cyclooctatetraen in Toluol bei Raumtemperatur sehr langsam zum Monosubstitutionsprodukt **2**, eine schwarze, sehr zersetzliche Verbindung, die im wesentlichen durch ihre NMR-Spektren charakterisiert wurde. In Lösungen findet man stets durch Zersetzung freigesetztes COT (NMR). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten nicht erhalten werden.

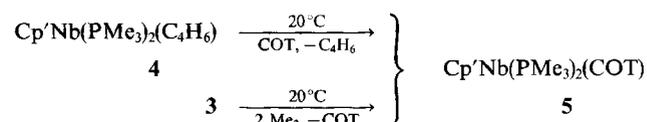


$\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$

Bei höheren Temperaturen tritt eine zweite Substitution ein. Präparativ erhält man bei 80°C den schwarzen, nur

mäßig löslichen Bis(cyclooctatetraen)-Komplex $\text{Cp}'\text{Nb}(\text{COT})_2$ (**3**) mit 80% Ausbeute. **3** konnte auch aus $\text{Cp}'\text{NbCl}_4$ und K_2COT in Toluol/THF in allerdings nur bescheidener Ausbeute (15%) synthetisiert werden.

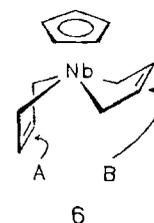
Der Bis(trimethylphosphan)-Komplex $\text{Cp}'\text{Nb}(\text{PMe}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_6)$ (**4**), der nach der oben erwähnten Methode aus **1** und PMe_3 zugänglich ist^[8], reagiert ebenfalls bei Raumtemperatur mit Cyclooctatetraen unter Substitution des Butadien-Liganden. Der erhaltene schwarze COT-Komplex $\text{Cp}'\text{Nb}(\text{PMe}_3)_2(\text{COT})$ (**5**) kann auch aus dem Bis(cyclooctatetraen)-Komplex **3** mit PMe_3 dargestellt werden.



Struktur von 3

Im Molekül **3** (Abb. 1) liegen zwei verschiedene COT-Liganden vor, die sich durch ihre Orientierung relativ zur CpNb -Gruppierung unterscheiden. Die Situation ist ganz wie bei $\text{CpNb}(\text{C}_4\text{H}_6)_2$ ^[6-8], wo das Bis(*s-cis*-butadien)-Isomere **6** zwei verschiedene Butadien-Liganden besitzt, einen in *supin*-Stellung (A) und einen in *pron*-Stellung (B) relativ zum (Cyclopentadienyl)metall-Fragment^[9]. Wir verwenden diese stereochemischen Bezeichnungen im folgenden in analoger Weise für die Stellung der COT-Liganden relativ zum CpNb -Fragment.

Der *supin*-ständige COT-Ligand ist η^4 -koordiniert. Im koordinierten Teil dieses Liganden zeigen die C-C-Ab-



stände [140.1(7), 139.4(8), 141.8(6) pm] ein schwaches „Lang-kurz-lang“-Muster. Für diesen Liganden ist also die Rückbindung im Vergleich zu Butadien in $\text{CpNb}(\text{C}_4\text{H}_6)_2$ ^[6,7] weniger ausgeprägt^[6]. Der nichtkoordinierte Teil zeigt 1,3-Dien-Struktur. Der *pron*-ständige COT-Ligand ist dagegen nur η^3 -koordiniert; die kritischen C-Atome C23 und C27 zeigen sehr lange, nichtbindende Nb–C-Abstände [319.2(4) bzw. 328.7(4) pm]. Die C–C-Abstände im Ring zeigen eine weitgehende Delokalisierung. Im übrigen sind beide COT-Liganden vom Metall weg gefaltet [η^4 -COT: 37.8° längs der Linie C12,C17 und 13.5° längs C13,C16; η^3 -COT: 23.6° längs C22,C28, 11.8° längs C23,C27, 4.2° längs C24,C26].

