

Höhervalente Derivate der d-Metall-Säuren, 13^[1]

Homoscorpionate als tripodale Ankerliganden chlorfunktioneller Oxo- und Imidokomplexe von Elementen der 5.–7. Gruppe

Jörg Sundermeyer^{*a}, Jürgen Putterlik^a, Margarete Foth^a, John S. Field^{b[†]} und Niyum Ramesar^{b[†]}

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, D-97074 Würzburg, Germany

Department of Chemistry, University of Natal^b,
P.O. Box 375, Pietermaritzburg 3200, South Africa

Eingegangen am 26. Januar 1994

Key Words: Oxo complexes / Imido complexes / Borato, tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)hydrido complexes / Vanadium complexes / Niobium complexes / Tantalum complexes / Chromium complex / Molybdenum complexes / Tungsten complexes / Rhenium complex

Higher-Valent Derivatives of the d-Metal Acids, 13. – Homoscorpionates as Tripodal Anchoring Ligands of Chloro Functionalized Oxo and Imido Complexes of Elements of Group 5–7

Hydridotris(pyrazolyl)borate complexes of elements of group 5–7 have been prepared by reaction of d⁰-metalloyl chlorides [M(Y)_nCl_m]_x (Y = O, NR) with KTp* (Tp* = κ³-HB(3,5-Me₂pz)₃). Thus [NbOCl₃]_x and [TaOCl₃]_x are converted into monomeric and well-characterized oxo complexes [Tp* Nb(O)Cl₂] (**1**) and [Tp* Ta(O)Cl₂] (**2**). In a similar way [Tp* Mo(O)₂Cl] (**3**) and [Tp* W(O)₂Cl] (**4**) have been obtained from the oxo chlorides [MoO₂Cl₂]_x and [WO₂Cl₂]_x, respectively. *tert*-Butylamine reacts with NbCl₅ and TaCl₅ in the presence of pyridine to give the imido pyridine complexes [Nb(NtBu)Cl₃(py)₂] (**5**) and [Ta(NtBu)Cl₃(py)₂] (**6**) in excellent yield. Imido complexes [Tp* V(NtBu)Cl₂] (**7**), [Tp* Nb(NtBu)Cl₂] (**8**), and [Tp* Ta(NtBu)Cl₂] (**9**) are formed by the reaction of KTp* with the precursors [V(NtBu)Cl₃]_x or **5** and **6**, respectively. The corresponding imido complexes of group 6, namely [Tp* Cr(NtBu)₂Cl] (**10**), [Tp* Mo(NtBu)₂Cl]

(**11**), and [Tp* W(NR)₂Cl] (R = *t*Bu **12a**, 2,4,6-Mesityl **12b**, SO₂Ph **12c**) are obtained directly from the imidoyl chlorides or their complexes with Lewis bases. **11** and **12** are prone to protonation at the imido ligand to yield cationic amido species [Tp*M(NtBu)(NHtBu)Cl]BF₄ (M = Mo **13**, W **14**). Finally the preparation of cationic imido rhenium complex [Tp* Re(NtBu)₂Cl]PF₆ (**15**), isoelectronic with **10–12**, is described. The molecular structure of **11** has been determined by X-ray diffraction. Despite of a maximum electron count of 20 valence electrons, all three pyrazolyl groups of the tripodal ligand are facially coordinated. In a way similar to the well-known ring slippage of analogous cyclopentadienyl complexes, the weakest bound pyrazolyl ligand is asymmetrically attached to molybdenum deviating from the positions expected for local C_{3v} symmetry.

Unser Verständnis für die Chemie von Säurechloriden oder Estern der Nichtmetall-Säuren übertrifft bei weitem den Erfahrungsschatz über prinzipiell vergleichbare Derivate der d-Metall-Säuren. Eine d-Metall-Säure läßt sich im weitesten Sinn als Abkömmling [M(O)_nX_m]_x (X = Cl, OR, NR₂ etc.) eines Lewis-aciden Übergangsmetall-Oxids (Säureanhydrids) von Elementen der 4.–8. Gruppe betrachten. In noch viel stärkerem Maße als Nichtmetall-Säuren (z. B. von B, Si, P, Sb, S) neigen die freien Protonensäuren (X = OH) der d-Metalle zu Kondensationsreaktionen unter Bildung höhernuclearer Polysäuren (z. B. von Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re). Eine Molekülchemie an diskreten mono- oder dinuclearen Derivaten der d-Metall-Säuren läßt sich insbesondere dann entwickeln, wenn sterisch anspruchsvolle σ- und π-Donor-Funktionen, beispielsweise M–OR, M–NR₂ oder M=NR, dem Trend zur Bildung oligomerer oder polymerer Strukturen entgegenwirken. Diese Liganden garantieren gleichzeitig die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und dienen als spektroskopische Sonden, die es erlauben, Reaktionsabläufe in Lösung zu verfolgen. Eine weitere Möglichkeit, mononuclear Derivate der d-Metall-Säuren zu erhal-

ten, besteht in der koordinativen Absättigung des Lewis-aciden Metallzentrums durch zusätzliche σ-Donor-Funktionen von Chelat- oder Tripodliganden.

Säurechloride [M(O)_n(Cl_m)_x] stellen wichtige Schlüsselsubstanzen für die Darstellung von Estern [M(O)_n(OR)_m], Amiden [M(O)_n(NR₂)_m] und Imiden [M(NR)_nX_m] der d-Metall-Säuren dar. Gleichzeitig dienen sie als Synthone zur Synthese von Organometall-Säuren [R–M(O)_nX_m] oder [R–M(NR)_nX_m]. In diesen ist ein organischer Rest R über eine direkte Metall-Kohlenstoff-Bindung an ein d-elektronenarmes Komplexfragment, sozusagen an eine π-acide Metall-Säurefunktion [–M(O)_nX_m]⁺, gebunden. Die π-Acidität dieser Metalloyl-Einheit ist eng an die Präsenz leerer Metall-d-Orbitale geknüpft, ein Kriterium, das typischerweise von Komplexen der Elektronenkonfiguration d⁰ erfüllt wird.

Wir berichteten bereits über metallorganische Derivate der d-Metall-Säuren, deren π-Acidität durch starke σ,π-Donor-Liganden in weiten Grenzen modifiziert werden kann. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf Oxo- und Imidokomplexe mit den Baueinheiten [M=CH–PPh₃]⁺ (M = Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re)^[1–3] und [M(η⁵-C₅R₅)] (M = Nb, Ta, Mo, W)^[4–6]. Gerade die Chemie der Halbsandwich-Komplexe vom Typ [Cp*M(O)_nX_m] oder [Cp*

[†] X-ray analysis.

$M(NR)_nX_m$ ($Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$) ist mittlerweile recht gut erschlossen^[7]. Weit weniger ist dagegen auf der Seite der koordinationschemisch eng verwandten Hydridotris(pyrazolyl)borate bekannt. Es fehlte zum Teil an geeigneten Synthone zum Aufbau der d^0 -Metalloyl-Einheiten $[Tp^{(*)}M(O)_x]^{n+}$ und $[Tp^{(*)}M(NR)_x]^{n+}$ [$Tp = \kappa^3-HBpz_3$; $Tp^* = \kappa^3-HB(3,5-Me_2pz)_3$]. Trofimenko faßte diese Klasse tripodaler Stickstoffliganden kürzlich unter dem Begriff der „Homoscorpionate“^[8] zusammen. Die für niedervalente Verbindungen sehr gut dokumentierte elektronische und strukturelle Verwandtschaft^[9,10] von $Cp^{(*)}$ - und $Tp^{(*)}$ -Komplexen veranlaßte uns, nach Schlüsselverbindungen von Elementen der 5.–7. Gruppe zu suchen, in denen mononucleare Reaktionszentren der $d^{(0)}$ -Metall-Säuren in stereochemisch festgelegter, facialer Koordination in der „lipophilen Tasche“ des anionischen Tripodliganden Tp^* fixiert sind. Einen Überblick über bereits bekannte und in dieser Arbeit neu vorgestellte Komplexbausteine der Elektronenkonfiguration $d^{(0)}$ gibt Tab. 1. Topologisch vergleichbare Komplexe in der Serie der $d^{(0)}$ -Oxosäuren sind mit dem von Wieghardt et al. eingeführten 1,4,7-Triazacyclononan-Liganden ($[9]aneN_3$) bekannt^[11].

Tab. 1. d^0 -Metalloyl-Komplexeinheiten $[Tp^*M(O)_x]^{n+}$ und $[Tp^*M(NR)_x]^{n+}$. $Tp^* = \kappa^3-HB(3,5-Me_2pz)_3$; Zeile 1–6: Derivate der Metasäuren, Zeile 7 und 8: Derivate der Orthosäuren; mit Nummer gekennzeichnete Baueinheiten werden in dieser Arbeit beschrieben, mit Referenz versehene wurden bereits beschrieben

5. Gruppe	6. Gruppe	7. Gruppe
$[Tp^*V(O)]^{2+}$ ^[14]	$[Tp^*Cr(O)_2]^+$ ^[a]	
$[Tp^*Nb(O)]^{2+}$ 1	$[Tp^*Mo(O)_2]^+$ 3 ^[18, 19]	$[Tp^*Tc(O)_3]$ ^[21]
$[Tp^*Ta(O)]^{2+}$ 2	$[Tp^*W(O)_2]^+$ 4 ^[18, 20]	$[Tp^*Re(O)_3]$ ^[22]
$[Tp^*V(NR)]^{2+}$ 7	$[Tp^*Cr(NR)_2]^+$ 10	
$[Tp^*Nb(NR)]^{2+}$ 8	$[Tp^*Mo(NR)_2]^+$ 11	
$[Tp^*Ta(NR)]^{2+}$ 9	$[Tp^*W(NR)_2]^+$ 12	$[Tp^*Re(NR)_3]$ ^[a]
	$[Tp^*Mo(NR)]^{3+}$ 13	
$[Tp^*Ta]^{4+}$ ^[12c]	$[Tp^*W(NR)]^{3+}$ 14 ^[24, 25]	$[Tp^*Re(NR)_2]^{2+}$ 15

[a] Fragmente weiterhin unbekannt.

Oxokomplexe von Elementen der 5. Gruppe

Die direkte Umsetzung verschiedenartig substituierter Kaliumhydridotris(pyrazolyl)borate mit den Pentachloriden $NbCl_5$ oder $TaCl_5$ führt in der Regel zu unselektiven Abbaureaktionen des Tripodliganden und Reduktion des Metallzentrums^[12]. Die Selektivität zugunsten einer glatten Substitution des Chloroliganden durch Tp^* läßt sich steigern, wenn starke σ - bzw. π -Donorliganden dem Trend zur Redoxreaktion entgegenwirken^[13]. Kürzlich wurde über erste Vanadyhydridotris(pyrazolyl)borate $[Tp^*V(O)(OAr)_2]$ berichtet^[14]. Sie wurden in mäßiger Ausbeute durch Autoxidation von d^2 - und d^1 -Vanadiumkomplexen an Luft erhalten. Wir waren an homologen Oxokomplexen von Niob- und Tantal interessiert. Dem „Unvermögen“ dieser Elemente, mononucleare Oxokomplexe vom Halbsandwich- oder Triazacyclononan-Typ zu liefern^[15], sollte mit dem sterischen Anspruch und dem ausgeprägten Donorvermögen des Tp^* -Liganden begegnet werden.

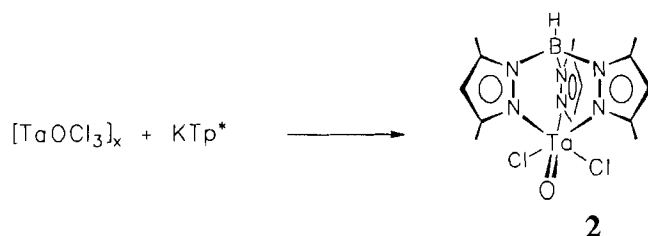
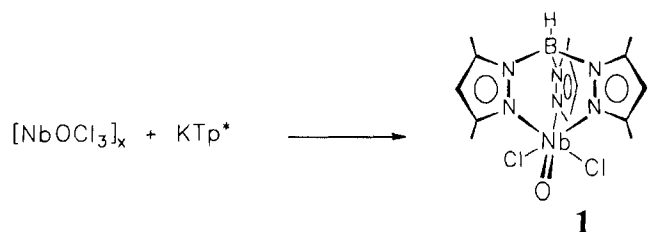
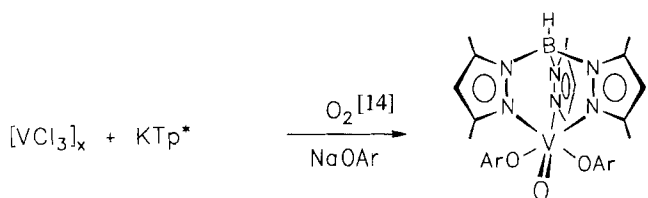
$[NbOCl_3]_x$ reagiert in Acetonitril mit KTp^* zu einer gelben Suspension. Nach Abdampfen des Lösungsmittels läßt sich der hellgelbe kristalline Komplex $[Tp^*Nb(O)Cl_2]$ (**1**)

mit 72% Ausbeute durch Extraktion mit siedendem CH_2Cl_2 isolieren. Die monomere Natur von **1** wird durch das Massen- und IR-Spektrum untermauert. Letzteres zeigt zusätzlich zu den Fingerprint-Banden des Tp^* -Liganden eine scharfe, sehr intensitätsstarke Absorption bei $\tilde{\nu} = 936 \text{ cm}^{-1}$, die der Valenzschwingung des terminalen Oxoliganden $\nu(Nb=O)$ zugeordnet wird. In den 1H - und ^{13}C -NMR Spektren spiegelt sich die C_s -Symmetrie der oktaedrischen Koordinationssphäre wider. Symmetriebedingt werden zwei Arten chemisch äquivalenter Pyrazolylringe im Verhältnis 2:1 beobachtet. Die Zusammensetzung aller in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen wurde durch das charakteristische Isotopenmuster des Molekül-Ions im EI-Massenspektrum (Neutralverbindungen) sowie durch Elementaranalyse bestätigt.

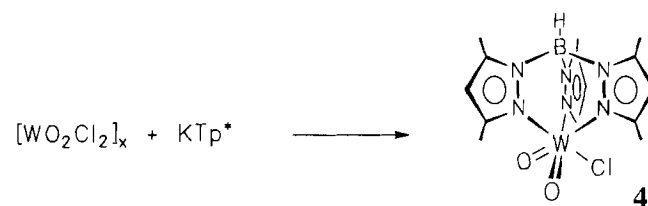
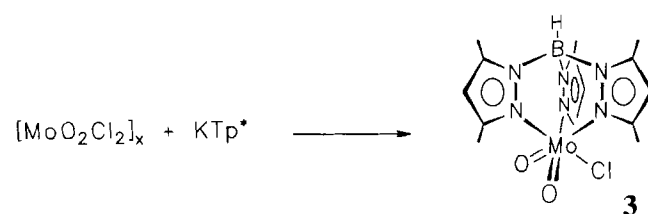
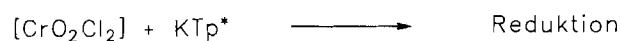
Auf der Suche nach dem homologen Tantalokomplex widmeten wir uns der Reaktion von KTp^* mit $[TaOCl_3]_x$, das durch thermische Abspaltung von Ethylchlorid aus dem Ether-Addukt $[TaCl_5(OEt_2)]$ gewonnen wurde. In Gegenwart koordinierender Lösungsmittel (MeCN, THF, py, DMSO, HMPA) wurde jedoch bereits bei tiefer Temperatur die Bildung paramagnetischer Produkte als Folge unselektiver Redoxreaktionen beobachtet. Außerdem ließ sich das über Pyrazolylbrücken als Dimer vorliegende Boran $[HB(3,5-Me_2pz)_2]_2$ ^[16] isolieren. Es ist eines der Produkte des Lewis-Säure-induzierten Abbaus des Hydridotris(pyrazolyl)borat-Liganden. Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es schließlich, in DMF als Solvens die Tantalverbindung $[Tp^*Ta(O)Cl_2]$ (**2**) mit knapp 70% Ausbeute zu isolieren. Die spektroskopischen Daten (^{13}C -NMR, 1H -NMR und IR) sind nahezu identisch mit **1**. In Übereinstimmung mit Angaben in der Literatur^[17] läßt sich im IR-Spektrum der terminale Oxoligand durch eine intensitätsstarke und scharfe Bande bei $\tilde{\nu} = 932 \text{ cm}^{-1}$ belegen. Diese läßt sich $\nu(Ta=O)$, nicht aber den charakteristischen Gerüstschwingungen des Tripodliganden zuordnen. Das EI-Massenspektrum liefert keinerlei Hinweise auf dimere Struktureinheiten. Es zeigt das Molekül-Ion mit korrekter Isotopenverteilung in bezug auf die elementare Zusammensetzung.

Oxokomplexe von Elementen der 6. und 7. Gruppe

Versuche zur Darstellung des bislang unbekanntes Chromylkomplexes $[Tp^*Cr(O)_2Cl]$ aus Cr(VI)-Vorstufen blieben ohne Erfolg. Zukünftige Untersuchungen werden zeigen, ob die Strategie der selektiven Oxidation niedervalenter Tp^* -Chromkomplexe aussichtsreicher ist. Im Gegensatz dazu lassen sich die Dioxodichloride von Molybdän(VI) und Wolfram(VI) in hervorragender Ausbeute zu monomeren Molybdän- und Wolframsäurechloriden $[Tp^*Mo(O)_2Cl]$ (**3**) und $[Tp^*W(O)_2Cl]$ (**4**) umsetzen. Dabei erwies sich die Reaktion des in THF suspendierten Koordinationspolymers $[MoO_2Cl_2]_x$ bzw. $[WO_2Cl_2]_x$ mit KTp^* und die Isolierung von **3** und **4** durch kontinuierliche Extraktion mit CH_2Cl_2 als besonders günstig in bezug auf Ausbeute und Reinheit der Produkte. Wir berichteten bereits über die Darstellung und Struktur von Hydridotris(pyrazolyl)boraten der Methylmolybdän- und Methylwolframsäure $[Tp^*M(O)_2(CH_3)]$ ($M = Mo, W$) durch Reaktion von **3** bzw.



4 mit Trimethylaluminium^[18]. Weiterhin wurde beobachtet, daß sich die Wolframylfunktion $[Tp^*W(O)_2]^+$, ähnlich wie eine Acylgruppe $[RC(O)]^+$, als stabilisierender Substituent in Phosphoryliden auswirkt^[18]. Die Chemie von Komplexen mit der Baueinheit $[Tp^*Mo(O)_2]^+$ und $[Tp^*W(O)_2]^+$ wurde unabhängig von uns auch durch Enemark et al.^[19] und Young et al.^[20] untersucht.



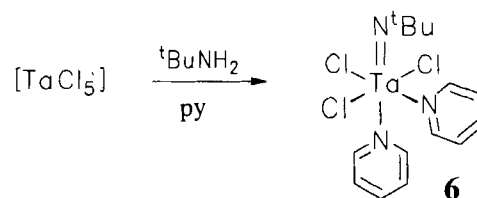
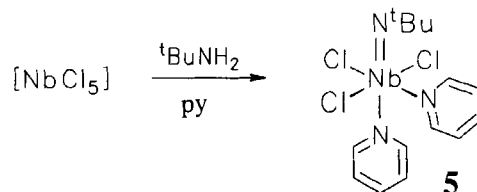
Trioxokomplexe des siebenwertigen Technetiums und Rheniums $[Tp^{(*)}M(O)_3]$ ^[21,22] runden die Serie der von Metaoxosäuren abgeleiteten Verbindungen ab (Tab. 1, Zeile 1–3).

Erste Ergebnisse deuten darauf hin, daß sich eine Serie isoelektronischer und mononuclearer Sulfidokomplexe auf sehr ähnliche Weise synthetisieren läßt. So konnte beispiels-

weise $[Tp^*Nb(S)Cl_2]$ durch Reaktion von $[NbSCl_3]_x$ mit KTp^* erhalten werden^[23]. Unser besonderes Augenmerk galt jedoch zunächst der Reihe isoelektronischer Imidokomplexe, da die verwandten Verbindungen mit der Baueinheit $[Cp^{(*)}M(NR)_x]^{n+}$ ($M = Nb, Ta, Mo$ und W) sich als präparative Basis für eine metallorganisch orientierte Folgechemie bewährt haben^[4–6]. Komplexe, die das Metall-Imido-fragment $[Tp^*M(NR)_x]^{n+}$ ($M = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re$) enthalten, sind dagegen noch nicht systematisch untersucht worden^[24,25].

Imidokomplexe von Elementen der 5. Gruppe

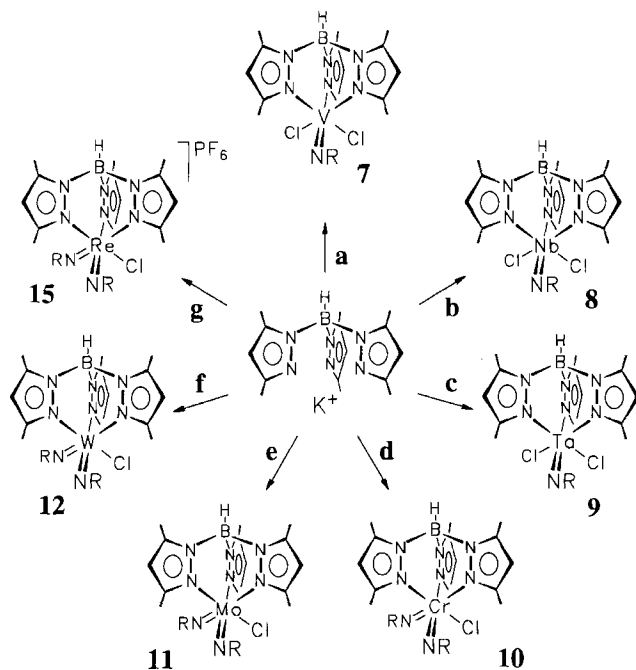
Hydridotris(pyrazolyl)borato-Komplexe von Metallen der 5. Gruppe mit terminalen oder verbrückenden Imidofunktionen waren bislang unbekannt. Zunächst mußten geeignete Vorstufen für die Umsetzung mit dem Tripodliganden gefunden werden. Als solche bewährten sich die beiden oktaedrischen Imidokomplexe $[Nb(N^tBu)Cl_3(py)_2]$ (**5**) und $[Ta(N^tBu)Cl_3(py)_2]$ (**6**), die wir in hervorragender Ausbeute durch Umsetzung der frisch sublimierten Metallpentachloride mit drei Äquivalenten *tert*-Butylamin bei tiefen Temperaturen in Gegenwart von Pyridin erhielten. Die meridionale Anordnung der drei Chloroliganden zeigt sich in der Inäquivalenz beider Pyridinringe im ¹³C-NMR-Spektrum. Im IR-Spektrum wird die Absorption des terminalen Imidoliganden infolge Schwingungskopplung^[26] der reinen $\nu(M=N)$ - und der $\nu(N-C)$ -Moden bei $\tilde{\nu} = 1244\text{ cm}^{-1}$ $\nu(Nb=N-C)$ und 1284 cm^{-1} $\nu(Ta=N-C)$ beobachtet.



5 und **6** stellen ein synthetisches Äquivalent zum bekannten $[V(N^tBu)Cl_3]$ ^[27a] dar, für das eine polymere, über Chlorbrücken verknüpfte Kettenstruktur nachgewiesen wurde^[27b]. Die Reaktion dieser Vanadin(V)-Verbindung mit KTp^* liefert auf direktem Wege und in akzeptabler Ausbeute den olivgrünen, in Lösung dunkelrot erscheinenden Imidovanadyl-Komplex $[Tp^*V(N^tBu)Cl_2]$ (**7**) (vgl. Schema 1). Die Lewis-Acidität und das ausgeprägte Oxidationsvermögen von Vanadylchlorid $[V(O)Cl_3]$ lassen sich durch den stark ausgeprägten π -Donor-Charakter des Imidoliganden NR^{2-} wirkungsvoll maskieren. Typische Nebenreaktionen, wie die Ligand-Fragmentierung oder Reduktion des Metallzentrums bleiben aus. Die NMR-spektroskopischen Daten stehen im Einklang mit einer C_s -symmetrischen Struktur, vergleichbar mit dem strukturell cha-

rakterisierten, oktaedrischen Komplex $[\text{Tp}^*\text{V}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Br})_2]$ ^[14]. Die entsprechende Niobverbindung $[\text{Tp}^*\text{Nb}(\text{NtBu})\text{Cl}_2]$ (**8**) ist dagegen gelb. Die Darstellung gelingt mit über 90% Ausbeute, wenn KTp^* und **5** in Acetonitril bei tiefer Temperatur umgesetzt werden. Die Freisetzung des Chloro- und beider Pyridinliganden durch die Pyrazolylgruppen des Tripodliganden sollte entropisch begünstigt sein, sofern ein erster reaktiver Angriff am oktaedrisch koordinierten Reaktionszentrum der Pyridinkomplexe **5** und **6** erfolgt ist. Bei der Darstellung des analogen Tantalkomplexes $[\text{Tp}^*\text{Ta}(\text{NtBu})\text{Cl}_2]$ (**9**) zeigt es sich, daß die nucleophile Substitution nicht immer glatt verläuft. Um ausgehend von **6** eine Ausbeute von 56% zu erzielen, sind Reaktionstemperaturen um 70°C, der Wechsel zu einem nichtkoordinierenden Lösungsmittel und die Entfernung des freigesetzten Pyridins aus dem Reaktionsgemisch notwendig.