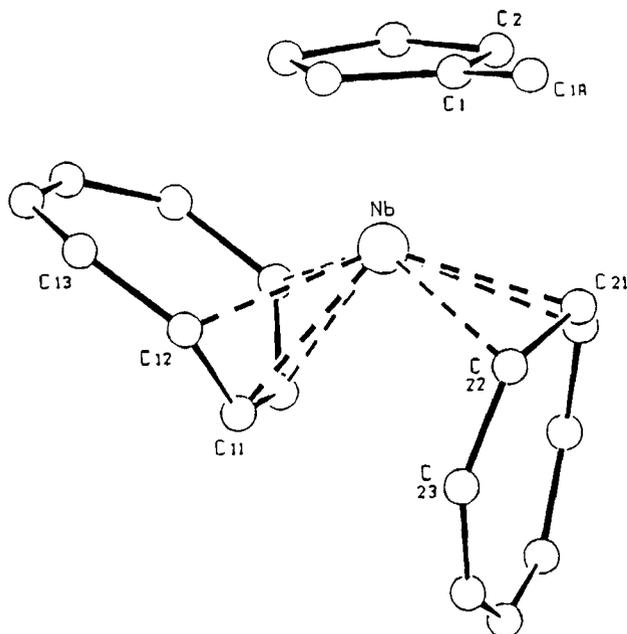


Abb. 1. ORTEP-Bild der Molekülstruktur von 3

Zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse von 3 zerlegen wir den Komplex gedanklich in ein d^2 -Komplexfragment $[\text{Cp}'\text{Nb}(\eta^4\text{-COT})]^{2+}$ mit 12 Valenzelektronen und einen COT^{2-} -Liganden. Die strukturell beobachtete, allylartige η^3 -COT-Koordination zeigt, daß dieser COT-Ligand nur vier Valenzelektronen in die Valenzschale des Niobs einbringt. Der Komplex 3 ist deshalb ein d^2 -Komplex mit 16e-Konfiguration: formal verbleibt eine positive Ladung beim Niob und eine negative Ladung auf dem η^3 -COT-Ring. Im übrigen ähnelt das Fragment $[\text{Cp}'\text{Nb}(\eta^4\text{-COT})]^{2+}$ einem gewinkelten Metallocen^[11] und besitzt daher drei Valenzorbitale von Metall-d-Charakter, nämlich $1a'$, a'' und $2a'$ (in C_s -Symmetrie), die für Bindungen geeignet sind. Von diesen ist $1a'$ entsprechend der d^2 -Konfiguration des Zentralatoms mit zwei Elektronen besetzt, während $2a'$ und a'' je eine starke σ - und π -Wechselwirkung mit dem η^3 -COT²⁻-Ring ausbilden können.

Struktur von 5

Das Molekül 5 (Abb. 2) besitzt einen *supin*-ständigen η^3 -COT-Liganden; die kritischen Abstände Nb–C1 und

Nb–C5 [286.3(9) und 300.6(4) pm] sind wesentlich länger als alle bekannten bindenden Nb–C-Abstände^[10]. Auch hier zeigt die Verminderung der Haptizität beim COT-Liganden, daß 5 als d^2 -Komplex mit 16e-Konfiguration zu beschreiben ist.