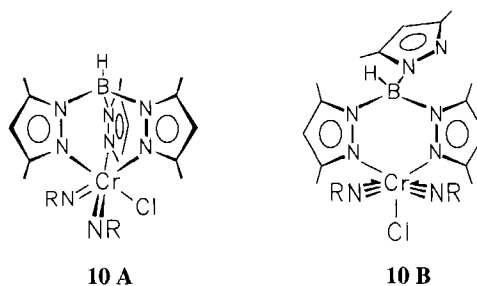
Schema 1. Reaktionen von KTp^* mit a) $[\text{V}(\text{NtBu})\text{Cl}_3]_x$, b) $[\text{Nb}(\text{NtBu})\text{Cl}_3(\text{py})_2]$, c) $[\text{Ta}(\text{NtBu})\text{Cl}_3(\text{py})_2]$, d) $[\text{Cr}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_2]$, e) $[\text{Mo}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_2]$, f) $[\text{W}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_2(\text{py})_2]$ (**12a**), $[\text{W}(\text{NMes})_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$ (**12b**), $[\text{W}(\text{NSO}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2]_x$ (**12c**), g) $[\text{Re}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_3]$ und NH_4PF_6



Imidokomplexe von Elementen der 6. Gruppe

Homoscorpionat-Komplexe des sechswertigen Chroms waren bislang unbekannt. Wie bereits am Beispiel des Vanadylchlorids diskutiert, läßt sich auch Chromylchlorid in seiner Oxidationswirkung gegenüber dem Boranat KTp^* „zähmen“, wenn beide Oxoliganden metathetisch gegen *tert*-Butylimido-Liganden ausgetauscht werden. $[\text{Cr}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_2]$ ^[28] reagiert mit KTp^* bei tiefen Temperaturen zu einer dunkelroten diamagnetischen Verbindung **10**, deren Massenspektrum und Elementaranalyse die Zusammensetzung $[\text{Tp}^*\text{Cr}(\text{NtBu})_2\text{Cl}]$ bestätigt. Wie sieht es mit der Elektronenbilanz dieses Komplexes aus? Die einheitlich

in dieser Arbeit gewählte Formulierung einer Metall-Stickstoff-Doppelbindung soll den typischerweise hohen Dreifachbindungsanteil $\text{M}\equiv\text{N}-\text{C}$ mit einschließen. Falls jeder Ligand in **10** sein maximales σ, π -Donorvermögen^[29] in Metall-Ligand-Bindungen investiert, würde ein 20-VE-Komplex resultieren. Dies scheint unwahrscheinlich. Es stellt sich die Frage, ob das System durch einen ungebundenen („dangling“) Pyrazolyliganden auf diese elektronische und auch sterische Situation reagiert oder durch signifikante Abwinkelung ($< 155^\circ$) der $\text{M}-\text{N}-\text{C}$ -Bindungsachse (ligandzentriertes sp^2 -Hybridorbital) oder durch den Verbleib von Elektronendichte in einem nichtbindenden, ligandzentrierten p-Orbital. Das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von **10** offenbart chemisch inäquivalente Pyrazolylringe im Verhältnis 2:1. Dieser Befund steht sowohl in Einklang mit einer oktaedrischen Struktur **10A**, in der beide Imidoliganden RN^{2-} zusammen zehn Elektronen beisteuern (Bindungsordnung 2.5) oder aber mit einer quadratisch pyramidalen Struktur **10B** mit zwei basisständigen 6-Elektronen-Imidoliganden NR^{2-} .



Wir geben der oktaedrischen Struktur **10A** mit einer mittleren $\text{Cr}-\text{N}$ -Bindungsordnung von 2.5 den Vorzug, da beide Imidoliganden auf der NMR-Zeitskala chemisch äquivalent sind und das IR-Spektrum in Lösung und als Feststoff keinerlei Hinweise auf eine zweite Valenzschwingung $\nu(\text{C}=\text{N})$ eines nicht koordinierten Pyrazolyliganden^[30] enthält.

Völlig analog lassen sich auch die Homologen $[\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{NtBu})_2\text{Cl}]$ (**11**) und $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{NtBu})_2\text{Cl}]$ (**12a**) synthetisieren, wobei als Startverbindung für **12a** wiederum ein Pyridinkomplex $[\text{W}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_2(\text{py})_2]$ ^[4a] dient. Die NMR-spektroskopischen Daten von **11** und **12a** lassen das für C_3 -Symmetrie charakteristische 1:2-Signalmuster für äquivalente Pyrazolylringe erkennen, die IR-Spektren gleichen denen von **10** im Fingerprintbereich. Als markante Banden fallen die Valenzschwingungen $\nu(\text{B}-\text{H})$ 2535–2570 und $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1540–1550 cm^{-1} der Pyrazolylringe auf. Zwei charakteristische und intensitätsstarke Banden im Bereich 1200–1300 cm^{-1} ordnen wir den In-phase- und Out-of-phase-Schwingungsmoden des gewinkelten $\text{C}-\text{N}=\text{M}=\text{N}-\text{C}$ -Bindungsgerüsts der *cis*- $\text{M}(\text{NtBu})_2$ -Einheit zu^[26c].

Struktur von $[\text{Tp}^*\text{Mo}(\text{NtBu})_2\text{Cl}]$ (**11**)

Zur Absicherung der auf spektroskopischen Fakten beruhenden Argumentation wurde eine Kristallstrukturanalyse an Einkristallen von **11** durchgeführt (Abb. 1). Die im Kristall gefundene Molekülstruktur bestätigt den aus NMR- und IR-Daten für **10–12a** in Lösung abgeleiteten Struktur-

vorschlag. Das Molybdänatom ist verzerrt oktaedrisch von fünf Stickstoffatomen und einem Chloratom umgeben. Die drei Haftatome des Tripodliganden besetzen eine Oktaederfläche, wobei die beiden längsten Mo–N-Bindungen sich erwartungsgemäß in *trans*-Stellung zu den Imidogruppen befinden. Diese Liganden besitzen den größten *trans*-Einfluß im Ligandenregime. Die Betrachtung des reinen Koordinationspolyeders offenbart eine leichte Verzerrung in Richtung einer quadratischen Pyramide, wodurch die Bindung Mo–N(1) 2.472(3) Å in axialer Position unterhalb der Basisfläche deutlich geschwächt wird. Der zu dieser Bindung gehörige Pyrazolytring weicht ungewöhnlich stark von den durch lokale C_3 -Symmetrie vorgegebenen Positionen eines symmetrisch koordinierenden Tp^* -Liganden ab. Die Winkelsumme von 357.2° an N(1) deutet auf eine merkliche Abweichung von der ideal-planaren Konfiguration hin. Sterische wie auch die oben diskutierten elektronischen Gesichtspunkte spiegeln sich somit in der Festkörperstruktur wider. Der Chelateffekt des Tripodliganden und das π -Donorvermögen der freien Elektronenpaare an den Imido-Stickstoffatomen konkurrieren in ihrer Wechselwirkung mit leeren Metall-d-Orbitalen. Die Bindungslängen Mo–N(7) 1.746(3) und Mo–N(8) 1.739(3) Å liegen im Erwartungsbereich für Organoimidomolybdän-Komplexe mit einer Bindungsordnung von etwa 2.5^[31]. Als Beispiel für eine vergleichbare Verbindung mit einer Mo–N-Bindungsordnung 3 diene der von Beck und Strähle charakterisierte Nitrido-komplex $[Tp^*Mo(N)(N_3)_2]$ $[Mo\equiv N: 1.646(4) \text{ \AA}]$ ^[32]. Es fällt auf, daß es keine zwingende Korrelation zwischen Bindungslänge und den Winkeln Mo–N(7)–C(16) 154.8° und Mo–N(8)–C(20) 178.5(3)° gibt. Quantenmechanische Rechnungen an Imidokomplexen $[Cp_2^*Ta(NR)H]$ ^[33] oder $[\{H_3C-Mo(NR)_2\}_2]$ ^[34] zeigen, daß für den Prozeß der Abwinkelung des Imidoliganden die Energiehyperfläche im Bereich 150–180° relativ flach ansteigt. Bei Imidokomplexen mit mehr als 18 VE ist mit einem nichtbindenden Elektronenpaar am Stickstoffatom zu rechnen. Falls letzteres, wie hier angenommen, überwiegend p-Charakter besitzt, kommt es trotz verlängerter M–N-Bindung zu keiner signifikanten Abwinkelung ($< 150^\circ$) der M–N–C-Bindungsachse^[33,34].

Variation des Imidoliganden

Am Beispiel der Wolframkomplexe soll die Variationsbreite der einsetzbaren Imidoliganden demonstriert werden. Die *tert*-Butylimido-Einheit gehört zu den Liganden mit stark ausgeprägtem σ, π -Donorvermögen. Arylimidogruppen besitzen in Abhängigkeit ihres Substituentenmusters eine etwas geringere π -Basizität. (Phenylsulfonyl)imido-Liganden sollten sich in ihrer Donorstärke aufgrund des – I, – M-Substituenten –SO₂Ph fast schon mit Oxoliganden vergleichen lassen.

Die Vorstufe $[W(NMes)_2Cl_2(dme)]$ (Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl) erhielten wir durch Umsetzung von $[WO_2Cl_2]_x$ mit Mesitylamin in Gegenwart von Triethylamin und Me₃SiCl in 1,2-Dimethoxyethan (dme)^[35], $[W(NSO_2Ph)_2Cl_2]_x$ dagegen durch erschöpfende oxidative Addition von PhSO₂NCl₂ an $W(CO)_6$ ^[36]. Beide Diimidokomplexe reagie-

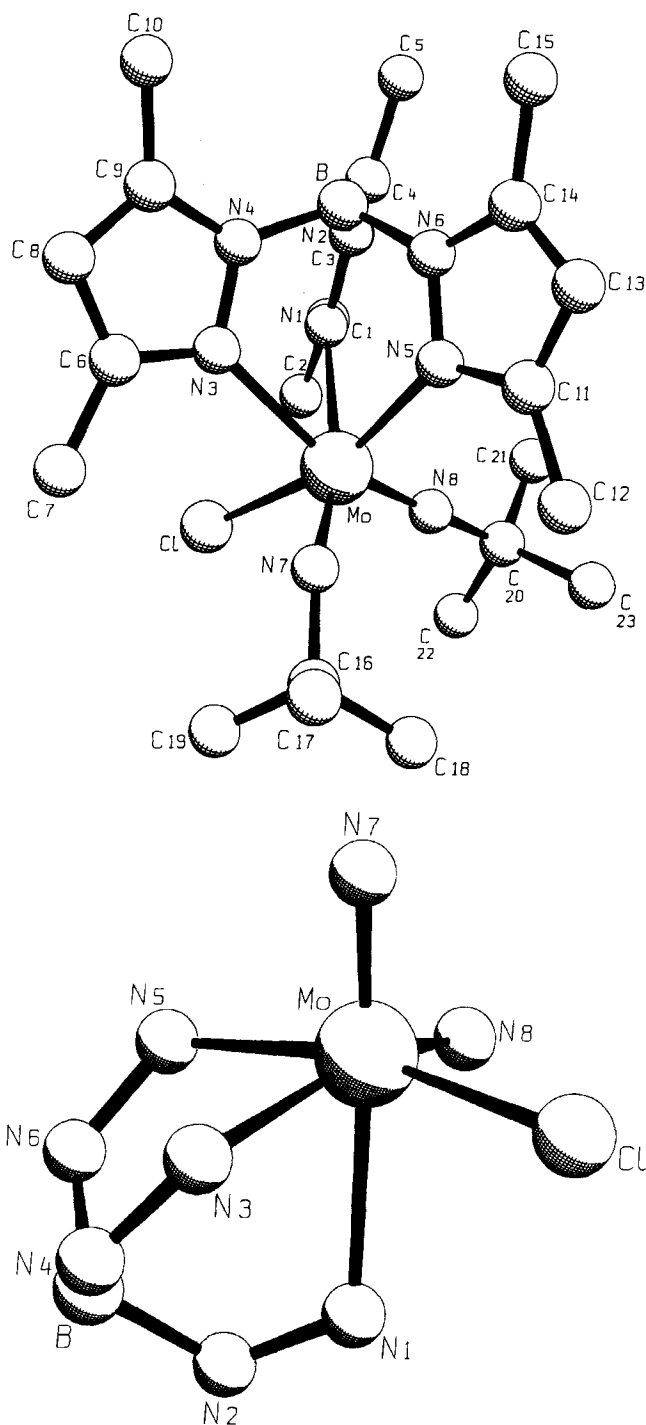


Abb. 1. Molekülstruktur von **11** im Kristall. Gesamtansicht und Detail des Koordinationspolyeders. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Mo–N(1) 2.472(3), Mo–N(3) 2.321(3), Mo–N(5) 2.201(3), Mo–N(7) 1.746(3), Mo–N(8) 1.739(3), N(1)–N(2) 1.369(5), N(3)–N(4) 1.385(5), N(5)–N(6) 1.371(4), N(2)–B 1.533(6), N(4)–B 1.523(6), N(6)–B 1.517(6), N(7)–C(16) 1.474(5), N(8)–C(20) 1.445(6); Mo–N(8)–C(20) 178.5(3), Mo–N(7)–C(16) 154.8(3), N(7)–Mo–N(8) 105.4(2), Cl–Mo–N(7) 91.9(1), Cl–Mo–N(8) 96.7(1), N(3)–Mo–N(8) 160.1(1), N(1)–Mo–N(7) 166.5(1), Cl–Mo–N(5) 163.0(1); Σ° N(1) 357.2, N(3) 359.9, N(5) 360.0

ren mit KTp^* zu neuen diamagnetischen Verbindungen $[Tp^*W(NMes)_2Cl]$ (**12b**) und $[Tp^*W(NSO_2Ph)_2Cl]$ (**12c**). Während **12a** und **12c** die für d^0 -Diimidowolfram-Kom-

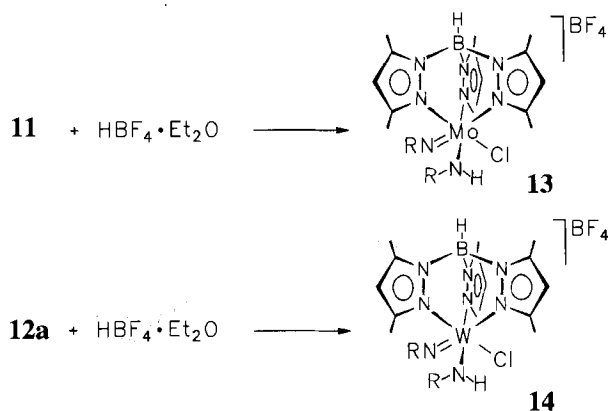
plexe charakteristische dunkelgelbe Farbe besitzen, überascht der *N*-Aryl-substituierte Vertreter **12b** durch seine blaugrüne Farbe als Feststoff. Untypisch ist auch seine Löslichkeit mit blaugrüner, im Durchlicht roter Farbe im unpolaren Solvens Hexan. Dennoch sind alle spektroskopischen Daten in Einklang mit einer diamagnetischen d^0 -Verbindung mit κ^3 -gebundenem Tripodliganden. Spektroskopisch läßt sich belegen, daß die *endo*-ständigen Methylgruppen des tripodalen Liganden auf Lücke mit den *ortho*-ständigen Methylsubstituenten der Mesitylgruppen stehen. Durch diese Verzahnung ist die freie Drehbarkeit um die *N*-C(*ipso*)-Achse aufgehoben. Sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die *ortho*- und *meta*-Positionen der Mesitylgruppen chemisch inäquivalent. Auf der Suche nach Erklärungen für die Farbigkeit von **12b** wurden von uns die metallorganischen Analoga $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)^[35] synthetisiert. Sie fallen farblich in der gleichen Weise aus dem Rahmen. Wir vermuten, daß in beiden Fällen ein $\text{L} \rightarrow \text{M}$ -Charge-Transfer-Phänomen^[37] des in Konjugation zur $\text{M}=\text{N}$ -Bindung stehenden elektronenreichen Aromaten für die Lichtabsorption verantwortlich ist. Diese Beobachtung fördert zu eingehenderen Untersuchungen der UV-Spektren Donor- und Akzeptor-substituierter *N*-Arylimidokomplexe der genannten Typen auf.