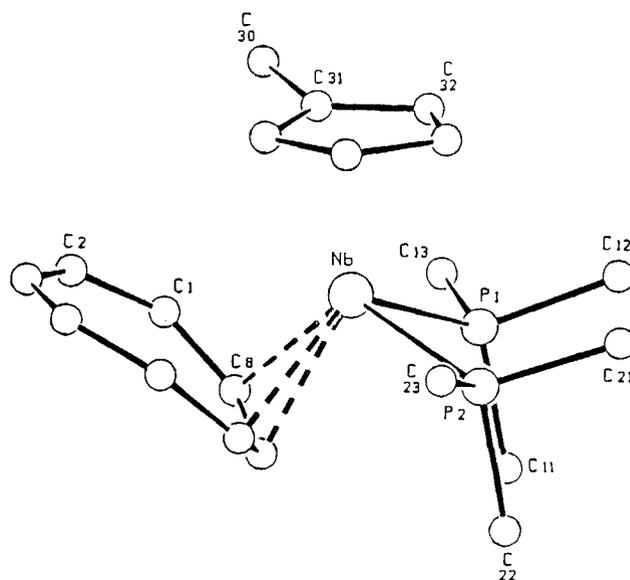


Abb. 2. ORTEP-Bild der Molekülstruktur von 5. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Nb–C(Cp) 238.1 (Mittel), C–C(Cp) 141.0 (Mittel), C30–C31 148.7(5); Nb–P1 253.94(6), Nb–P2 255.92(6), P1–Nb–P2 91.17(2); Nb–C1 286.3(9), Nb–C5 300.6(4), Nb–C6 241.5(3), Nb–C7 228.9(3), Nb–C8 241.3(4), C1–C2 140(1), C2–C3 135.7(8), C3–C4 135.4(6), C4–C5 138.4(5), C5–C6 141.6(6), C6–C7 148.4(9), C7–C8 136(2), C1–C8 131(1)

Spektren

Die NMR-Spektren der Komplexe 2, 3 und 5 zeigen jeweils effektive C_s -Symmetrie mit erwartungsgemäß fluktuierenden COT-Liganden (vgl. hierzu Lit.^[12–15]). Im Komplex 3 beobachtet man für die COT-Liganden zwei Protonenresonanzen bei $\delta = 5.00$ und 4.96 als scharfe Singulets und ein Paar von ¹³C-Signalen bei $\delta = 108.3$ und 104.9. Dies beweist das Vorliegen von zwei chemisch verschiedenen COT-Liganden mit jeweils fluktuierender Metall-Ligand-Koordination. Beim Erwärmen der Lösung von 3 koaleszieren die Singulets der beiden COT-Liganden, während das Singulett des gleichzeitig vorhandenen freien COTs unverändert scharf bleibt. Demnach vertauschen die beiden Ringe ihre Stellung (*supin* \rightleftharpoons *pron*) in einem intramolekularen Prozeß mit einer Barriere (80 MHz, $\Delta\nu = 2.79 \pm 0.2$ Hz, $T_c = 333 \pm 5$ K) von $\Delta G^\ddagger = 76 \pm 2$ kJ/mol. Die analoge Automerisierung der Bis(dien)-Komplexe $(\text{C}_5\text{R}_5)_2\text{M}(\text{diene})_2$ (R = H, Me; M = Nb, Ta) scheint übrigens eine wesentlich höhere Barriere zu besitzen und ist tatsächlich bisher weder für die Niob-Komplexe (bis 80°C)^[7] noch für die Tantal-Komplexe (bis 100°C)^[16] beobachtet worden.

Für den gemischten Komplex 2 mit einem Butadien- und einem COT-Liganden wird NMR-spektroskopisch nur ein Isomer beobachtet. Bei Einstrahlung in die Resonanz von H_{anti} treten NO-Effekte an den Ringprotonen des Cp'-Li-

ganden auf, während Einstrahlung in die Resonanz von H_{syn} dort ohne Einfluß bleibt. Das beweist für den Butadien-Liganden die *supin*-Stellung, die die H_{anti} -Protonen in die Nähe des Cp'-Rings bringt^[16]. Dagegen sind die NOE-Spektren nicht geeignet zu entscheiden, ob der COT-Ligand *supin*- oder *pron*-ständig ist. Bei Betrachtung des sterisch sicher mehr belasteten Moleküls **3** aus verschiedenen Blickwinkeln ergibt sich, daß aus rein geometrischen Erwägungen keine der beiden denkbaren Geometrien ausgeschlossen werden kann.

Wir danken Herrn Dr. J. Runsink für die Messung der NOE-Spektren. Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie großzügig gefördert.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff als Schutzgas mit wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. Alle hier behandelten Niob-Verbindungen sind sehr luftempfindlich. — NMR (bei Raumtemp., falls nicht anders vermerkt): WP-80 PFT (1H , 80 MHz; ^{31}P , 32.4 MHz), Bruker; WH-270 PFT (1H , 270 MHz; ^{13}C , 67.88 MHz), Bruker. — MS (70 eV): Varian MAT CH-5-DF. — IR: 1720 FTIR, Perkin Elmer.

(Butadien)(cyclooctatetraen)(methylcyclopentadienyl)niob (**2**): Eine Lösung von **1**^[8] (1.72 g, 6.1 mmol) und Cyclooctatetraen (4.0 g, 38 mmol) in Toluol (30 ml) wurde 14 d bei Raumtemp. belassen. Dann wurde alles Flüchtige i. Vak. entfernt. Die Lösung des Rückstands in Toluol (40 ml) wurde filtriert, dann etwas eingengt und mit Hexan überschichtet. Langsames Kühlen auf $-30^\circ C$ gab **2** (0.89 g, 44%) als schwarze, büschelige Kristalle; nur mäßig löslich in Ether und Hexan, in Lösung zersetzlich. — MS ($170^\circ C$): m/z (I_{rel}) = 331 (23) [$M^+ + H$], 276 (100) [$Cp'Nb(COT)^+$], 261 (38) [276 – Me], dazu 502 (6) [$Cp'_2Nb_2(COT)(C_6H_6)^+$], 448 (16) [$Cp'_2Nb_2(COT)^+$]. — 1H -NMR (270 MHz, C_6D_6): δ = 5.25 s (COT); Cp': 4.75 „t“ (2H), 4.45 „t“ (2H), 1.71 s (Me); C_4H_6 : 4.27 m ($2H_{int}$), 3.44 m ($2H_{syn}$), –0.39 m ($2H_{anti}$). — ^{13}C -NMR (67.88 MHz, C_6D_6): δ = 101.5 d (J = 152 Hz, COT); Cp': 113.0 s, 102.6 d (J = 176 Hz), 99.0 d (J \approx 175 Hz), 13.8 q (J = 127 Hz, Me); C_4H_6 : 124.5 dm (J \approx 172, eine Komponente verdeckt durch Solvenssignal, $2C_{int}$), 52.0 t br (J = 153 Hz, $2C_{ter}$). — 1H -NOE (300 MHz, Varian VXR 300, C_6D_6 , nur Intensitätserhöhungen an Protonensignalen benachbarter Liganden werden angegeben): Einstrahlung in H_{anti} ergibt Intensitätserhöhung am Cp'-Ring (2-/5-H: 3.8, 3-/4-H: 3.4%); Einstrahlung in H_{syn} bewirkt keine signifikanten Änderungen; Einstrahlung in COT ergibt Intensitätserhöhung bei H_{int} (3.2%) und am Cp'-Ring (2-/5-H: 2.9, Me: 1.7%).

$C_{18}H_{21}Nb$ (330.3) Ber. C 65.46 H 6.41 Gef. C 63.06 H 6.18

Bis(cyclooctatetraen)(methylcyclopentadienyl)niob (**3**): Eine Lösung von **1** (2.64 g, 9.4 mmol) und Cyclooctatetraen (4.0 g, 38 mmol) in Toluol (35 ml) wurde 7 h auf $80^\circ C$ erhitzt. Dann wurde nochmals Cyclooctatetraen (4.0 g, 38 mmol) zugefügt und weitere 9 h erhitzt. Langsames Kühlen auf $-30^\circ C$ gab **3** (2.86 g, 80%) als schwarze, glänzende Plättchen; nur mäßig löslich in Toluol, unlöslich in Ether und Hexan. — MS ($240^\circ C$): m/z (I_{rel}) = 380 (100) [M^+], 274 (55) [$Nb(C_6H_6)(COT)^+$]. — 1H -NMR (80 MHz, C_6D_6): δ = 5.00 s (COT), 4.96 s (COT); Cp': 4.82 „t“ (2H), 4.61 „t“ (2H), 1.67 s (Me); 5.89 s (freies COT). — ^{13}C -NMR (67.88 MHz, C_6D_6): δ = 108.3 d (J = 153 Hz, COT), 104.9 d (J = 158 Hz, COT); übrige Signale wegen der geringen Löslichkeit von **3** nicht beobachtet.