Der nucleophile Charakter des Imidoliganden

Die duale Beziehung zwischen elektrophilem Carben- und nucleophilen Alkylidenliganden findet ein Pendant in Nitren- bzw. Imidokomplexen. Templeton et al. stellten zwei niedervalente, kationische Carbonyl(nitren)-Komplexe $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{NR})(\text{CO})_2]\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{Ph}, t\text{Bu}$) vor, deren Stickstoffatom bei der Reaktion mit H^- elektrophilen Charakter offenbart^[25b]. Die höhervalenten Komplexe **10–13** sollten dagegen nucleophilen Charakter am Stickstoffatom aufweisen. Diese Annahme ließ sich durch Protonierung des Imidoliganden bestätigen. In einem Lösungsmittelgemisch $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ lassen sich durch Zugabe von $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ die beiden kationischen Amido(imido)-Komplexe $[\text{Tp}^*\text{M}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NH}t\text{Bu})\text{Cl}]\text{BF}_4$ ($\text{M} = \text{Mo}$ **13**, W **14**) in nahezu quantitativer Ausbeute fällen. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren weisen das erwartete 1:1:1-Muster dreier inäquivalenter Pyrazolrings auf (C_1 -Symmetrie). Im IR-Spektrum findet sich eine Absorptionsbande bei ca. 3230 cm^{-1} , die der Streckschwingung $\nu(\text{N}-\text{H})$ zugeordnet wird. Die Verbindungen **13** und **14** enthalten exakt ein Äquivalent THF im Kristallgitter. Das Solvens läßt sich bei $40^\circ\text{C}/10^{-3} \text{ mbar}$ nicht entfernen und ist vermutlich über eine Wasserstoffbrücke an die Amidoeinheit gebunden. Dies mag als ein Indiz gewertet werden, daß das Proton des Amidoliganden in diesen kationischen Komplexen eine relativ hohe Acidität besitzt.

Synthese von $[\text{Tp}^*\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ (**15**)

Die zu $[\text{Tp}^*(*)\text{M}(\text{O})_3]$ ($\text{M} = \text{Tc}, \text{Re}$)^[21,22] isoelektronischen Imidokomplexe $[\text{Tp}^*(*)\text{M}(\text{NR})_3]$ sind unbekannt. In einem κ^3 -Komplex $[\text{Tp}^*\text{Re}(\text{NR})_3]$ wäre mit einer durchschnittlichen $\text{Re}-\text{N}$ -Bindungsordnung von nur 2 pro Imidoligand



zu rechnen. Um dem Diktat der 18-VE-Regel gerecht zu werden, könnte das Molekül dem im Vergleich zu Oxoliganden starken π -Donorvermögen der Imidoliganden nachgeben und zwei Pyrazolrings aus der Koordination entlassen. Unsere Versuche zur Synthese eines Komplexes $[\text{Tp}^*\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_3]$ aus $[\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_3\text{Cl}]$ und KTp^* führten zu einem Reaktionsgemisch, in dem der Pyrazolylkomplex $[\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_3(3,5-\text{Me}_2\text{pz})]$ spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Es scheint, daß das Bindungsvermögen des Imido-ylfragments $[\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_3]^+$ nicht prädestiniert für die Aufnahme eines 6-Elektronen-Donorliganden ist. Aus diesem Grund widmeten wir uns der Reaktion des elektronenärmeren Diimidokomplexes $[\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_3]$ und isolierten einen kationischen Komplex $[\text{Tp}^*\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}]\text{Cl}$, der sich durch nachträgliche Umfällung mit NH_4PF_6 in das Salz $[\text{Tp}^*\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ (**15**) überführen ließ. Das Kation von **15** ist isovalenzelektronisch zum neutralen Wolframkomplex **12** und zu der strukturell charakterisierten Molybdänverbindung **11**. Diese Befunde sprechen dafür, daß auf ähnliche Weise auch ein kationischer Komplex $[\text{Cp}^*\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$, isoelektronisch zu $[\text{Cp}^*\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}]$ ^[5] darstellbar sein sollte.

Vergleichende Diskussion spektroskopischer Daten

^{13}C -NMR Spektren: Als Kriterium für die Abschätzung der $\text{M}-\text{N}$ -Bindungsordnung von *tert*-Butylimido-Komplexen wurde die Differenz $\Delta\delta$ der chemischen Verschiebung des quartären α -C-Atoms und des β -C-Atoms $[\delta[\text{NC}(\text{CH}_3)_3]]$ vorgeschlagen^[38]. Der Grad der Abschirmung des α -C-Atoms gegenüber β -C ist ein relatives Maß für die durch das Metallzentrum induzierte Elektronendichte am α -C-Atom. Die $\Delta\delta$ -Werte können als spektroskopische Sonde für die Ladungsdichte am Metallzentrum dienen, sofern Anisotropieeffekte benachbarter Liganden den induktiven Effekt nicht überlagern. Die hier vorgestellte Serie von *tert*-Butylimido-Komplexen bietet in dieser Hinsicht ideale Voraussetzungen, da Anisotropieeffekte der verankerten Pyrazolyliganden sich in allen Verbindungen gleich auswirken. In Tab. 2 sind $\Delta\delta$ -Werte aufgelistet. Innerhalb einer Gruppe nehmen die Werte von $\text{V} \rightarrow \text{Ta}$ bzw. $\text{Cr} \rightarrow \text{W}$ kontinuierlich ab. Ein Vergleich beider Gruppen zeigt, daß in den Monoimidokomplexen der 5. Gruppe die $\text{M}-\text{N}$ -Bindungsordnung generell etwas höher ist als bei den Diimidokomplexen

der 6. Gruppe. Diese Betrachtung lehrt uns, daß die Fähigkeit der Metallzentren zur Ausbildung von π -Akzeptorbindungen (π -Acidität) von der Gesamtzahl der π -Donorliganden stärker abhängt als von der formalen Oxidationsstufe. Die drastische Abnahme der Elektronendichte am Metallzentrum in den kationischen Verbindungen läßt sich durch hohe $\Delta\delta$ -Werte von **13–15** belegen. Sie liegen in der Größenordnung der Komplexe aus der 4. Periode.

Tab. 2. $\Delta\delta$ -Werte von *tert*-Butylimido-Komplexen. $C_\alpha = \text{NC}(\text{CH}_3)_3$, $C_\beta = \text{NC}(\text{CH}_3)_3$, $\Delta\delta = \delta(C_\alpha) - \delta(C_\beta)$

Verbindung	$\delta(C_\alpha)$	$\delta(C_\beta)$	$\Delta\delta$
[Tp*V(NtBu)Cl ₂] 7	85.72	29.66	56.06
[Tp*Nb(NtBu)Cl ₂] 8	70.24	29.49	40.75
[Tp*TaN(NtBu)Cl ₂] 9	66.24	31.68	34.56
[Tp*Cr(NtBu) ₂ Cl] 10	82.52	30.05	52.47
[Tp*Mo(NtBu) ₂ Cl] 11	72.68	29.76	42.92
[Tp*W(NtBu) ₂ Cl] 12a	68.64	31.48	37.16
[Tp*Mo(NtBu)(NHtBu)Cl]BF ₄ 13	80.94	29.45	51.49
[Tp*W(NtBu)(NHtBu)Cl]BF ₄ 14	74.74	30.69	44.05
[Tp*Re(NtBu) ₂ Cl]PF ₆ 15	81.28	29.14	52.14

Tab. 3. M–O-Valenzschwingungen (IR, KBr, Nujol)

Verbindung	$\nu(\text{M}=\text{O})$
[Tp*Nb(O)Cl ₂] 1	936 vs
[Tp*TaN(O)Cl ₂] 2	932 vs
[Tp*Mo(O) ₂ Cl] 3	928 vs, 898 vs
[Tp*W(O) ₂ Cl] 4	946 vs, 907 vs
[Tp*Re(O) ₃] [22a]	940 s, 920 vs, 910 vs

IR- und Massenspektren: In Organoimido-Komplexen mit einer nahezu linearen Bindungsachse $\text{M}=\text{N}-\text{C}$ kommt es typischerweise zu einer starken Kopplung der $\nu(\text{M}=\text{N})$ - und $\nu(\text{N}-\text{C})$ -Schwingungsmoden, was die eindeutige Zuordnung der Kombinationsschwingungen $\nu(\text{M}=\text{N}-\text{C})$ erschwert^[26]. Im Erwartungsbereich für $\nu(\text{M}=\text{N}-\text{C}_{\text{alkyl}})$ 1190–1300 cm^{-1} sind darüber hinaus Fingerprintbanden der *tert*-Butylgruppe und des Tripodliganden zu erwarten. Erst der direkte Vergleich mit den isostrukturellen Oxo-komplexen **1–4** erlaubt eine Zuordnung charakteristischer Gruppenfrequenzen (vgl. Experimententeil). Die Streck-schwingungen $\nu(\text{M}=\text{O})$ sind in Tab. 3 aufgeführt. Die Valenzschwingungen $\nu(\text{B}-\text{H})$ werden im Bereich 2535–2570 cm^{-1} beobachtet und damit ca. 70–100 Wellenzahlen verschoben gegenüber dem anionischen Liganden im KTp* (2436 cm^{-1})^[39]. Dies deutet auf einen hohen kovalenten M–N-Bindungsanteil hin, wobei durch Einbindung der Metalloylfragmente $[\text{M}(\text{O})_n\text{X}_m]^+$ oder $[\text{M}(\text{NR})_n\text{X}_m]^+$ in das Käfigmolekül die negative Ladungsdichte am Borat stark herabgesetzt wird. Im Einklang mit hohen kovalenten Bindungsanteilen stehen auch die EI-Massenspektren. Trotz der teilweise extrem hohen Schmelz- und Zersetzungspunkte werden fast ausnahmslos die Molekül-Ionen gefun-

den. Die als Vorstufen dienenden Pyridinkomplexe liefern dagegen unter vergleichbaren Bedingungen lediglich Signale stark fragmentierter Molekül-Einheiten.

Ausblick

d-Metall-Säuren vom Typ $[\text{M}(\text{Y})_n\text{Cl}_m]_x$ ($\text{Y} = \text{O}, \text{NR}$, $\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}$) oder ihre Addukte mit Lewis-Basen lassen sich durch Reaktion mit dem Kaliumsalz des Tripodliganden Tp* in eine Serie chlorfunktioneller Hydridotris(pyrazolyl)borato-Komplexe überführen. Die neuen Verbindungen sind gut löslich in organischen Medien, sie enthalten als Reaktionszentrum eine d⁰-Metalloyl-Einheit $[\text{Tp}^{(*)}\text{M}(\text{O})_x]^{n+}$ oder $[\text{Tp}^{(*)}\text{M}(\text{NR})_x]^{n+}$, und sie verfügen über spektroskopische Sonden in Gestalt der C(3)-ständigen Methylgruppen. Eine interessante Folgechemie dieser Schlüsselverbindungen läßt sich prognostizieren, zumal sie strukturell und elektronisch verwandt mit Komplexen $[\text{Cp}^{(*)}\text{M}(\text{O})_x]^{n+}$ bzw. $[\text{Cp}^{(*)}\text{M}(\text{NR})_x]^{n+}$ sind.

Diese Arbeit wurde durch den SFB 347 gefördert. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung. Herrn Prof. H. Werner danken wir für die Förderung dieser Arbeiten und Frau S. Schmidt für experimentelle Mitarbeit im Rahmen eines Praktikums. Unser Dank richtet sich außerdem an Frau R. Schedel, Frau U. Neumann und Herrn C. P. Kneis für die Durchführung von Elementaranalysen, an Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrach für die Aufnahme der Massenspektren sowie Herrn Dr. Buchner und Frau M.-L. Schäfer für die Aufnahme einiger NMR-Spektren. Die kristallographische Arbeit wurde durch die South African Foundation for Research Development und die University of Natal gefördert.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden in heiß zusammengesetzten und im Ölpumpenvakuum (ca. 10^{-2} mbar) abgekühlten Glasapparaturen unter nachgereinigtem Argon (Trocknung mit P₄O₁₀-Granulat) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden absolutiert und anschließend über aktiviertem Molekularsieb (Fluka 3 Å bzw. 4 Å) aufbewahrt. – Schmelz- und Zersetzungspunkte: Differential-Thermoanalyse mit Thermal-Analyser TA 9000 der Firma duPont oder Schmelzpunktapparatur Büchi-SMP 20 (Angaben ohne Thermometerkorrektur). – NMR: 25°C, Jeol FX 90Q, Bruker AC 200 oder Bruker AMX 400, als Standard dienten die Restprotonensignale der deuterierten Lösungsmittel (CDCl₃; $\delta = 7.24/77.0$, C₆D₆ 7.15/128.0). Alle ¹³C-NMR-Spektren sind ¹H-Breitband-entkoppelt. Die Zuordnung wurde im Zweifelsfall durch DEPT-Messungen untermauert. – IR: Bruker IFS 25 oder Perkin-Elmer 283. – EI-MS: Finnigan MAT 90, die m/z-Werte beziehen sich auf die Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit. Das Isotopenmuster der Molekül- und Fragmentpeaks ist in Einklang mit deren Elementarzusammensetzung und der natürlichen Isotopenverteilung (Berechnung über das Simulationsprogramm PC 8086 von Finnigan). Angegeben ist jeweils das höchste Signal des Isotopenmusters. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Würzburg. – Die Probenvorbereitung für die Spektroskopie und CHN-Analyse sowie die Einwaage von extrem luftempfindlichen Ausgangsverbindungen erfolgte in einer Glovebox MB 150 BG-I der Firma Braun.