$C_{22}H_{23}Nb$ (380.3) Ber. C 69.48 H 6.10 Gef. C 69.22 H 6.16

(Cyclooctatetraen)(methylcyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)niob (**5**): Eine Lösung von **4**^[8] (1.07 g, 2.8 mmol) in Hexan (30 ml) wurde mit Cyclooctatetraen (0.40 g, 3.8 mmol) versetzt und dann 1 h gerührt, wobei das Produkt langsam auskristallisierte. Dekantieren der Mutterlauge, Waschen mit Hexan und Umkristallisieren aus Toluol/Ether gab **5** (0.94 g, 78%) in schwarzen Würfeln; mäßig löslich in Ether, unlöslich in Hexan. — MS ($190^\circ C$): m/z (I_{rel}) = 276 (100) [$M^+ - 2 PMe_3$], 250 (85) [$Cp'Nb(C_6H_6)^+$]. — 1H -NMR (80 MHz, [D_8]Toluol): δ = 5.44 t ($^3J_{PH}$ = 2.0 Hz, COT), 0.92 d ($^2J_{PH}$ = 6.0 Hz) (PMe_3); Cp': 3.79 „quint“ (2H), 2.70 „quint“ br (2H), 1.50 s (Me). — ^{13}C -NMR (67.88 MHz, C_6D_6): δ = 95.7 d (J = 150 Hz, COT), 21.3 qm (J = 128 Hz, PMe_3); Cp': 111.7 s, 98.4 d (J = 173 Hz), 84.1 dm (J = 168 Hz), 14.6 q (J = 127 Hz, Me).

$C_{20}H_{33}NbP_2$ (428.3) Ber. C 56.08 H 7.77 Gef. C 56.08 H 7.86

Strukturbestimmung von **3**: $C_{22}H_{23}Nb$, Molmasse 380.3 g mol⁻¹, orthorhombisch, Raumgruppe $Pna2_1$ (Nr. 33), a = 1287.5(2), b = 1822.6(1), c = 709.14(1) pm; V = 1.6641(4) nm³, Z = 4, d_{ber} = 1.518 g cm⁻³; μ = 6.89 cm⁻¹. ENRAF-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer, Mo- K_α -Strahlung (λ = 70.93 pm), Graphitmonochromator. Messung bei Raumtemp. im $\omega/2\theta$ -Modus ($1^\circ < \theta < 30^\circ$). An einem Kristall von 0.3 · 0.3 · 0.7 mm³ wurden 5176 Reflexe vermessen. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Die Strukturlösung^[17] erfolgte nach der Schweratommethode. Bei der abschließenden Verfeinerung mit 2378 symmetrieunabhängigen Reflexen mit $I > 2\sigma(I)$ wurde eine Korrektur auf Sekundärestinktion^[18] durchgeführt; die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die H-Atome an berechneten Lagen (C–H 95 pm) mitgeführt: 208 Parameter, R = 0.030, R_w = 0.041 mit $w^{-1} = \sigma^2(I)$, maximale Restelektronendichte 0.5 · 10⁻⁶ e pm⁻³[19].

Strukturbestimmung von **5**: $C_{20}H_{33}NbP_2$, Molmasse 428.3 g mol⁻¹, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), a = 1274.2(3), b = 933.6(3), c = 1764.4(7) pm, β = 102.97(5)°, V = 2.045(2) nm³, Z = 4, d_{ber} = 1.389 g cm⁻³; μ = 7.2 cm⁻¹. ENRAF-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer, Mo- K_α -Strahlung (λ = 70.93 pm), Graphitmonochromator. Messung bei Raumtemp. im ω/θ -Modus ($4^\circ < \theta < 24^\circ$). Die Kristalle waren grobenteils sichtbar verwachsen; auch bei dem vermessenen Individuum traten stark unsymmetrische Reflexe im Datensatz auf. Wir führen die Ungenauigkeit in der Strukturbestimmung von **5** (einige hohe Temperaturpara-

Tab. 1. Atomkoordinaten und isotrope Äquivalente der Temperaturfaktoren [10^4 pm²] von **3**

Atom	x	y	z	B_{eq}
Nb	0.25800(2)	0.08365(1)	0.000	2.592(4)
C1	0.4096(3)	0.1263(2)	-0.1970(6)	3.61(7)
C1A	0.4087(3)	0.1744(2)	-0.3679(8)	5.05(9)
C2	0.4289(2)	0.1475(2)	-0.0073(8)	3.56(6)
C3	0.4358(3)	0.0847(2)	0.1030(6)	3.76(7)
C4	0.4179(2)	0.0234(2)	-0.0121(7)	3.65(6)
C5	0.4012(3)	0.0492(2)	-0.1990(7)	3.69(7)
C11	0.1156(2)	0.0008(2)	0.0030(9)	4.76(8)
C12	0.1846(3)	-0.0305(2)	-0.1267(7)	4.17(8)
C13	0.2496(3)	-0.0953(3)	-0.108(1)	4.8(1)
C14	0.2906(3)	-0.1311(2)	0.0376(8)	4.7(1)
C15	0.3088(3)	-0.1106(2)	0.2291(7)	4.24(8)
C16	0.2917(3)	-0.0463(2)	0.3270(7)	4.30(8)
C17	0.2273(3)	0.0159(2)	0.2936(7)	4.26(8)
C18	0.1340(3)	0.0224(2)	0.1886(7)	4.34(8)
C21	0.2127(3)	0.2014(2)	-0.0560(6)	3.34(6)
C22	0.1608(3)	0.1644(2)	-0.2057(5)	3.49(7)
C23	0.0595(3)	0.1381(2)	-0.2306(6)	3.82(7)
C24	-0.0298(3)	0.1421(2)	-0.1274(7)	3.95(8)
C25	-0.0527(3)	0.1613(2)	0.0569(7)	4.04(8)
C26	0.0023(3)	0.1793(2)	0.2166(7)	4.18(8)
C27	0.1065(3)	0.1904(2)	0.2528(7)	3.96(7)
C28	0.1961(3)	0.1993(2)	0.1402(6)	3.59(7)

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] von 3

Nb-C(Cp)	243.2 (Mittel)	C-C(Cp) C1-C1A	140.9 (Mittel) 149.6(6)
Nb-C11	237.5(3)	Nb-C21	225.9(4)
Nb-C12	245.6(3)	Nb-C22	242.1(3)
Nb-C13	335.3(5)	Nb-C23	319.2(4)
Nb-C16	334.4(5)	Nb-C27	328.7(4)
Nb-C17	245.3(5)	Nb-C28	246.3(4)
Nb-C18	236.3(4)		
C11-C12	140.1(7)	C21-C22	142.3(5)
C12-C13	145.4(6)	C22-C23	140.1(5)
C13-C14	133.3(8)	C23-C24	136.5(5)
C14-C15	142.8(7)	C24-C25	138.4(7)
C15-C16	138.0(6)	C25-C26	137.5(6)
C16-C17	142.6(6)	C26-C27	138.2(6)
C17-C18	141.8(6)	C27-C28	141.3(6)
C11-C18	139.4(8)	C21-C28	140.8(6)

Tab. 3. Atomkoordinaten und isotrope Äquivalente der Temperaturfaktoren [10^4 pm^2] von 5

Atom	x	y	z	B _{eq}
Nb	0.26715(3)	0.23673(5)	0.61335(2)	2.078(6)
P1	0.2581(1)	-0.0294(2)	0.64085(9)	2.89(3)
P2	0.1175(1)	0.2887(2)	0.6850(1)	4.41(3)
C1	0.329(1)	0.184(1)	0.4697(6)	9.7(3)
C2	0.3709(8)	0.308(1)	0.4428(5)	7.1(2)
C3	0.3422(6)	0.449(1)	0.4371(4)	5.6(2)
C4	0.2696(6)	0.5241(8)	0.4664(5)	4.8(2)
C5	0.1918(6)	0.484(1)	0.5056(5)	5.2(2)
C6	0.1342(5)	0.358(1)	0.5151(5)	6.7(2)
C7	0.1497(6)	0.2057(9)	0.4957(4)	8.7(1)
C8	0.239(1)	0.137(1)	0.4842(5)	9.1(3)
C11	0.1318(8)	-0.116(1)	0.5971(9)	8.9(3)
C12	0.276(2)	-0.096(1)	0.7395(6)	8.6(4)
C13	0.3537(9)	-0.147(1)	0.6083(8)	7.4(2)
C21	0.1252(7)	0.233(2)	0.7843(4)	10.0(4)
C22	-0.0167(6)	0.220(2)	0.6423(6)	10.1(4)
C23	0.090(1)	0.474(1)	0.696(1)	27.7(3)
C30	0.5434(6)	0.170(1)	0.6144(6)	5.3(2)
C31	0.4625(5)	0.2408(8)	0.6506(3)	3.4(1)
C32	0.4314(5)	0.1945(7)	0.7184(4)	3.7(1)
C33	0.3674(6)	0.301(1)	0.7417(4)	4.4(1)
C34	0.3595(6)	0.4168(7)	0.6898(4)	3.8(1)
C35	0.4144(5)	0.3794(7)	0.6326(4)	3.8(1)