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert: KTp*^[39], $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]_x$ ^[40], $[\text{WO}_2\text{Cl}_2]_x$ ^[40], $[\text{NbOCl}_3]_x$ ^[41], $[\text{TaOCl}_3]_x$ ^[42], $[\text{V}(\text{NtBu})\text{Cl}_3]_x$ ^[27], $[\text{Cr}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_2]_x$ ^[28],

[Mo(NtBu)₂Cl₂]^[43], [W(NtBu)₂Cl₂(py)₂]^[44a], [W(NMes)₂Cl₂(dme)] (Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl)^[35], [W(NSO₂Ph)₂Cl₂]_x^[36], [Re(NtBu)₂Cl₃]^[44b].

Zuordnung der Pyrazolysignale: C-3 bzw. 3-CH₃ sind dem Metallzentrum zugewandt^[18].

Dichlorooxo[tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)hydridoborato]niob(V) (1): Die gelbe Lösung von 6.5 g (30.0 mmol) [NbOCl₃]_x in 80 ml MeCN wird auf -30°C abgekühlt und mit 10.6 g (31.0 mmol) KTp* versetzt. Die Suspension wird nach Erwärmung auf Raumtemp. 30 min gerührt und das ausgefallene Rohprodukt über eine mit ca. 10 g Celite beschickte Glassinterfritte abgetrennt, mit 2 × 10 ml Acetonitril gewaschen und i.Vak. getrocknet. Durch mehrfache Extraktion mit 200 ml siedendem CH₂Cl₂ wird das reine, hellgelbe Produkt von der Fritte in die Destillationsvorlage übergeführt. Die gesammelten Extrakte werden auf ca. 5 ml eingengt, und die Fällung des kristallinen Produkts wird durch Zugabe von 25 ml Acetonitril bei -10°C vervollständigt. Der hellgelbe Feststoff wird abfiltriert, mit 2 × 5 ml Acetonitril gewaschen und im Hochvakuum bei 130°C getrocknet. Ausb. 10.25 g (72%) hellgelbes Kristallpulver, Schmp. 336–338°C (Zers.). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3116 cm⁻¹ w v(C-H_{pz}), 2556 m v(B-H), 1540 s v(C=N_{pz}), 1444 s, 1416 s, 1388 m, 1356 m, 1200 s, 1072 s, 1044 m, 936 vs v(Nb=O), 808 m, 688 m, 652 m, 340 m v(Nb-Cl). – ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 2.27/2.28/2.47/2.57 (s, 6H/s, 3H/s, 3H/s, 6H; pz-CH₃), 5.71/5.75 (s, 1H/s, 2H; 4-H). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 25°C): chemisch inäquivalente Pyrazolylringe A und B wie 2:1; δ = 12.39 (B)/12.80 (A) [5-CH₃], 14.88 (B)/15.53 (A) [3-CH₃], 107.32 (A)/107.49 (B) [C-4], 4.24 (B)/146.59 (A) [C-3], 153.90 (B)/154.33 (A) [C-5]. – EI-MS, *m/z* (%): 476 [M⁺] (60), 461 [M⁺ - CH₃] (14), 440 [M⁺ - Cl] (10). – C₁₅H₂₂BCl₂N₆NbO (477.0): ber. C 37.77, H 4.65, N 17.62; gef. C 37.85, H 4.74, N 17.28.

Dichlorooxo[tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)hydridoborato]tantal(V) (2): Eine Suspension von 712 mg (2.28 mmol) [TaOCl₃]_x in 8 ml DMF wird auf -60°C gekühlt und mit 769 mg (2.28 mmol) KTp* versetzt. Innerhalb von 2 h läßt man die farblose Suspension auf 20°C erwärmen und rührt noch weitere 60 min bei Raumtemp. Daraufhin wird das Reaktionsgemisch mit 30 ml Et₂O versetzt und das ausgefallene Rohprodukt auf einer mit ca. 2 g Celite beschickten Glassinterfritte gesammelt. Durch mehrfache Extraktion mit 60 ml siedendem CH₂Cl₂ wird das farblose Produkt von der Fritte in die Destillationsvorlage übergeführt. Die gesammelten Extrakte werden abgedampft und nacheinander mit 2 × 5 ml MeCN (0°C) und 2 × 5 ml Et₂O gewaschen. Zur Entfernung letzter Spuren von anhaftendem DMF wird das farblose Produkt bei 160°C/10⁻⁴ mbar getrocknet. Ausb. 876 mg (68%), Schmp. >320°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3136 cm⁻¹ w v(C-H_{pz}), 2560 m v(B-H), 1540 s v(C=N_{pz}), 1448 s, 1416 s, 1388 s, 1356 s, 1192 s, 1080 s, 1044 m, 932 vs v(Ta=O), 852 s, 808 s, 682 m, 636 m, 465 w, 386 w, 367 w, 327 m v(Ta-Cl). – ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 2.38/2.57/2.71 (s, 9H/s, 3H/s, 6H; pz-CH₃), 5.84/5.90 (s, 1H/s, 2H; 4-H). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 25°C): chemisch inäquivalente Pyrazolylringe A und B wie 2:1; δ = 12.37 (B)/12.80 (A) [5-CH₃], 15.04 (B)/15.81 (A) [3-CH₃], 107.81 (A)/107.88 (B) [C-4], 144.36 (B)/146.95 (A) [C-3], 154.48 (B)/155.23 (A) [C-5]. – EI-MS, *m/z* (%): 564 [M⁺] (64), 528 [M⁺ - Cl] (66). – C₁₅H₂₂BCl₂N₆OTa (565.0): ber. C 31.89, H 3.92, N 14.87; gef. C 31.45, H 3.81, N 14.56.

Chlorodioxo[tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)hydridoborato]molybdän(VI) (3): Die klare Lösung von 3.59 g (18.05 mmol) [MoO₂Cl₂]_x in 40 ml THF wird auf -30°C gekühlt und mit 6.38 g (18.95 mmol) KTp* versetzt. Nach Erwärmen auf Raum-

temp. wird die Suspension noch weitere 1.5 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt, der gelbe Rückstand mit 60 ml Acetonitril digeriert und auf einer mit ca. 10 g Celite beschickten Glassinterfritte gesammelt. Durch mehrfache Extraktion mit siedendem Dichlormethan wird das Produkt von der Fritte in eine Destillationsvorlage extrahiert. Die Lösung wird stark eingengt und zur vollständigen Fällung des gelben Feststoffs mit 50 ml Acetonitril versetzt. Nach Filtrieren und Waschen mit 2 × 30 ml Diethylether wird das hellgelbe, feinkristalline Produkt bei 80°C/10⁻³ mbar getrocknet. Ausb. 7.49 g (90%), Schmp. 277–278°C. – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3146 cm⁻¹ w v(C-H_{pz}), 2547 w v(B-H), 1542 s v(C=N_{pz}), 1445 s, 1415 s, 1388 s, 1380 s, 1366 s, 1205 s, 1181 s, 1072 s, 1043 m, 928 vs und 898 vs v(Mo=O), 874 m, 809 m, 785 w, 684 w, 636 w, 470 w, 394 w, 341 m v(Mo-Cl). – ¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 2.34/2.36/2.61/2.65 (s, 3H/s, 6H/s, 3H/s, 6H; pz-CH₃), 5.84 (s, br 3H, 4-H). – ¹³C-NMR (50.33 MHz, CDCl₃, 25°C): chemisch inäquivalente Pyrazolylringe A und B wie 2:1; δ = 12.37 (A)/12.83 (B) [5-CH₃], 14.61 (B)/15.13 (A) [3-CH₃], 107.27 (A)/107.41 (B) [C-4], 144.39 (A)/146.45 (B) [C-3], 153.21 (B)/153.74 (A) [C-5]. – EI-MS, *m/z* (%): 462 [M⁺] (13), 426 [M⁺ - Cl] (95), 366 [M⁺ - Me₂pz] (100). – C₁₅H₂₂BClMoN₆O₂ (460.6): ber. C 39.12, H 4.82, N 18.25; gef. C 39.30, H 4.80, N 18.25.

Chlorodioxo[tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)hydridoborato]wolfram(VI) (4): 19.3 g (67.3 mmol) [WO₂Cl₂]_x werden mit 11.3 g (33.8 mmol) KTp* bei -40°C in 200 ml THF zur Reaktion gebracht. Die graublau Suspension wird nach Erwärmen 2 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend vollständig eingedampft. Der olivgrüne Rückstand wird in 50 ml Acetonitril suspendiert, auf einer mit ca. 20 g Celite beschickten Glassinterfritte gesammelt und das Rohprodukt mit 3 × 20 ml Acetonitril gewaschen, bis der größte Teil an blauen Verunreinigungen entfernt ist. Durch diskontinuierliche Extraktion mit siedendem Dichlormethan wird das Produkt von der Fritte in die Destillationsvorlage übergeführt. Das stark eingengte Extrakt wird mit 100 ml Acetonitril versetzt, der ausgefällte, farblose Feststoff abfiltriert, mehrmals mit Diethylether gewaschen und bei 140°C/10⁻³ mbar getrocknet. Ausb. 16.5 g (89%, bezogen auf KTp*), Schmp. 377°C (Zers.). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3147 cm⁻¹ w v(C-H_{pz}), 2552 w v(B-H), 1544 s v(C=N_{pz}), 1446 vs, 1415 s, 1390 s, 1381 s, 1365 s, 1206 s, 1180 s, 1074 s, 1045 s, 946 vs und 907 vs v(W=O), 859 m, 806 m, 785 m, 685 m, 637 m, 471 w, 382 w, 340 m v(W-Cl). – ¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 2.24/2.26/2.58 (s, 3H/s, 6H/s, 9H; pz-CH₃), 5.77/5.80 (s, 2H/s, 1H; 4-H). – ¹³C-NMR (50.33 MHz, CDCl₃, 25°C): chemisch inäquivalente Pyrazolylringe A und B wie 2:1; δ = 12.37 (A)/12.87 (B) [5-CH₃], 14.83 (A)/15.62 (B) [3-CH₃], 107.80 (A)/107.89 (B) [C-4], 144.64 (A)/146.85 (B) [C-3], 154.38 (B)/154.57 (A) [C-5]. – EI-MS, *m/z* (%) = 548 [M⁺] (22), 512 [M⁺ - Cl] (88), 451 [M⁺ - Me₂pz] (100). – C₁₅H₂₂BClN₆O₂W (548.5): ber. C 32.85, H 4.04, N 15.32; gef. C 33.11, H 4.27, N 15.18.

(tert-Butylimido)trichlorobis(pyridin)niob(V) (5): Die blaßgelbe Lösung von 5.10 g (18.9 mmol) NbCl₅ in 60 ml CH₂Cl₂ wird auf -40°C gekühlt und innerhalb von 10 min mit 4.14 g (56.6 mmol) tBuNH₂ in 10 ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach Aufwärmen auf 20°C wird die gelbe Lösung noch weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend bei 0°C mit 2.99 g (37.8 mmol) Pyridin versetzt, wobei ein voluminöser Niederschlag ausfällt. Nach weiteren 15 h bei 20°C wird das Reaktionsgemisch i.Vak. auf 30 ml eingengt, über Celite filtriert und mit 2 × 15 ml CH₂Cl₂/Hexan (1:1) vollständig aus dem Filtrationsrückstand extrahiert. Das klare, gelbe Filtrat wird stark eingengt und zur vollständigen Fällung mit 30 ml Hexan versetzt. Das mikrokristalline Produkt wird abfiltriert und bei 60°C/10⁻³ mbar getrocknet. Ausb. 7.63 g (94%) gelbes Kristallpul-

ver, Schmp. 160°C (Zers.). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1608 cm⁻¹ m, 1600 m, 1460 s, 1444 vs, 1376 m, 1360 m, 1244 s v(Nb=N–C), 1220 s, 1068 s, 1044 m, 1016 m, 1008 m, 761 m, 756 m, 697 s, 635 w, 622 w, 562 w, 326 sh v(Nb–Cl). – ¹H-NMR (89.55 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 1.43 [s, 9H, C(CH₃)₃], 7.35 (m, 4H, 3-H_{py}), 7.42 (m, 2H, 4-H_{py}), 8.94 (m, 4H, 2-H_{py}). – ¹³C-NMR (22.49 MHz, CDCl₃, 25°C): chemisch inäquivalente Pyridinringe 1:1; δ = 29.19 [C(CH₃)₃], 70.91 [C(CH₃)₃], 124.02/124.32 [C-3_{py}], 138.10/139.86 [C-4_{py}], 150.89/152.46 [C-2_{py}]. – C₁₄H₁₉Cl₃N₃Nb (428.6): ber. C 39.23, H 4.47, N 9.80; gef. C 38.00, H 4.48, N 9.36.

(*tert*-Butylimido)trichlorobis(pyridin)tantal(V) (6): Eine Lösung von 3.90 g (10.9 mmol) TaCl₅ in 60 ml CH₂Cl₂ wird auf –40°C gekühlt und innerhalb von 10 min mit 2.39 g (32.6 mmol) *t*BuNH₂ in 10 ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach Aufwärmen auf 20°C wird die blaßgelbe, leicht trübe Lösung noch weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend bei 0°C mit 1.76 ml (27.3 mmol) Pyridin versetzt. Bei 20°C fällt innerhalb von 15 h ein farbloser Niederschlag aus, der nach Eindampfen des Reaktionsgemisches auf 30 ml über eine mit Celite beschickte Glassinterfritte abgetrennt wird. Der Filtrationsrückstand wird mit 2 × 10 ml CH₂Cl₂/Hexan (1:1) gewaschen. Das klare, hellgelbe Filtrat wird stark eingeeengt und zur vollständigen Fällung mit 20 ml Hexan versetzt. Das mikrokristalline Produkt wird abfiltriert und bei 60°C/10⁻³ mbar getrocknet. Ausb. 4.94 g (88%) hellgelbes Kristallpulver, Schmp. 143–145°C (Zers.). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1608 cm⁻¹ s, 1488 s, 1460 vs, 1444 vs, 1376 s, 1356 m, 1284 vs v(Ta=N–C), 1220 s, 1152 w, 1068 s, 1044 s, 1016 m, 1008 m, 762 m, 748 m, 694 m, 688 m, 635 w, 623 w, 562 w, 434 w, 422 w, 326 sh v(Ta–Cl). – ¹H-NMR (89.55 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 1.36 [s, 9H, C(CH₃)₃], 7.42 (m, 4H, 3-H_{py}), 7.90 (m, 2H, 4-H_{py}), 8.99 (m, 4H, 2-H_{py}). – ¹³C-NMR (22.49 MHz, CDCl₃, 25°C): chemisch inäquivalente Pyridinringe 1:1; δ = 31.49 [C(CH₃)₃], 66.16 [C(CH₃)₃], 124.24/124.53 [C-3_{py}], 138.40/140.14 [C-4_{py}], 151.16/152.70 [C-2_{py}]. – C₁₄H₁₉Cl₃N₃Ta (516.6): ber. C 32.54, H 3.71, N 8.13; gef. C 31.26, H 3.97, N 7.75.

(*tert*-Butylimido)dichloro[tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)hydridoborato]vanadium(V) (7): Eine Lösung von 560 mg (2.45 mmol) [V(N*t*Bu)Cl₃], in 25 ml THF wird bei –40°C mit 823 mg (2.45 mmol) KTp* versetzt. Während des Aufwärmens auf –10°C färbt sich die anfangs braungelbe Reaktionslösung orangebraun. Nach weiteren 90 min bei Raumtemp. erhält man schließlich eine gelbgrüne Lösung, die vollständig eingedampft wird. Der Rückstand wird mit einem Gemisch aus 10 ml Benzol und 25 ml Diethylether aufgenommen, die Lösung über eine mit ca. 2 g Celite beschickte Glassinterfritte filtriert und stark eingeeengt. Das Konzentrat wird mit 30 ml Hexan überschichtet und bei 6°C der Kristallisation überlassen. Der olivfarbene, mikrokristalline Feststoff wird abfiltriert und bei 40°C/10⁻³ mbar getrocknet. Die Mutterlösung wird eingedampft und der Rückstand mit wenig Acetonitril aufgenommen. Bei –30°C wird eine 2. Fraktion des olivfarbenen Produkts erhalten. Gesamtausbeute 673 mg (56%), Schmp. 243°C (Zers.). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3115 cm⁻¹ w v(C–H_{pz}), 2537 m v(B–H), 1539 m v(C=N_{pz}), 1446 s, 1412 s, 1360 s, 1207 vs v(V=N–C), 1064 s, 1038 s, 981 m, 855 m, 796 m, 698 s, 646 m, 571 w, 468 w, 380 w, 330 m v(V–Cl). – ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 1.74 [s, 9H, C(CH₃)₃], 2.23/2.27/2.37/2.51 (s, 3H/s, 6H/s, 3H/s, 6H; pz-CH₃), 5.61/5.71 (s, 1H/2, 2H; 4-H). – ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 25°C): chemisch inäquivalente Pyrazolyrlinge A und B wie 2:1; δ = 12.26 (B)/12.76 (A) [5-CH₃], 14.75 (B)/16.94 (A) [3-CH₃], 29.66 [C(CH₃)₃], 85.72 [C(CH₃)₃], 106.38 (A)/107.71 (B) [C-4], 141.59 (B)/143.84 (A) [C-3], 150.68 (A)/152.40 (B) [C-5]. – EI-MS, *m/z* (%): 488 [M⁺] (0.5), 453 [M⁺ – Cl] (39), 362 [M⁺ – 2 Cl – C₄H₉] (100). – C₁₉H₃₁BCl₂N₇V (490.2): ber. C 46.56, H 6.38, N 20.00; gef. C 46.81, H 6.63, N 20.10.

(*tert*-Butylimido)dichloro[tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)hydridoborato]niob(V) (8): Eine Lösung von 8.2 g (19.0 mmol) 2 in 50 ml Acetonitril wird auf –40°C gekühlt und mit 6.83 g (20.0 mmol) KTp* versetzt. Das gelbe Reaktionsgemisch wird in 30 min auf Raumtemp. erwärmt. Nach weiteren 4 h bei 20°C wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der gelbe Rückstand mit 60 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und die Lösung über eine Glassinterfritte mit Celite filtriert. Das Filtrat wird vollständig eingedampft und das gelbe Rohprodukt aus 25 ml Acetonitril bei –30°C kristallisiert. Ausb. 9.31 g (92%) gelbe Kristalle, Schmp. 306°C (Zers.). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3133 cm⁻¹ w v(C–H_{pz}), 2540 m v(B–H), 1546 vs v(C=N_{pz}), 1449 vs, 1415 vs, 1383 s, 1360 s, 1231 vs v(Nb=N–C), 1198 vs, 1142 w, 1131 w, 1118 w, 1069 vs, 1043 s, 980 m, 867 w, 851 s, 811 s, 796 s, 782 m, 774 s, 692 m, 656 w, 647 s, 697 m, 564 m, 541 w, 463 m, 388 w, 359 w, 314 sh v(Nb–Cl). – ¹H-NMR (89.55 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 1.57 [s, 9H, C(CH₃)₃], 2.35/2.54/2.60 (s, 9H/s, 3H/s, 6H; pz-CH₃), 5.76/5.84 (s, 1H/s, 2H; 4-H). – ¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl₃, 25°C): chemisch inäquivalente Pyrazolyrlinge A und B wie 2:1; δ = 12.42 (B)/12.88 (A) [5-CH₃], 14.68 (B)/16.40 (A) [3-CH₃], 29.49 [C(CH₃)₃], 70.24 [C(CH₃)₃], 106.92 (A)/107.47 (B) [C-4], 143.30 (B)/146.07 (A) [C-3], 152.30 (A)/153.25 (B) [C-5]. – EI-MS, *m/z* (%): 531 [M⁺] (27), 416 [M⁺ – CH₃] (65), 495 [M⁺ – Cl] (55), 480 [M⁺ – Cl – CH₃] (100). – C₁₉H₃₁BCl₂N₇Nb (532.1): ber. C 42.89, H 5.87, N 18.43; gef. C 42.83, H 6.25, N 18.85.

(*tert*-Butylimido)dichloro[tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)hydridoborato]tantal(V) (9): Eine Lösung von 4.2 g (8.13 mmol) 3 in 50 ml Acetonitril wird auf –40°C gekühlt und mit 2.87 g (8.54 mmol) KTp* versetzt. Die Suspension wird nach Erwärmung 2 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. vollständig entfernt, der gelbe Rückstand mit 30 ml Toluol aufgenommen und die Suspension weitere 2 h bei 70°C gerührt. Anschließend wird die gelbe Suspension mit 30 ml CH₂Cl₂ versetzt und über eine Glassinterfritte mit Celite filtriert. Das Filtrat wird i. Vak. vollständig eingedampft und das gelbe Rohprodukt aus 15 ml Acetonitril bei –30°C kristallisiert. Ausb. 2.82 g (56%) blaßgelbe Kristalle, Schmp. 304°C (Zers.). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3136 cm⁻¹ w v(C–H_{pz}), 2542 m v(B–H), 1546 vs v(C=N_{pz}), 1451 vs, 1415 vs, 1383 vs, 1357 vs, 1258 vs v(Ta=N–C), 1197 vs, 1140 w, 1132 w, 1069 vs, 1043 s, 980 m, 868 w, 852 s, 811 s, 797 s, 774 m, 733 w, 691 m, 657 w, 592 m, 559 m, 538 w, 465 m, 357 w, 295 sh v(Ta–Cl). – ¹H-NMR (89.55 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 1.50 [s, 9H, C(CH₃)₃], 2.36/2.57/2.66 (s, 9H/s, 3H/s, 6H; pz-CH₃), 5.79/5.88 (s, 1H/s, 2H; 4-H). – ¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl₃, 25°C): chemisch inäquivalente Pyrazolyrlinge A und B wie 2:1; δ = 12.43 (B)/12.93 (A) [5-CH₃], 14.93 (B)/16.93 (A) [3-CH₃], 31.68 [C(CH₃)₃], 66.24 [C(CH₃)₃], 107.41 (A)/107.93 (B) [C-4], 143.30 (B)/146.33 (A) [C-3], 153.41 (A)/153.96 (B) [C-5]. – EI-MS, *m/z* (%): 619 [M⁺] (3), 604 [M⁺ – CH₃] (100). – C₁₉H₃₁BCl₂N₇Ta (620.2): ber. C 36.79, H 5.04, N 15.81; gef. C 37.02, H 5.31, N 15.55.

Bis(*tert*-butylimido)chloro[tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)hydridoborato]chrom(VI) (10): In 30 ml THF werden bei –40°C 520 mg (1.97 mmol) [Cr(N*t*Bu)₂Cl₂] und 662 mg (1.97 mmol) KTp* zusammengefügt. Man läßt die dunkelrote Lösung innerhalb von 1 h aufwärmen und rührt noch 1 weitere Stunde bei 20°C. Das nun rotbraune Reaktionsgemisch wird vollständig eingedampft und mit 50 ml Diethylether/Benzol (2:1) extrahiert. Die burgunderrote Lösung wird abgenommen und erneut stark eingeeengt. Durch Zugabe von 25 ml Hexan wird das Produkt ausgefällt und bei 60°C/10⁻³ mbar getrocknet. Ausb. 780 mg (75%) dunkelroter, kristalliner Feststoff, Schmp. Zers. >143°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3118 cm⁻¹ w v(C–H_{pz}), 2569 m v(B–H), 1545 s v(C=N_{pz}), 1450 s, 1415 s, 1348 s, 1218 s und 1177 s v(Cr=N–C), 1083 sh, 1078 s, 1044 m, 973 w,

839 m, 785 m, 793 sh, 632 m, 451 w, 339 m $\nu(\text{Cr}-\text{Cl})$. – $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.31$ [s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.88/2.11/2.29/2.42 (s, 6H/s, 3H/s, 6H/s, 3H, pz- CH_3), 5.72/5.83 (s, 2H/s, 1H, 4-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): chemisch inäquivalente Pyrazolyllringe A und B wie 2:1; $\delta = 12.32$ (A)/14.16 (B) [5- CH_3], 15.16 (A)/17.07 (B) [3- CH_3], 30.05 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 82.52 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 107.02 (A)/107.14 (B) [C-4], 145.20 (A)/149.35 (B) [C-3], 149.56 (B)/149.63 (A) [C-5]. – EI-MS, m/z (%): 526 [M^+] (4), 491 [$\text{M}^+ - \text{Cl}$] (80), 420 [$\text{M}^+ - 2 \text{C}_4\text{H}_9 - \text{CH}_3$] (100). – $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{BClCrN}_8$ (526.9): ber. C 52.43, H 7.62, N 21.27; gef. C 52.83, H 7.92, N 21.61.

Bis(tert-butylimido)chloro[tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)-hydridoborato]molybdän(VI) (11): Zu einer Lösung von 5.00 g (16.2 mmol) $[\text{Mo}(\text{tBu})_2\text{Cl}_2]$ in 60 ml Acetonitril gibt man bei -30°C 5.44 g (16.2 mmol) festes KTp*. Nach Erwärmung innerhalb von 30 min auf 20°C wird noch weitere 3 h gerührt und schließlich das Lösungsmittel i.Vak. vollständig abgedampft. Der rote Rückstand wird mit 40 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung über Celite filtriert. Aus dem stark eingeeengten Filtrat wird das rote Produkt mit 40 ml Hexan ausgefällt und aus wenig Acetonitril bei -30°C kristallisiert. Rote Kristalle, die bei $130^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar in der Kristallmatrix eingelagertes Acetonitril verlieren. Ausb. 8.10 g (88%), Schmp. 277–278°C. – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3114 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{pz}})$, 2548 m $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1548 s $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{pz}})$, 1452 s, 1414 s, 1384 s, 1373 s, 1234 vs und 1213 vs $\nu(\text{Mo}=\text{N}-\text{C})$, 1193 s, 1075 s, 1065 m, 1044 m, 1033 m, 801 m, 792 s, 769 s, 693 s, 688 w, 650 w, 643 m, 606 w, 592 w, 475 w, 351 w $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$. – $^1\text{H-NMR}$ (89.55 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.46$ [s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.33/2.36/2.43/2.64 (s, 6H/s, 3H/s, 6H, pz- CH_3), 5.71/5.87 (s, 2H/s, 1H, 4-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3 , 25°C): chemisch inäquivalente Pyrazolyllringe A und B wie 2:1; $\delta = 12.49$ (A)/13.40 (B) [5- CH_3], 16.07 (A)/17.45 (B) [3- CH_3], 29.76 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 72.68 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 106.29 (A)/106.52 (B) [C-4], 142.44 (A)/146.02 (B) [C-3], 150.92 (B)/151.16 (A) [C-5]. – EI-MS, m/z (%): 572 [M^+] (40), 557 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$] (100). – $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{BClMoN}_8$ (570.85): ber. C 48.40, H 7.06, N 19.63; gef. C 48.68, H 7.20, N 19.31.