meter, mäßige Gütefaktoren) auf die schlechte Kristallqualität zurück. An einem Kristall von $0.8 \cdot 0.5 \cdot 0.3 \text{ mm}^3$ wurden 3355 Reflexe vermessen. Eine empirische Absorptionskorrektur über ψ -Scans^[20] wurde durchgeführt. Die Strukturlösung^[17] erfolgte nach der Schweratommethode. Bei der abschließenden Verfeinerung mit 2800 symmetrieunabhängigen Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ wurde eine Korrektur auf Sekundärestinktion^[18] durchgeführt; die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die H-Atome an be-

rechneten Lagen (C-H 95 pm) mitgeführt: 209 Parameter, $R = 0.058$, $R_w = 0.063$ mit $w = \exp(12 \sin^2\Theta/\lambda^2)$, maximale Restelektronendichte $0.9 \cdot 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$ bei $< 100 \text{ pm}$ vom Nb-Atom^[19].

CAS-Registry-Nummern

1: 132409-08-6 / 2: 136504-54-6 / 3: 136504-55-7 / 4: 132409-16-6 / 5: 136504-56-8 / COT: 629-20-9

- [1] P. Roos, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1990. — [1b] Röntgenstrukturanalysen: U. Englert.
- [2] L. J. Guggenberger, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6693–6700.
- [3] R. R. Schrock, L. J. Guggenberger, A. D. English, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 903–913.
- [4] C. P. Verkade, A. Westerhof, H. J. de Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *154*, 317–321.
- [5] R. B. King, C. D. Hoff, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *225*, 245–251.
- [6] H. Yasuda, A. Nakamura, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 745–764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 723–742.
- [7] T. Okamoto, H. Yasuda, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5008–5017.
- [8] G. E. Herberich, U. Englert, K. Linn, P. Roos, J. Runsink, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 975–980.
- [9] H. Yasuda, K. Tatsumi, T. Okamoto, K. Mashima, K. Lee, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2410–2422.
- [10] C. E. Holloway, M. Melnik, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, 1–38.
- [11] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729–1742.
- [12] G. Deganello, *Transition Metal Complexes of Cyclic Polyolefins in Organometallic Chemistry, A Series of Monographs* (Hrsg.: F. G. A. Stone, R. West), Academic Press, London **1979**.
- [13] B. E. Mann, *Chem. Soc. Rev.* **1986**, *15*, 167–187.
- [14] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 31–38.
- [15] D. M. P. Mingos in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, New York **1982**, Bd. 3, S. 1.
- [16] T. Okamoto, H. Yasuda, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *Organometallics* **1988**, *7*, 2266–2273.
- [17] B. A. Frenz (1978), The ENRAF-NONIUS CAD4-SDP — a Real-Time System for Concurrent X-Ray Data Collection and Crystal Structure Determination in *Computing in Crystallography* (Hrsg.: H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. van Koningsveld, G. C. Bassi), Delft University, SDP-PLUS, Version 1.1 (1984) und VAXSDP, Version 2.2 (1985).
- [18] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 1139–1144.
- [19] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55652, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [20] A. C. T. North, D. Phillips, F. C. Mathews, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1968**, *24*, 351–359.

[229/91]