Bis(tert-butylimido)chloro[tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)-hydridoborato]wolfram(VI) (12a): In 40 ml THF werden 2.05 g (3.69 mmol) $[\text{W}(\text{tBu})_2\text{Cl}_2(\text{py})_2]$ gelöst. Die Lösung wird auf -40°C gekühlt und mit 1.24 g (3.69 mmol) KTp* versetzt. Während 30 min wird das Reaktionsgemisch auf 20°C erwärmt, 60 min bei dieser Temp. gehalten und schließlich weitere 30 min auf 50°C erhitzt. Daraufhin wird das Solvens i.Vak. vollständig entfernt, der ockerfarbene Rückstand mit 40 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung über Celite filtriert. Nach Einengen des Filtrats auf 5 ml wird das Produkt mit 30 ml Hexan ausgefällt. Die analysenreine Substanz läßt sich durch Kristallisation aus Acetonitril (-30°C) und anschließende Trocknung bei $110^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar erhalten. Ausb. 1.90 g (78%) beige gelbes Pulver, Schmp. 208°C. – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3117 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{pz}})$, 2547 m $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1547 s $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{pz}})$, 1453 vs, 1415 s, 1384 s, 1374 s, 1355 s, 1266 s und 1225 vs $\nu(\text{W}=\text{N}-\text{C})$, 1210 vs, 1118 m, 1076 s, 1065 m, 1045 m, 1035 s, 980 w, 873 w, 855 m, 815 m, 800 m, 792 s, 770 s, 693 w, 688 w, 649 m, 643 s, 600 w, 587 w, 556 w, 480 w, 349 w $\nu(\text{W}-\text{Cl})$. – $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.34$ [s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.25/2.35/2.38/2.60 (s, 6H/s, 3H/s, 3H/s, 6H, pz- CH_3), 5.67/5.83 (s, 2H/s, 1H, 4-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): chemisch inäquivalente Pyrazolyllringe A und B wie 2:1; $\delta = 12.19$ (A)/13.58 (B) [5- CH_3], 16.01 (A)/16.67 (B) [3- CH_3], 31.48 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 68.64 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], $^2J_{\text{WC}} = 31.2 \text{ Hz}$, 106.84 (A)/107.00 (B) [C-4], 142.53 (A)/146.04 (B) [C-3], 152.15 (B)/152.18 (A) [C-5]. – EI-MS, m/z (%): 658 [M^+] (20), 643 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$] (100). – $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{BClN}_8\text{W}$ (658.7): ber. C 41.94, H 6.12, N 17.01; gef. C 42.22, H 6.26, N 17.35.

Chlorobis(2,4,6-trimethylphenyl)[tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)-hydridoborato]wolfram(VI) (12b): Eine Lösung von 1.14 g (1.87 mmol) $[\text{W}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$ in 20 ml THF wird bei -80°C mit 0.63 g (1.87 mmol) KTp* versetzt. Anschließend wird die rote Lösung 30 min auf 20°C erwärmt und noch 3 h gerührt. Daraufhin wird das Solvens i.Vak. vollständig eingedampft, der olivfarbene bis braune Rückstand mit 20 ml Hexan aufgenommen und die Lösung auf 20 g Alox V aufgetragen. Zunächst werden rotbraune Anteile mit 50 ml Hexan abgetrennt und verworfen. Anschließend wird das blaugrüne Produkt mit 75 ml Hexan/Diethylether (1:1) eluiert. Die blaugrüne Lösung wird i.Vak. stark eingeeengt und bei -30°C der Kristallisation überlassen. Der dunkelgrüne Feststoff wird abfiltriert und bei $80^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar getrocknet. Ausb. 0.92 g (63%), bläulich-olivfarbendes Pulver, Schmp. 208°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3124 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{pz}})$, 2541 m $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1544 s $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{pz}})$, 1448 s, 1416 s, 1368 s, 1340 s, 1320 s und 1288 s $\nu(\text{W}=\text{N}-\text{C}_{\text{ar}})$, 1212 vs, 1076 s, 1044 s, 976 s, 932 m, 855 m, 852 m, 816 m, 724 m, 687 m, 641 m, 307 sh $\nu(\text{W}-\text{Cl})$. – $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.24$ (s, 6H, p- CH_3), 2.15/2.26 (s, 3H/s, 6H; pz- CH_3), 2.36/2.37 (s, 6H/s, 6H; o- CH_3), 2.44/2.82 (s, 3H/s, 6H; pz- CH_3), 5.76/5.80 (s, 2H/s, 1H; 4-H), 6.58/6.83 (s, 2H/s, 2H; m-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): chemisch inäquivalente Pyrazolyllringe A und B wie 2:1; $\delta = 12.52$ (A)/13.03 (B) [5- CH_3], 14.09 (A)/14.57 (B) [3- CH_3], 16.24/19.18/20.61 [2 o- CH_3 /p- CH_3], 106.78 (B)/107.30 (A) [C-4], 127.63/127.88 [m-C], 130.59/132.22/133.57 [2 o-C/p-C], 143.09 (A)/145.19 (B) [C-3], 153.21 [i-C, $^2J_{\text{WC}} = 32.2 \text{ Hz}$], 154.54 (A)/154.31 (B) [C-5]. – EI-MS, m/z (%): 782 [M^+] (100), 649 [$\text{M}^+ - \text{NMe}_2$] (16). – $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{BClN}_8\text{W}$ (782.9): ber. C 50.63, H 5.67, N 14.31; gef. C 50.04, H 5.56, N 14.01.

Chlorobis(phenylsulfonyl)imido[tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)-hydridoborato]wolfram(VI) (12c): 1.98 g (3.50 mmol) $[\text{W}(\text{NSO}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2]_x$ werden mit 1.30 g (3.85 mmol) KTp* in 30 ml 1,2-Dichlorethan bei 60°C gerührt. Die anfangs gelborangefarbene Suspension reagiert in 30 min zu einer roten Lösung, die anschließend mit Hexan bis zur leichten Eintrübung versetzt wird. Der feine Niederschlag an KCl wird über Celite abgetrennt und das Filtrat nach Einengen mit 50 ml Hexan überschichtet. Das ausgefällte kristalline Produkt wird durch Filtration abgetrennt, mit 10 ml Ether gewaschen und bei $120^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar getrocknet. Ausb. 1.50 g (52%), gelber Feststoff, Schmp. 274–276°C. – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3134 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{pz}})$, 3058 w $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{ph}})$, 2568 w $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1544 s $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{pz}})$, 1448 s, 1416 s, 1384 m, 1358 m, 1328 s, 1308 m, 1206 s, 1162 s, 1122 s, 1078 s, 1076 s, 1048 s, 1032 s und 1018 s $\nu(\text{W}=\text{NSO}_2)$, 996 s, 862 m, 816 m, 792 m, 756 m, 728 s, 688 s, 628 s, 618 s, 572 s, 560 s, 490 w, 347 m, 320 w $\nu(\text{W}-\text{Cl})$. – $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 2.24/2.39/2.42/2.49$ (s, 6H/s, 3H/s, 3H/s, 6H; pz- CH_3), 5.62/5.97 (s, 2H/s, 1H; 4-H), 7.27–7.93 (m, 10H, C_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR}$ (50.33 MHz, CDCl_3 , 25°C): chemisch inäquivalente Pyrazolyllringe A und B wie 2:1; $\delta = 12.23$ (A)/12.74 (B) [5- CH_3], 16.08 (B)/16.30 (A) [3- CH_3], 107.97 (A)/108.48 (B) [C-4], 127.54 [o-C], 128.71 [m-C], 132.63 [p-C], 144.33 (A)/146.80 (B) [C-3], 154.75 [C-5], 155.56 [i-C]. – EI-MS, m/z (%): 827 [M^+] (40), 686 [$\text{M}^+ - \text{SO}_2\text{Ph}$] (58). – $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{BClN}_8\text{O}_4\text{S}_2\text{W}$ (826.85): ber. C 39.22, H 3.90; N 13.55; gef. C 39.42, H 3.81, N 13.38.

(tert-Butylamido)(tert-butylimido)chloro[tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)hydridoborato]molybdän(VI)-tetrafluoroborat (13): Eine Lösung von 360 mg (0.63 mmol) 11 in 10 ml THF/ Et_2O (1:1) wird tropfenweise mit 102 mg (0.63 mmol) $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, gelöst in 5 ml Ether, versetzt. Die anfangs burgunderrote Lösung verfärbt sich orangefarben. Nach 20 min bei Raumtemp. wird das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit 10 ml Et_2O gewaschen und bei $40^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar getrocknet. Ausb. 405 mg (88%), orangefarbener Feststoff mit einem Äquivalent THF im Kristallgitter; Zers. $>106^\circ\text{C}$. – IR

(KBr): $\tilde{\nu} = 3124 \text{ cm}^{-1}$ m v(NH), 2568 m v(BH), 1544 s v(C=N_{pz}), 1448 s, 1416 s, 1384 m, 1360 m, 1208 s v(Mo=N-C), 1180 sh, 1096 sh, 1060 s, 1036 s, 856 m, 816 m, 792 sh, 684 m, 640 m, 466 w, 321 m v(Mo-Cl). - ¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₅NO₂, 25°C): $\delta = 1.64\text{--}1.72$ (m, 4H, OCH₂CH₂ THF), 1.71/1.87 [s, 9H/s, 9H; C(CH₃)₃], 2.07/2.27/2.31/2.54/2.57/2.73 (6 × s, 6 × 3H; pz-CH₃), 3.60–3.68 (m, 4H, OCH₂CH₂ THF), 4.10–4.50 (br, 1H, NH*t*Bu), 5.69/5.91/6.20 (s, 1H/s, 1H/s, 1H; 4-H). - ¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₅NO₂, 25°C): chemisch inäquivalente Pyrazolyringle 1:1:1; $\delta = 11.85/12.40/12.49$ [5-CH₃], 15.04/17.68/17.74 [3-CH₃], 26.66 [OCH₂CH₂ THF], 29.45/30.26 [C(CH₃)₃], 67.65 [O-CH₂CH₂ THF], 73.05 [NH-C(CH₃)₃], 80.94 [=N-C(CH₃)₃], 108.50/108.60/108.29 [C-4], 146.12/146.73/148.42 [C-3], 153.00/153.02/154.57 [C-5]. - C₂₃H₄₁B₂ClF₄MoN₈ · C₄H₈O (730.75): ber. C 44.38, H 6.76, N 15.33; gef. C 44.55, H 6.90, N 15.47.

(*tert*-Butylamido) (*tert*-butylimido) chloro[tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)hydridoborato]wolfram(VI)-tetrafluoroborat (**14**): Eine Lösung von 420 mg (0.64 mmol) **12** in 10 ml THF/Et₂O (1:1) wird tropfenweise mit 102 mg (0.63 mmol) HBF₄ · Et₂O, gelöst in 5 ml Ether, versetzt. Die anfangs orangefarbene Lösung verfärbt sich gelb. Nach 20 min bei Raumtemp. wird das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit 10 ml Et₂O gewaschen und bei 40°C/10⁻³ mbar getrocknet. Ausb. 465 mg (89%), gelber Feststoff mit einem Äquivalent THF im Kristallgitter; Zers. >172°C. - IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3132 \text{ cm}^{-1}$ m v(NH), 2580 m v(BH), 1544 s v(C=N_{pz}), 1448 s, 1416 s, 1388 m, 1356 m, 1260 m, 1212 s v(W=N-C), 1182 sh, 1092 sh, 1068 sh, 1056 vs, 860 m, 820 s, 684 w, 641 m, 318 m v(W-Cl). - ¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₅NO₂, 25°C): $\delta = 1.69\text{--}1.77$ (m, 4H, OCH₂CH₂ THF), 1.67/1.78 [s, 9H/s, 9H; C(CH₃)₃], 2.13/2.24/2.29/2.57/2.66/2.71 (6 × s, 6 × 3H; pz-CH₃), 3.64–3.72 (m, 4H, OCH₂CH₂ THF), 4.00–4.45 (br, 1H, NH*t*Bu), 5.81/5.95/6.24 (s, 1H/s, 1H/s, 1H; 4-H). - ¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₅NO₂, 25°C): chemisch inäquivalente Pyrazolyringle 1:1:1; $\delta = 11.79/12.34/12.49$ [5-CH₃], 15.43/17.76/18.11 [3-CH₃], 25.65 [OCH₂CH₂ THF], 30.69/31.89 [C(CH₃)₃], 66.93 [NH-C(CH₃)₃], 67.69 [O-CH₂CH₂ THF], 74.74 [=N-C(CH₃)₃], ²J_{WC} = 25.8 Hz, 109.07/109.24/109.32 [C-4], 146.29/147.11/148.99 [C-3], 153.75/154.07/155.06 [C-5]. - C₂₃H₄₁B₂ClF₄MoN₈W · C₄H₈O (816.7): ber. C 39.61, H 6.03, N 13.69; gef. C 38.92, H 5.87, N 14.03.

Bis(*tert*-butylimido) chloro[tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)hydridoborato]rhenium(VII)-hexafluorophosphat (**15**): Die Lösung von 544 mg (1.16 mmol) [Re(N*t*Bu)₂Cl₃] in 25 ml THF wird bei -30°C mit 409 mg (1.22 mmol) KTp* versetzt. Innerhalb von 30 min wird die rotbraune Reaktionsmischung auf 20°C erwärmt und anschließend noch weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. vollständig entfernt, der Rückstand in 2 × 20 ml Diethylether unter Anwendung von Ultraschall digeriert und die Waschlösung verworfen. Der stahlgraue Feststoff wird mit 20 ml Aceton aufgenommen, in dem ca. 1 g NH₄PF₆ gelöst ist, und erneut eingedampft. Der Rückstand wird mit 20 ml Dichlormethan aufgenommen und mit derselben Menge Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Na₂CO₃ getrocknet und anschließend stark eingengt. Mit Diethylether läßt sich ein stahlgraues Kristallpulver ausfällen, das bei 50°C/10⁻³ mbar getrocknet wird. Ausb. 420 mg (45%), Schmp. 202°C (Zers.). - IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3145 \text{ cm}^{-1}$ w v(C-H_{pz}), 2567 m v(B-H), 1542 s v(C=N_{pz}), 1445 s, 1414 s, 1357 s, 1211 s v(Re=N-C), 1169 s, 1139 s, 1071 s, 1036 s, 830 vs, 789 s, 680 m, 643 m, 556 s, 488 w, 326 m v(Re-Cl). - ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 1.67$ [s, 18H, C(CH₃)₃], 2.38/2.41/2.49/2.52 (s, 6H/s, 3H/s, 3H/s, 6H; pz-CH₃), 5.90/6.30 (s, 2H/s, 1H; 4-H). - ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 25°C): chemisch inäquivalente Pyrazolyringle A und B wie 2:1; $\delta = 12.58$ (A)/13.44 (B) [5-CH₃], 16.98 (A)/18.22 (B) [3-CH₃], 29.14

[C(CH₃)₃], 81.28 [C(CH₃)₃], 108.89 (A)/109.97 (B) [C-4], 145.51 (A)/149.82 (B) [C-3], 153.70 (A)/153.79 (B) [C-5]. - C₂₃H₄₀BClF₆N₈Pre (806.1): ber. C 34.29, H 5.00, N 13.90; gef. C 34.68, H 5.09, N 14.34.

Kristallstrukturanalyse von **11**: C₂₃H₄₀BClMoN₈, *M* = 570.8 g mol⁻¹, orthorhombisch, Raumgruppe: *P*2₁2₁2₁, *a* = 16.335(3), *b* = 14.594(3), *c* = 11.854(3) Å; *V* = 2826(1) Å³; *Z* = 4; *F*(000) 1192; $\rho_{\text{ber.}} = 1.34 \text{ g cm}^{-3}$; Kristallgröße 0.35 × 0.25 × 0.19 mm; $\mu = 2.06 \text{ cm}^{-1}$. Intensitätsmessung: Enraf Nonius CAD4, Mo-K α -Strahlung; Graphit-Monochromator; 22°C; 2 $\Theta_{\text{max}} = 46^\circ$, 4590 Reflexe gemessen, 4590 unabhängig, 3420 als beobachtet klassifiziert [*I* > 3 σ (*I*)] ; semiempirische Absorptionskorrektur (χ -scan); keine Zerfallskorrektur; Strukturlösung und Verfeinerung: Patterson-Methode und Differenz-Fourier-Synthese (SHELX86^[45]); bei 356 Parametern nach „Full-matrix-least-squares“-Verfahren verfeinert (SHELX76^[45]); Reflex/Parameter-Verhältnis 9.6; Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; H-Atome wurden auf berechneten Positionen mit isotropen Auslenkungsparametern in die Verfeinerung mit einbezogen; *R* = 0.033, *R*_w = 0.032, *w* = 1/[$\sigma^2(F) + 0.0003F^2$], max. Shift/Error im letzten Verfeinerungszyklus 0.60; Restelektronendichte 0.11 eÅ⁻³[46]. Die graphische Darstellung erfolgt mit SCHAKAL^[47].

- [1] 12. Mitteilung: S. Schmidt, J. Sundermeyer, F. Möller, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [2] J. Sundermeyer, K. Weber, O. Nürnberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1631–1633.
- [3] J. Sundermeyer, K. Weber, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 751–753; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 731–733.
- [4] a) J. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1977–1979. - b) U. Radius, J. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2183–2186.
- [5] J. Sundermeyer, U. Radius, Ch. Burschka, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2379–2384.
- [6] S. Schmidt, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [7] Übersichtsarbeiten zu Cyclopentadienyl-Oxokomplexen: a) F. Bottomley, L. Sutin, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 339–369. - b) F. Bottomley, *Polyhedron* **1992**, *11*, 1707–1731. - c) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1269–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1297–1314.
- [8] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943–980.
- [9] a) M. D. Curtis, K.-B. Shiu, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1213–1218. - b) M. D. Curtis, K.-B. Shiu, W. M. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1550–1561. - c) M. D. Curtis, K.-B. Shiu, W. M. Butler, J. C. Huffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3335–3343.
- [10] a) S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 497–509. - b) S. Trofimenko, *Prog. Inorg. Chem.* **1986**, *34*, 115–210.
- [11] Beispiele zu [9]aneN₃-Oxokomplexen von V, Mo, W, Re: a) K. Wiegardt, M. Hahn, W. Swiridoff, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 94–99. - b) P. Chaudhuri, K. Wiegardt, Y.-H. Tsai, C. Krüger, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 427–432. - c) K. Wiegardt, M. Guttman, P. Chaudhuri, W. Gebert, M. Minelli, C. G. Young, J. H. Enemark, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3151–3155. - d) G. Backes-Dahmann, W. Herrmann, K. Wiegardt, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 485–491. - e) K. Wiegardt, C. Pomp, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1659–1661. - f) G. Böhm, K. Wiegardt, B. Nuber, J. Weiss, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 832–834; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 787–789. - g) P. Schreiber, K. Wiegardt, B. Nuber, J. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *587*, 174–192. - h) P. Knopp, K. Wiegardt, B. Nuber, J. Weiss, W. S. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 363–371. - i) U. Bossek, P. Knopp, C. Habenicht, K. Wiegardt, B. Nuber, J. Weiss, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 3165–3169. - j) W. A. Herrmann, P. W. Roesky, F. E. Kühn, W. Scherer, M. Kleine, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1768–1770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1714–1716.
- [12] a) D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, J. Newton, N. P. C. Walker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 188–190. - b) L. G. Hubert-Pfalzgraf, M. Tsunoda, *Polyhedron* **1983**, *2*, 203–210.
- [13] d⁰-Niob- und Tantalokomplexe mit der Baueinheit [Tp*(*)M]: a) L. G. Hubert-Pfalzgraf, J. G. Riess, *Inorg. Chim. Acta.* **1980**, *47*, 7–11. - b) D. L. Reger, C. A. Swift, L. Lebioda, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 349–354.

- [14] S. Homes, C. J. Carrano, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1231–1235.
- [15] Ein vergleichbarer Cp*-Tantal-Oxokomplex liegt IR- und massenspektroskopischen Befunden zufolge als Dimer $[\text{Cp}^*\text{Ta}_2(\mu\text{-O})_2\text{Cl}_4]$ vor: V. C. Gibson, T. P. Kee, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 656–657.
- [16] K. Niedenzu, P. M. Niedenzu, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3713–3716.
- [17] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen*, Bd. 2, *Nebengruppenelemente*, Thieme, Stuttgart, **1986**, S. 69.
- [18] J. Sundermeyer, J. Putterlik, H. Pritzkow, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 289–296.
- [19] a) S. A. Roberts, C. G. Young, C. A. Kipke, W. E. Cleland, K. Yamanouchi, M. D. Carducci, J. H. Enemark, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3650–3656. – b) A. A. Eagle, M. F. Mackay, C. G. Young, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1425–1428. – c) S. A. Roberts, C. G. Young, W. E. Cleland, R. B. Ortega, J. H. Enemark, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3044–3051. – d) S. Wolowiec, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1215–1221. – e) Z. Xiao, C. G. Young, J. H. Enemark, A. G. Wedd, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9194–9195.
- [20] a) A. A. Eagle, E. R. T. Tiekink, C. G. Young, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1746–1748. – b) A. A. Eagle, C. G. Young, E. R. T. Tiekink, *Organometallics* **1992**, *11*, 2934–2938.
- [21] a) J. E. Joachim, C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, R. Maier, M. L. Ziegler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1993**, *48*, 227–229. – b) Tp-Komplex: J. A. Thomas, A. Davison, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *190*, 231–235.
- [22] a) B. J. Coe, *Polyhedron* **1992**, *11*, 1085–1091. – b) Tp-Komplex: I. A. Degnan, W. A. Herrmann, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1347–1349.
- [23] R. Coogan, J. Putterlik, persönliche Mitteilung; spektroskopische und physikalische Daten von $[\text{Tp}^*\text{Nb}(\text{S})\text{Cl}_2]$: Schmp. 328°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3118 \text{ cm}^{-1}$ w $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{pz}})$, 2556 m $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1540 s $\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{pz}})$, 1448 s, 1412 s, 1384 s, 1352 s, 1200 s, 1072 s, 1040 m, 984 m, 936 w, 852 s $\nu(\text{Nb}=\text{S})$, 812 s, 792 s, 692 m, 648 s, 516 s, 493 m, 385 w, 335 m $\nu(\text{Nb}-\text{Cl})$. – $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 2.33 / 2.41 / 2.46 / 2.86$ (s, 3 H / s, 6 H / s, 3 H / s, 6 H; pz- CH_3), 5.72 / 5.97 (s, 1 H / s, 2 H; 4-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 12.39 / 12.81$ (5- CH_3), 14.92 / 18.46 (3- CH_3), 104.94 / 108.11 (C-4), 144.11 / 146.36 (C-3), 154.19 / 154.89 (C-5). – EIMS, m/z (%): 493 $[\text{M}^+]$ (1), 456 $[\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{H}]$ (100). – $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{BCl}_2\text{N}_6\text{NbS}$ (493.1): ber. 36.54, H 4.50, N 17.04; gef. C 36.81, H 4.66, N 16.89.
- [24] d^0 -Imidokomplexe mit der Baueinheit $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{NR})]$: a) L. L. Bloesch, K. Abboud, J. M. Boncella, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7066–7068. – b) L. L. Bloesch, A. S. Gamble, K. Abboud, J. M. Boncella, *Organometallics* **1992**, *11*, 2342–2344.
- [25] Niedervalente Nitrenkomplexe mit der Baueinheit $[\text{Tp}^*\text{W}(\text{NR})]$ wurden von Templeton et al. beschrieben. Sie zeichnen sich durch ein nucleophil angreifbares Stickstoffatom aus: a) L. Luan, M. Brookhart, J. L. Templeton, *Organometallics* **1992**, *11*, 1433–1435. – b) L. Luan, P. S. White, M. Brookhart, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8190–8192. – c) F. G. Feng, L. Luan, P. White, M. S. Brookhart, J. L. Templeton, C. G. Young, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2582–2584.
- [26] a) K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 451–464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 413–426. – b) W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, 1. Aufl., Wiley, New York, **1988**, S. 124f. – c) W. P. Griffith, A. J. Nielson, M. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 647–649.
- [27] a) F. Preuss, W. Towae, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1981**, *36*, 1130–1135. – b) W. Massa, S. Wocadlo, S. Lotz, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *587*, 79–88.
- [28] A. Danopoulos, W.-H. Leung, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2625–2634.
- [29] Heterolytische Betrachtungsweise: das „Closed Shell Anion“ RN^{2-} dient als 6-Elektronen-Ligand gegenüber einem d^0 -Metallzentrum. Homolytische Betrachtungsweise: Das „Nitren“ dient als 4-Elektronen-Ligand gegenüber dem Metallatom.
- [30] E. Kime-Hunt, K. Spartalian, M. DeRusha, C. M. Nunn, C. J. Carrano, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4392–4399.
- [31] Lit.^[26b], S. 180f.
- [32] a) J. Beck, J. Strähle, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1987**, *42*, 255–259. – b) C. G. Young, F. Janos, M. A. Bruck, P. A. Wexler, J. H. Enemark, *Aust. J. Chem.* **1990**, *43*, 1347–1355.
- [33] K. A. Jørgensen, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1521–1522.
- [34] J. Sundermeyer, U. Radius, H. Pritzkow, P. Mountford, Publikation in Vorbereitung.
- [35] U. Radius, J. Sundermeyer, unveröffentlichte Ergebnisse; U. Radius, J. Sundermeyer, H. Pritzkow, *Chem. Ber.*, Manuskript eingereicht; Darstellung vergleichbarer Verbindungen: R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldman, K. B. Yap, D. C. Yang, W. M. Davis, L. Park, M. DiMare, M. Schofield, J. Anhaus, E. Walborsky, E. Evitt, C. Krüger, P. Betz, *Organometallics* **1990**, *9*, 2262–2275.
- [36] H. W. Roesky, J. Sundermeyer, J. Schimkowiak, P. G. Jones, M. Noltemeyer, T. Schroeder, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1985**, *40*, 736–739.
- [37] W. Kaim, S. Ernst, S. Kohlmann, *Chem. Unserer Zeit* **1987**, *21*, 50–58.
- [38] W. A. Nugent, R. J. McKinney, R. V. Kasovski, F. A. Van-Catledge, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *65*, L91–L93.
- [39] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6288–6294.
- [40] V. C. Gibson, T. P. Kee, A. Shaw, *Polyhedron* **1988**, *7*, 579–580.
- [41] V. C. Gibson, T. P. Kee, A. Shaw, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2217–2219.
- [42] F. Fairbrother, A. H. Cowley, N. Scott, *J. Less-Com. Met.* **1959**, *1*, 206–216.
- [43] G. Schoettel, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1062–1063.
- [44] R. Toreki, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3367–3380.
- [45] G. M. Sheldrick, *SHELX-86*, Universität Göttingen, **1986**; *SHELX-76*, University of Cambridge, **1976**.
- [46] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58046, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [47] E. Keller, *SCHAKAL 88B*, Universität Freiburg **1990**.

[28/94]